

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii
Zakład Chemii Kwantowej

Praca doktorska

**Dokładne wyznaczanie własności
atomu helu i cząsteczki wodoru
z wykorzystaniem funkcji jawnie
skorelowanych**

Anna Spyszkiewicz

Promotor prof. UAM dr hab. Mariusz Puchalski,

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicz w Poznaniu

Poznań 2023

Chciałabym podziękować mojemu promotorowi
prof. UAM dr. hab. Mariuszowi Puchalskiemu
za opiekę w czasie studiów doktoranckich, dużo cierpliwości, życzliwości oraz wiele
bezcennych uwag i wskazówek, które pomogły mi przygotować tę rozprawę.

Dziękuję także wszystkim moim bliskim i rodzinie
za ich nieustanne wsparcie oraz wiarę we mnie.

Specjalne podziękowania należą się mojej mamie, która zawsze
wspiera mnie w realizacji marzeń.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektów:

Ultraprecyzyjne wyznaczanie stałej ekranowania dla helu-3,
PRELUDIUM 18, 2019/35/N/ST4/04445.

Nowe standardy precyzyjnych obliczeń dla przejść rotacyjno-wibracyjnych w
cząsteczce wodoru oraz lekkich jonach molekularnych,
SONATA BIS 9, 2019/34/E/ST4/00451.

Badania te były także objęte wsparciem projektu HighChem– interdyscyplinarne
i międzynarodowe studia doktoranckie z elementami wsparcia współpracy
międzysektorowej” realizowanym w ramach Programu Operacyjnego Wiedza,
Edukacja, Rozwój (nr projektu POWR.03.02.00-00-I020/17)

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska poświęcona jest wyznaczaniu dokładnych przewidywań teoretycznych własności atomowego helu i molekuly wodoru w ramach teorii NRQED oraz z wykorzystaniem funkcji jawnie skorelowanych. Wymagało to rozwinięcia metod obliczeniowych, zbudowania oprogramowania dedykowanego poszczególnym zagadnieniom, a następnie wykonania złożonych obliczeń numerycznych.

Obliczenia dotyczące molekuly wodoru zostały wykonane w podejściu w pełni nieadiabatycznym. Dla H_2 , HD oraz HT został wyznaczony wiodący rząd stałej ekranowania, który uwzględnia efekty skończonej masy jądra. Na podstawie otrzymanych wyników dla HD i HT oraz dostępnych pomiarów NMR zostały wyznaczone momenty magnetyczne deuteronu i trytonu. Jeśli przedstawiony w pracy wynik stałej ekranowania dla H_2 zostanie uzupełniony o poprawkę relatywistyczną, możliwe będzie ustalenie bezwzględnej skali przesunień chemicznych w spektroskopii NMR protonu. W przypadku helu-3 została wyznaczona stała ekranowania razem z poprawką QED. Dokładność wyniku pozwala na ustanowienie nowego standardu dla absolutnej magnetometrii.

W pracy zostały przedstawione wyniki dotyczące poziomów energii cząsteczki wodoru. Po uwzględnieniu poprawki QED do energii dysocjacji HD otrzymano wynik, który był rozbieżny z dostępnym wówczas eksperymentem o 3.2σ . Po 4 latach ukazała się publikacja przedstawiająca wynik nowego pomiaru, który potwierdził nasze przewidywania. Przedstawione wyniki nieadiabatycznej poprawki relatywistycznej dla cząsteczek H_2 oraz HD w stanach wzbudzonych rotacyjno-wibracyjnie $J = 1, 2$, $v = 0, 1, 2$, mają potencjał zostać wykorzystane do wyznaczenia energii przejść, wychodząc naprzeciw najdokładniejszym obecnie eksperymentom.

ABSTRACT

The doctoral dissertation concerns accurate theoretical predictions of atomic helium and hydrogen molecule properties. The calculations were performed with the use of explicitly correlated functions and the NRQED theory, that required development of computational methods, and dedicated software for each task.

The direct nonadiabatic approach was used in all calculations regarding the hydrogen molecule. The leading order of the shielding constant was determined for the H₂, HD and HT molecules. The obtained HD and HT shielding constant values were used for determination of deuteron and triton magnetic moment. Moreover, supplementing the H₂ shielding constant with a relativistic correction, may result in determination of the absolute scale of chemical shifts in the proton NMR spectroscopy. In case of the helium-3 shielding constant, the QED correction was determined. The accuracy of obtained value permits establishing a new standard for absolute magnetometry.

Moreover, the results of the hydrogen molecule energy levels were presented. Applying the determined QED correction to the HD dissociation energy led to acquiring results that diverged over 3σ from those obtained in experiment. Four years later, the result of a new experiment was published confirming our predictions. The presented results of the nonadiabatic relativistic correction for H₂ and HD molecules in rovibrational excited states $J = 1, 2$, $v = 0, 1, 2$ have the potential to be used for determination of the transition energies and thus verifying experimental data.

Spis treści

1	Wstęp	8
2	Teoria NRQED	17
2.1	Opis stałej ekranowania dla atomu helu	18
2.1.1	Wiodący rząd i poprawka relatywistyczna	20
2.1.2	Poprawka skończonej masy jąder	22
2.1.3	Wiodąca poprawka QED	23
2.2	Nieadiabatyczny opis cząsteczki wodoru	28
2.2.1	Poprawka relatywistyczna i QED	28
2.2.2	Techniki regularyzacyjne	30
2.2.3	Stała ekranowania	31
3	Nierelatywistyczna funkcja falowa	34
3.1	Konstrukcja funkcji falowej	34
3.1.1	Atom helu	34
3.1.2	Cząsteczka wodoru	36
3.2	Dokładne wyznaczanie funkcji falowych	44
3.2.1	Metoda Ritza	44
3.2.2	Metoda odwrotnej iteracji	46
3.2.3	Dekompozycja macierzy	47
3.2.4	Optymalizacja nieliniowych współczynników wariacyjnych	48
3.2.5	Optymalizacja funkcji falowej	49
3.2.6	Generowanie i redukcja elementów bazy	50
3.2.7	Optymalizacja stanów wzbudzonych rotacyjnie	52
3.2.8	Rozkład potęg wykładnika międzyjądrowego	52

4	Wyznaczanie wartości średnich operatorów	54
4.1	Poprawka QED do stałej ekranowania helu-3	54
4.2	Izotopologii cząsteczki wodoru	57
4.2.1	Energia nierelatywistyczna	57
4.2.2	Nieadiabatyczne efekty relatywistyczne	60
4.2.3	Stała ekranowania	65
5	Wyniki końcowe	69
5.1	Stała ekranowania helu-3	69
5.2	Izotopologii cząsteczki wodoru	72
5.2.1	Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna	72
5.2.2	Poprawka QED	75
5.2.3	Stała ekranowania	76
5.3	Podsumowanie	80
A	Rachunki operatorów	81
B	Energie nierelatywistyczne - funkcje z cuspem	90

Rozdział 1

Wstęp

Chemia kwantowa pozwala opisywać budowę atomów i cząsteczek, oddziaływania między nimi oraz procesy chemiczne zachodzące z ich udziałem. Jej szybki rozwój byłby niemożliwy bez połączenia wiedzy i umiejętności chemików, fizyków, matematyków oraz informatyków, co pokazuje, jak ważna jest synergia dyscyplin naukowych. Implementacja metod kwantowochemicznych dostarcza narzędzi, które umożliwiają dokładne ustalanie struktury złożonych związków chemicznych, czy określanie ich własności spektroskopowych. Współczesne metody chemii obliczeniowej, jak te oparte na teorii funkcjonałów gęstości czy wyznacznikach Slatera, znalazły zastosowanie nie tylko w badaniach podstawowych, ale również w przemyśle. Modelowanie enzymów, leków, polimerów, baterii, półprzewodników - to tylko niektóre obszary, w których chemia obliczeniowa jest coraz częściej czynnikiem umożliwiającym innowacje [1–4]. Jednakże, ze względu na ograniczenia wynikające ze stosowanych przybliżeń w metodach obliczeniowych, wyniki teoretyczne są otrzymywane przeważnie z dokładnością znacznie mniejszą od tej odpowiadającej precyzyjnym eksperymentom spektroskopowym. Mówimy tu o dokładności chemicznej odpowiadającej najczęściej wielkości $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [5].

Lekkie układy atomowe i molekularne omawiane w tej pracy są badane na zupełnie innym poziomie dokładności. Obecnie, dzięki rozwinięciu dla tego typu układów zaawansowanych metod teoretycznych opartych na nierelatywistycznej elektrodynamice kwantowej (NRQED), oraz metod obliczeniowych wykorzystujących bazy funkcji jawnie skorelowanych, możliwe jest otrzymywanie przewidywań teoretycznych na poziomie dokładności $\sim 1 \text{ MHz}$ ($9.5 \cdot 10^{-8} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [6].

Teoria NRQED została przedstawiona w 1968 przez Caswella oraz Lepage’a [7] i oparta jest na rozwinięciu poziomów energii układu w rachunku zaburzeń w stałej struktury subtelnej α . Inne jej sformułowanie oparte na konstrukcji efektywnego hamiltonianu podał Pachucki [8], które pozwala na wyznaczenie w kolejnych rzędach α poprawek relatywistycznych, radiacyjnych (QED) czy efektów struktury jądra atomowego. Co istotne, NRQED jest jedynym podejściem, które umożliwia uwzględnianie wymienionych wyżej efektów w sposób systematyczny.

W teorii NRQED energię całkowitą układu przedstawia się jako szereg rozwinięty w stałej struktury subtelnej α

$$E(\alpha) = E^{(2)} + E^{(4)} + E^{(5)} + E^{(6)} + E^{(7)} + \dots \quad (1.0.1)$$

gdzie $E^{(n)} \sim m\alpha^n$. Pierwszy element $E^{(2)}$ odpowiada energii nierelatywistycznej, kolejne dwa wiodącej poprawce relatywistycznej oraz QED; natomiast elementy $E^{(n)}$ dla $n \geq 6$ oznaczają efekty QED wyższych rzędów. Wyprowadzenie każdej kolejnej poprawki w równaniu (1.0.1) jest coraz trudniejszym zadaniem, które wymaga głębokiego zrozumienia subtelnych oddziaływań elektromagnetycznych obecnych w układzie. Otrzymywane przewidywania teoretyczne w ramach NRQED osiągają niejednokrotnie dokładność współczesnych eksperymentów wykorzystujących spektroskopię laserową [9, 10]. Co więcej, dają one impuls nie tylko do wykonania coraz bardziej precyzyjnych pomiarów, ale także istotnie przyczyniają się do rozwoju metod eksperymentalnych.

Historia badań energii dysocjacji cząsteczki wodoru sięga początku rozwoju mechaniki kwantowej. W 1926 roku Witmer przedstawił eksperyment, w którym wyznaczono wartość energii dysocjacji cząsteczki wodoru $D_0(\text{H}_2) = 35000(1300) \text{ cm}^{-1}$ [11], a rok później pojawiła się pierwsza praca teoretyczna autorstwa Heitlera i Londona dotycząca tego zagadnienia [12]. Z kolei, w 1933 James i Coolidge przedstawili wynik obliczeń teoretycznych $D_0(\text{H}_2) = 35970(160) \text{ cm}^{-1}$ [13]. Znaczące są także prace opublikowane w 1964 i 1968 roku przez Kołosa i Wolniewicza [14, 15], gdzie została przedstawiona wartość $D_0(\text{H}_2) = 36\,113.6(3) \text{ cm}^{-1}$ istotnie rozbieżna w porównaniu do wyniku spektroskopowego otrzymanego przez Herzberga [16]. Przeprowadzony w 1970 roku poprawiony eksperyment potwierdził przewidywania teoretyczne [17]. Od tamtych czasów nastąpił znaczny postęp zarówno w pomiarach spektroskopo-

wych, jak i obliczeniach teoretycznych. Obecnie energia dysocjacji cząsteczki wodoru znana jest z dokładnością do $25 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ i wynosi $36\,118.069\,632 \text{ cm}^{-1}$, a niepewność jest spowodowana przez szacowanie poprawki $m\alpha^7$, której kompletna postać nie jest znana [18].

Podobnie jak w przypadku cząsteczki H_2 , teoretyczne przewidywania energii dysocjacji oraz przejść rotacyjno-wibracyjnych dla różnych izotopomerów molekuly wodoru mogą być zestawiane z dostępnymi precyzyjnymi pomiarami spektroskopowymi. Przedstawione w tej pracy obliczenia zostały wykonane w podejściu w pełni nieadiabatycznym (ang. Direct Nonadiabatic Approach - DNA), którego istotą jest jednakowe traktowanie jąder i elektronów na poziomie hamiltonianu i numerycznej reprezentacji funkcji falowej. W tym podejściu obliczenia przeprowadzane dla cząsteczek heterojądrowych, np. HD i HT, różnią się od obliczeń wykonywanych dla układów homojądrowych ze względu na łamanie symetrii gerade-ungerade. Interesującym zagadnieniem było opracowanie efektywnej metody konstrukcji funkcji falowej, którą przedstawiono jako rozwinięcie w bazie funkcji o rozróżnionych symetriach - zarówno gerade, jak i ungerade. Obliczenia dotyczące cząsteczki wodoru zostały wykonane za pomocą jawnie skorelowanych funkcji Gaussa (z ang. ECG), które w podejściu DNA są postaci

$$\phi = r_{01}^n e^{-a_{01}r_{01}^2 - a_{02}r_{02}^2 - a_{03}r_{03}^2 - a_{12}r_{12}^2 - a_{13}r_{13}^2 - a_{23}r_{23}^2} \quad (1.0.2)$$

gdzie r_{ab} oznacza odległość między elementami a oraz b ; indeksy 0, 1 odpowiadają jądrom, a 2, 3 elektronom; n przyjmuje wartości naturalne parzyste. Rozwinięte i zaimplementowane nowe metody obliczeniowe umożliwiły otrzymanie precyzyjnych funkcji falowych, które następnie posłużyły do wyznaczenia wiodącej poprawki QED α^5 do energii stanu podstawowego. O ile przedstawione w naszych pracach [6, 19] obliczenia dla H_2 i D_2 były zgodne z eksperymentem, o tyle w przypadku HD różnica wynosiła 3.2σ . Otrzymany przez nas wynik teoretyczny energii dysocjacji cząsteczki HD wzbudził zainteresowanie ze względu na rozbieżność z pomiarem eksperymentalnym. Faktycznie, w sierpniu br. ukazała się publikacja [20] przedstawiająca wynik nowego eksperymentu, który potwierdził nasze przewidywania teoretyczne z 2019 roku [6].

Innym ciekawym zagadnieniem przedstawionym w rozprawie są dokładne ob-

liczenia dotyczące energii stanów wzbudzonych w podejściu DNA. Umożliwią one zestawienie teorii z wynikami pomiarów dla szeregu przejść rotacyjno-wibracyjnych mierzonych w ostatnich latach z dokładnością rzędu 1 MHz i wyższej. Otrzymywane wyniki nie zawsze są ze sobą zgodne, czego przykładem mogą być przejścia w cząsteczce HD przedstawione w ostatnim okresie w pracach [21, 22]. Systematyczna rozbieżność pomiędzy eksperymentem, a przewidywaniami teoretycznymi wyznaczanymi oprogramowaniem H2SPECTRE [23] jest prawdopodobnie konsekwencją nieuwzględnionych efektów nieadiabatycznych relatywistycznych i QED¹. Stanowiło to silną motywację do wykonania dokładnych obliczeń, nowymi, rozwiniętymi przez nas metodami, które pozwalają na uwzględnienie efektów nieadiabatycznych w podejściu DNA. W trakcie studiów doktoranckich jednym z moich zadań było wyznaczenie nieadiabatycznej poprawki relatywistycznej dla cząsteczek H₂ oraz HD w stanach o całkowitym momencie pędu $J = 1, 2$ oraz liczbie wibracyjnej $v = 0, 1, 2$. Otrzymane wartości, po uzupełnieniu teorii o nieadiabatyczne efekty QED, mają potencjał zostać wykorzystane do wyznaczenia energii przejść, a tym samym zwerifikowania danych eksperymentalnych.

Kolejnym zagadnieniem, w którym teoria NRQED znajduje zastosowanie jest wyznaczanie stałych ekranowania jąder w lekkich atomach i cząsteczkach. Wymagało to rozwinięcia metod teoretycznych dla układów znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym, odpowiadającym warunkom spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Technika NMR, dzięki swojej nieinwazyjności, znalazła szerokie zastosowanie nie tylko w nauce, ale również w medycynie, farmacji, a nawet kontroli jakości produktów spożywczych. Z punktu widzenia badań podstawowych, spektroskopia NMR jest wykorzystywana do badania struktury związków chemicznych, ich czystości, ale również wyznaczania momentów magnetycznych jąder. Analiza NMR oparta jest głównie na pomiarach przesunięcia chemicznego δ_i , opisanego w 1950 roku przez Proctora i Dickinsona [25, 26], które definiuje się jako różnicę częstości rezonansowych obserwowanych dla badanej próbki ν_i oraz wzorca odniesienia

¹Program H2SPECTRE jest w dużej mierze oparty na wynikach otrzymanych w nieadiabatycznym podejściu perturbacyjnym NAPT [24]

ν_{ref} w tym samym zewnętrznym polu magnetycznym [27, 28]

$$\delta_i[\text{ppm}] = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{ref} - \sigma_i}{1 - \sigma_{ref}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{ref} - \sigma_i) \cdot 10^6. \quad (1.0.3)$$

Powyższe przybliżenie jest odpowiednie dla lekkich jąder, dla których stała ekranowania σ jest bardzo mała ($\sigma < 10^{-3}$). Jako wzorzec w eksperymencie NMR wykorzystywane są substancje, które są nie tylko niereaktywne, ale również nie absorbują promieniowania elektromagnetycznego w zakresie, w którym pochłaniają je badane układy. Znajomość stałych ekranowania pozwala wyznaczyć stosunek częstotliwości rezonansowych ν_X i ν_Y dla dwóch różnych jąder X i Y znajdujących się w tym samym, zewnętrznym polu magnetycznym. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie momentu magnetycznego jądra μ_Y zgodnie ze wzorem

$$\frac{1 - \sigma_X}{1 - \sigma_Y} = \frac{\nu_X}{\nu_Y} \cdot \frac{|\mu_Y|}{|\mu_X|} \cdot \frac{I_X}{I_Y} \quad (1.0.4)$$

o ile znane są wartości μ_X oraz stałych ekranowania σ_X i σ_Y obu jąder, gdzie I_X i I_Y oznaczają spin jąder. Odwrotnie, powyższe równanie może zostać zastosowane do wyznaczenia stałych ekranowania, o ile znany jest moment magnetyczny danego jądra. Niemniej jednak, zawsze potrzebny jest wspomniany wcześniej wzorzec. W celu ujednolicenia spektroskopii NMR, w 2001 roku Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) zarekomendowała własności magnetyczne jądra helu-3 jako wzorzec absolutny w spektroskopii NMR. Z tego względu, eksperymenty mające na celu wyznaczenie własności magnetycznych jąder ^1H , $^6,^7\text{Li}$, ^{13}C , ^{31}P , $^{35,37}\text{Cl}$ [29–32] wykorzystują σ_{He} jako wzorzec. Co więcej, w literaturze można znaleźć badania, które pokazują, że możliwe jest wyznaczenie stałej ekranowania dla jądra z pomiaru NMR w momencie, gdy wielkość ta jest znana z odpowiednią dokładnością dla wzorca [33]. Takie podejście pozwala na połączenie metod NMR opartych na różnych jądrach atomowych i stworzenie jednej, absolutnej skali opartej na wzorcowym atomie helu-3. Jednakże, poziom dokładności odpowiednich eksperymentów wymaga uwzględnienia w obliczeniach efektów QED do stałej przesłaniania.

Poprzednie obliczenia dotyczące stałej ekranowania ^3He , które zostały przedstawione przez Rudzińskiego i współpracowników [34], okazały się nie być tak dokładne jak wówczas sądzono. W 2012 roku Yerokhin wraz ze współpracownikami pokazał na

przykładzie atomu wodoru, że rzeczywista wartość poprawki QED do stałej ekranowania może być dużo mniejsza ze względu na anomalnie duże kasowanie się wkładów logarytmicznych i stałych [35]. W przypadku atomu helu w pracy [34], wartość tej poprawki była estymowana na podstawie wyników uzyskanych dla układów wodoropodobnych. Takie podejście sprawdza się bardzo dobrze w przypadku wyznaczania energii układu, jednakże przy własnościach, takich jak wspomniana stała ekranowania, okazuje się być niepoprawne. Z tego względu konieczne było wyznaczenie poprawki QED w oparciu o jej kompletną formułę, wyprowadzoną w ramach NRQED. Złożone obliczenia zostały wykonane przy użyciu bazy z jawnie skorelowanymi funkcjami Slatera

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha_i r_1 - \beta_i r_2 - \gamma_i r_{12}}, \quad (1.0.5)$$

gdzie r_1 oraz r_2 oznaczają odległość od jądra helu do poszczególnych elektronów, a r_{12} odległość międzyelektronową. Co więcej, rozwinęliśmy metodę optymalizacji globalnej współczynników nieliniowych α_i , β_i , γ_i w funkcjach Slatera. Ten rodzaj optymalizacji nie był wcześniej wykorzystywany dla tego typu funkcji.

Wyznaczanie stałej ekranowania dla cząsteczki wodoru jak i jej izotopologów było przedstawiane przez różnych autorów [36–40], jednak były to próby uwzględniające jedynie wiodące efekty oparte na przybliżeniu Borna-Oppenheimera. W literaturze brakuje wyników dla stałych ekranowania z uwzględnieniem efektów nieadiabatycznych, a podawane oszacowania ich dokładności często oparte są na niepewności numerycznej, co w ogólności jest niepoprawnym podejściem. Dokładne wyznaczenie stałej ekranowania dla cząsteczki wodoru pozwoliłoby zwiększyć dokładność wyznaczanego eksperymentalnie momentu magnetycznego helu-3 [41]. To z kolei, umożliwiłoby przeniesienie otrzymanej dokładności na inne jądra z wykorzystaniem pomiarów NMR. W przypadku cząsteczek HD i HT poza absolutnymi wartościami stałej ekranowania, istotna jest również różnica między nimi. To w oparciu o nią możliwe było bardzo dokładne wyznaczenie momentu magnetycznego deuteronu (μ_d) i trytonu (μ_t) [36, 42].

Przeprowadzenie obliczeń dotyczących stałych ekranowania w podejściu w pełni nieadiabatycznym wiązało się z rozwinięciem i implementacją nowych metod obliczeniowych. O ile w przypadku HD i HT jedynie optymalizacja stanów pośrednich przy wyznaczaniu wartości oczekiwanych operatorów drugiego rzędu wymagała wy-

korzystania funkcji bazowych o symetrii $J = 1$, o tyle dla cząsteczki H_2 sprawę komplikuje fakt, że w eksperymencie NMR nie jest widoczny sygnał izomeru spinowego para ($p\text{-H}_2$). Z tego względu, obliczenia zostały przeprowadzone dla stanu $J = 1$. Wymagało to uwzględnienia w obliczeniach stanów pośrednich operatorów drugiego rzędu elementów o symetrii $J = 0, 2$ o nienaturalnej parzystości, oraz $J = 1$.

Większość naszych wyników przedstawionych w rozprawie zostało opublikowanych

1. M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkievicz, K. Pachucki: *Dissociation energy of molecular hydrogen isotopologues*, Phys. Rev. A **100**, 020503(R) (2019).
2. D. Wehrli, A. Spyszkievicz-Kaczmarek, M. Puchalski, K. Pachucki: *QED Effect on the Nuclear Magnetic Shielding of ^3He* , Phys. Rev. Lett. **127**, 263001 (2021).
3. M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkievicz, K. Pachucki: *Nuclear magnetic shielding in HD and HT* Phys. Rev. A **105**, 042802 (2022).

Kolejna praca, w której zostaną opisane rozwinięte przez nas metody dla podejścia w pełni nieadiabatycznego jest w przygotowaniu.

Struktura pracy

Pierwszy rozdział to niniejszy wstęp do rozprawy. W rozdziale drugim zostały przedstawione podstawy teoretyczne oparte na teorii NRQED dotyczące zagadnień badawczych, których dotyczy ta praca. Powstał on w oparciu o publikacje dotyczące atomów i cząsteczek znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym. Przedstawione zostały formuły wyrażające wiodący wkład do stałej ekranowania, oraz poprawki relatywistyczną, QED i skończonej masy jądra. Omówiona została wykonana przeze mnie regularyzacja części operatorów obecnych w hamiltonianie Breit-Pauliego.

Trzeci rozdział zawiera zagadnienia dotyczące konstrukcji jak i optymalizacji funkcji falowej dla atomu helu i cząsteczki wodoru. Omówione zostały funkcje reprezentujące stany wzbudzone rotacyjnie. W przypadku molekuly wodoru, pokazano

formuły oraz rekurencje dla całek umożliwiające wyznaczenie elementów macierzy. Przedstawiono w nim rozwiązania pozwalające na efektywną optymalizację współczynników liniowych oraz nieliniowych, metody wykorzystywane do dekompozycji macierzy otrzymywanych w trakcie rozwiązywania równania własnego, ale także opracowane i zaimplementowane przez nas rozwiązania umożliwiające usuwanie oraz generowanie elementów bazy funkcji falowej. Efektywne modyfikowanie wielkości bazy, a tym samym polepszanie jakości obecnych w niej elementów, jest kluczowe dla precyzyjnych obliczeń, zarówno dla modelowania stanu podstawowego jak i stanów wzbudzonych. Omówiony został wpływ współczynników kątowych oraz parzystości elementu bazy na optymalizowaną wartość.

W rozdziale czwartym przedstawione są wyniki obliczeń wartości średnich wykorzystanych w pracy operatorów. Dla każdego z badanych układów przedstawione są wyniki energii nierelatywistycznej. W przypadku atomu helu zostały pokazane wkłady poszczególnych składowych poprawki QED do stałej ekranowania. Dla cząsteczki wodoru oprócz wartości średnich operatorów tworzących wiodący rząd stałej ekranowania, przedstawione są wyniki operatorów relatywistycznych. Podane są sposoby obliczania wartości średnich operatorów wyższych rzędów.

Rozdział piąty zawiera końcowe wyniki, które zostały zestawione z poprzednimi, obecnymi w literaturze. Omówione są potencjalne zastosowania otrzymanych wyników - stałych ekranowania dla ^3He , HD, HT oraz H_2 , nieadiabatycznych poprawek relatywistycznych dla stanów wzbudzonych rowibracyjnie (H_2 i HD) oraz nieadiabatycznej poprawki QED dla HD i HT w stanie podstawowym.

Praca zawiera dwa dodatki. Pierwszy z nich przedstawia rozwinięcia formuł dotyczących stałych ekranowania dla jądra helu i cząsteczki wodoru oraz regularyzację osobliwych operatorów obecnych w hamiltonianie Breita-Pauliego. Dodatek B zawiera tabele przedstawiające energie nierelatywistyczne dla molekuly wodoru otrzymane przy użyciu funkcji falowych spełniających warunek ostrza elektronowego.

System jednostek

Wyrażenia umieszczone w niniejszej pracy zostały przedstawione w systemie jednostek naturalnych. Pozwala on na uproszczenie wyrażań dzięki stosowaniu następu-

jących przyrównań:

$$c = \hbar = \varepsilon_0 = 1. \quad (1.0.6)$$

Jednakże, formuły końcowe, które zostały wykorzystane do obliczeń numerycznych są dodatkowo uproszczone - przedstawione są w jednostkach atomowych. Wykorzystywaną w pracy jednostką energii jest Hartree, chyba że podano inaczej. Wartości stałych wykorzystywanych w pracy pochodziły z aktualnych danych w bazie NIST [43].

Rozdział 2

Teoria NRQED

W tej części pracy zostały przedstawione formuły, które wykorzystałam do wyznaczenia badanych przeze mnie własności atomowego helu i molekularnego wodoru. W przypadku atomu helu są to wyrażenia opisujące stałą ekranowania jądra atomowego z uwzględnieniem poprawki relatywistycznej, QED oraz skończonej masy jądra. Natomiast, w izotopologach cząsteczki wodoru interesowała mnie zarówno stała ekranowania, jak i poziomy energii stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych rotacyjno-wibracyjnie.

Dla lekkich atomów i molekuł poziomy energii mogą być wyznaczane w perturbacyjnym podejściu opartym na rozwinięciu w stałej struktury subtelnej α [7]

$$E(\alpha) = \sum_{n=2} E^{(n)}, \quad (2.0.1)$$

gdzie wkład $E^{(n)}$ jest rzędu $m\alpha^n$. Każdy współczynnik $E^{(n)}$ może być wyrażony poprzez wartości średnie pewnego efektywnego hamiltonianu wyprowadzonego w ramach nierelatywistycznej elektrodynamiki kwantowej (NRQED) [8]. Wiodące efekty relatywistyczne $m\alpha^4$ są przedstawiane w literaturze w postaci hamiltonianu Breit-Pauliego. Także wiodące efekty QED $m\alpha^5$ z logarytmem Bethego i członem Araki-Suchera na poziomie operatorowym znane są już od dłuższego czasu [44, 45]. W przypadku poprawki $m\alpha^6$, pełna postać operatorowa jest znana dla układów atomowych. Jednak ze względu na bardzo złożone obliczenia numeryczne wyznaczono jej wartość jedynie dla atomu helu [46–48], a ostatnio rozszerzono takie obliczenia także na cząsteczkę wodoru wyznaczając poprawkę do potencjału

Borna-Oppenheimera [49]. W kolejnym rzędzie $m\alpha^7$ ostatnio zostały wyprowadzone poprawki dla stanów trypletowych w atomie helu, jednak istniejące niewyjaśnione znaczne rozbieżności w porównaniu z wynikami spektroskopowymi wymagają dodatkowych weryfikacji wyprowadzeń [50, 51].

2.1 Opis stałej ekranowania dla atomu helu

Możliwym punktem wyjścia do otrzymania rozwinięcia (2.0.1) w ramach NRQED jest wykorzystanie wyrażeń z przekształcenia hamiltonianu Diraca za pomocą transformacji Foldy-Wouthausena. Kiedy rozważane są własności magnetyczne badanego układu, np. stała ekranowania jądra atomowego, musimy uwzględnić w opisie także wpływ zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E}$ i magnetycznego $\vec{B}$, które można przedstawić za pomocą czterowektora potencjału skalarnego i wektorowego $(A^0, \vec{A})$ [8]

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \quad \vec{E} = -\nabla A^0 - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (2.1.1)$$

Hamiltonian Diraca dla elektronu oddziałującego z zewnętrznym polem elektromagnetycznym jest wtedy postaci

$$H = \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + \beta m + eA^0, \quad (2.1.2)$$

gdzie $\vec{\pi} = \vec{p} - e\vec{A}$, a m to masa elektronu. Macierze $\vec{\alpha}$ oraz β występujące w powyższym równaniu są postaci [52]

$$\alpha^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbf{1}_2 \end{pmatrix}, \quad (2.1.3)$$

gdzie σ^i jest macierzą Pauliego. Efekty związane z anomalnym momentem magnetycznym κ są uwzględniane poprzez rozszerzenie wzoru (2.1.2) o człon Pauliego [53]. Hamiltonian przyjmuje wtedy postać [8]

$$H = \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + \beta m + eA^0 + \frac{e\kappa}{2m}(i\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{E} - \beta\vec{\Sigma} \cdot \vec{B}), \quad (2.1.4)$$

gdzie $\kappa = \alpha/(2\pi)$. Obecne w równaniu Diraca operatory wymagają użycia relatywistycznych funkcji falowych, które są postaci bispinorów. Wykorzystanie transformacji Foldy-Wouthuysena, która zdefiniowana jest w następujący sposób [8]

$$\begin{aligned} H_{FW} &= e^{iS}(H - i\partial_t)e^{-iS} \\ &= H + i[S, H] - \frac{1}{2}[S, [S, H]] - \frac{i}{6}[S, [S, [S, H]]] \\ &\quad + \frac{1}{24}[S, [S, [S, [S, H]]]] - \dot{S} - \frac{i}{2}[S, \dot{S}] + \dots, \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

pozwała otrzymać równanie (2.1.4) w rozwinięciu nierelatywistycznym. Tego typu przekształcenie pozwala uporządkować i określić wielkość poszczególnych wyrazów ze względu na ich rząd w stałej struktury subtelnej α , umożliwiając systematyczne zwiększanie dokładności opisu atomów i cząsteczek w teorii NRQED. Obecny w równaniu (2.1.5) operator S dobierany jest w taki sposób, aby górne i dolne składowe diracowskiej funkcji falowej nie były ze sobą sprzężone. Dla omawianego problemu, hermitowski operator S przyjmuje postać [54]

$$\begin{aligned} S = & -\frac{i}{2m} \left[\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} - \frac{\beta}{3m^2} (\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi})^3 + \frac{1}{2m} [\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi}, eA^0 - i\partial_t] \right. \\ & \left. + \frac{e\kappa}{2m} i\vec{\alpha} \cdot \vec{E} - \frac{e\kappa}{4m^2} [\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi}, \beta \vec{\Sigma} \cdot \vec{B}] \right]. \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Rozwijając prawą stronę równania (2.1.5) otrzymujemy [54]

$$\begin{aligned} H_{FW} = & \frac{\vec{\pi}^2}{2m} - \frac{\vec{\pi}^4}{8m^3} + eA^0 - \frac{e}{2m}(1 + \kappa)\vec{\sigma} \cdot \vec{B} + \frac{e}{8m^3}\{\vec{\pi}^2, \vec{\sigma} \cdot \vec{B}\} - \frac{e^2}{8m^3}\vec{B}^2 \\ & - \frac{e}{8m^2}(1 + 2\kappa)(\nabla \cdot \vec{E} + \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{\pi} - \vec{\pi} \times \vec{E})) \\ & + \frac{e\kappa}{8m^3}(\{\vec{\pi} \cdot \vec{B}, \vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}\} + (\nabla \times \vec{B}) \cdot \vec{\pi}). \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Hamiltonian Foldy-Wouthuysena w sposób kompletny wyraża oddziaływania pojedynczej cząstki z polem elektromagnetycznym i staje się punktem wyjścia do opisu układów z wieloma elektronami, co wymaga dodatkowo uwzględnienia oddziaływań między elektronami oraz wieloelektronowej funkcji falowej.

2.1.1 Wiodący rząd i poprawka relatywistyczna

Chcąc skonstruować hamiltonian dla dwuelektronowego układu atomowego, jakim jest atom helu, należy zsumować hamiltoniany H_{FW} dla obydwu elektronów, jak również rozszerzyć równanie o człony związane z korelacją elektronową. Są to między innymi składowe wynikające z nierelatywistycznych oddziaływań kulombowskich oraz poprawki relatywistycznej do oddziaływań elektron-elektron wyznaczonej z amplitudy wymiany jednofotonowej. [8] Otrzymany w ten sposób uogólniony hamiltonian Breit-Pauliego (H_{BP}) dla atomu helu w zewnętrznym polu magnetycznym $\vec{B}$ jest postaci [8, 54]

$$H_{BP} = \sum_{a=1}^2 H_a + H_{12}, \quad (2.1.8)$$

$$H_a = \frac{\vec{\pi}_a^2}{2m} - \frac{\vec{\pi}_a^4}{8m^3} - \frac{Z\alpha}{r_a} - \frac{e(1+\kappa)}{2m} \vec{\sigma}_a \cdot \vec{B}_a + \frac{e}{8m^3} \{ \vec{\pi}_a^2, \vec{\sigma}_a \cdot \vec{B}_a \} \quad (2.1.9)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{4m^3} + \alpha_M \right) \vec{B}_a^2 + \frac{e\kappa}{8m^3} \{ \vec{\pi}_a \cdot \vec{B}_a, \vec{\sigma}_a \cdot \vec{\pi}_a \} + \frac{Z\alpha(1+2\kappa)}{4m^2} \vec{\sigma}_a \cdot \frac{\vec{r}_a \times \vec{\pi}_a}{r_a^3} \\ & + \frac{e}{6m} \left(r_E^2 + r_{vp}^2 - \frac{3\kappa}{4m^2} \right) (\nabla_a \times \vec{B}_a) \cdot \vec{\pi}_a + \frac{2\pi Z\alpha}{3} \left(\frac{3}{4m^2} + r_E^2 + r_{vp}^2 \right) \delta(\vec{r}_a), \\ H_{12} = & \frac{\alpha}{r_{12}} - \frac{4\pi\alpha}{3} \left(\frac{3}{4m^2} + r_E^2 + \frac{1}{2} r_{vp}^2 + \frac{(1+\kappa)^2}{2m^2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \right) \delta(\vec{r}_{12}) + \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

$$\begin{aligned} & + \frac{\alpha}{4m^2 r_{12}^3} \left[2(1+\kappa) (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{r}_{12} \times \vec{\pi}_2 - \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{r}_{12} \times \vec{\pi}_1) + (1+2\kappa) (\vec{\sigma}_2 \cdot \vec{r}_{12} \times \vec{\pi}_2 \right. \\ & \left. - \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{r}_{12} \times \vec{\pi}_1) \right] - \frac{\alpha}{2m^2} \pi_1^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{12}} + \frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^3} \right) \pi_2^j - \frac{3\alpha(1+\kappa)^2}{4m^2} \frac{\sigma_1^i \sigma_2^j}{r_{12}^3} \left(\frac{r_{12}^i r_{12}^j}{r_{12}^2} - \frac{\delta^{ij}}{3} \right) \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

gdzie $r_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, oraz

$$r_E^2 = \frac{2\alpha}{\pi m^2} \left(\ln \frac{m}{2\epsilon} + \frac{5}{6} \right), \quad (2.1.12)$$

$$r_{vp}^2 = -\frac{2\alpha}{5\pi m^2}, \quad (2.1.13)$$

$$\alpha_M = \frac{4\alpha}{3\pi m^3} \left(-\ln \frac{m}{2\epsilon} + \frac{13}{24} \right). \quad (2.1.14)$$

Parametry r_E i α_M wyrażają odpowiednio promień ładunkowy i polaryzowalność magnetyczną elektronu. Wyrażenie r_E^2 jest wyprowadzane ze znanej poprawki ra-

diacyjnej do pola elektromagnetycznego [52], r_{vp}^2 jest związane z poprawkami wynikającymi z polaryzacji próżni. Wzór na α_M został po raz pierwszy opublikowany przez Yerokhina [35]. W sytuacji, gdy $r_E^2 = r_{vp}^2 = \alpha_M = \kappa = 0$, tzn. gdy pomijamy wkłady QED, H_{BP} przyjmuje postać standardowego hamiltonianu Breita-Pauliego, który można znaleźć w [55].

W przypadku helu-3 stała ekranowania σ jest wypadkową dwóch zjawisk - potencjału $\vec{A}_B$ wytworzonego przez zewnętrzne jednorodne pole magnetyczne $\vec{B}$, oraz potencjału $\vec{A}_I$ momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ jądra.

$$\vec{A}_E = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \quad \text{ i } \quad \vec{A}_I = \frac{1}{4\pi} \vec{\mu} \times \frac{\vec{r}}{r^3}. \quad (2.1.15)$$

Analogicznie do prac Ramsey'a [56, 57], w których została rozwinięta teoria ekranowania magnetycznego w wiodącym rzędzie, w H_{BP} można wyróżnić następujące składowe

$$H_{BP} = H_0 + \delta H_{\vec{A}_E=\vec{A}_I=0} + \delta H_{\vec{A}_I,\vec{A}_E=0} + \delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I=0} + \delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I} + O(\vec{A}_{I,E}^2), \quad (2.1.16)$$

gdzie δH jest zaburzeniem nierelatywistycznego hamiltonianu H_0 , człon $\delta H_{\vec{A}_E=\vec{A}_I=0}$ jest niezależny od pola magnetycznego, element $\delta H_{\vec{A}_I,\vec{A}_E=0}$ jest liniowo zależny od pola $\vec{A}_I$, $\delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I=0}$ od $\vec{A}_E$, natomiast $\delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I}$ zależy liniowo od obu tych pól. Ze względu na to, że stała ekranowania jest wyrażana jedynie przez elementy sprzężone zarówno z polem zewnętrznym jak i momentem magnetycznym jądra, interesują nas elementy proporcjonalne do iloczynu $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$$\begin{aligned} \delta E = & \langle \delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I} \rangle + 2 \left\langle \delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \delta H_{\vec{A}_E=\vec{A}_I=0} \right\rangle \\ & + 2 \left\langle \delta H_{\vec{A}_I,\vec{A}_E=0} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \delta H_{\vec{A}_E,\vec{A}_I=0} \right\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

gdzie $1/(E_0 - H_0)'$ oznacza rezolwentę. We wzorze (2.1.17) zostały już pominięte elementy, które nie dają wkładu do stałej ekranowania. Co więcej, ze względu na symetrię stanu podstawowego, zaburzenia typu $-\frac{e}{2m} \sum_a (\vec{L}_a + 2\vec{s}) \cdot \vec{B}$ nie dają wkładu do końcowego wyniku, co znacznie upraszcza końcowe wyrażenie.

Uwzględniając powyższe, wiodący wkład do stałej ekranowania σ jest postaci

$$\sigma^{(2)} = \frac{1}{3} \left\langle \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right\rangle, \quad (2.1.18)$$

natomiast poprawka relatywistyczna jest dana wzorem

$$\sigma^{(4)} = \sigma_1^{(4)} + \sigma_{2A}^{(4)} + \sigma_{2B}^{(4)} + \sigma_{2C}^{(4)} + \sigma_3^{(4)} \quad (2.1.19)$$

$$\sigma_1^{(4)} = \frac{2}{3} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E-H)'} \left[\sum_a \left(\frac{\pi Z}{2} \delta(\vec{r}_a) - \frac{p_a^4}{8} \right) + \pi \delta(\vec{r}) - \frac{1}{2} p_1^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{12}} + \frac{r_1^i r_2^j}{r_{12}^2} \right) p_2^j \right] \right\rangle \quad (2.1.20)$$

$$\sigma_{2A}^{(4)} = -\frac{2}{9} \left\langle \pi \left[\delta(\vec{r}_1) - \delta(\vec{r}_2) \right] \frac{1}{(E-H)} \left[3p_1^2 - 3p_2^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{\vec{r}_{12} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{r_{12}^3} \right] \right\rangle \quad (2.1.21)$$

$$\sigma_{2B}^{(4)} = -\frac{1}{6} \left\langle \left(\frac{\vec{r}_1 \times \vec{p}_1}{r_1^3} + \frac{\vec{r}_2 \times \vec{p}_2}{r_2^3} \right) \frac{1}{(E-H)} \left[\vec{r}_1 \times \vec{p}_1 p_1^2 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_2 p_2^2 + \frac{1}{r_{12}} \vec{r}_1 \times \vec{p}_2 + \frac{1}{r_{12}} \vec{r}_2 \times \vec{p}_1 - \vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^3} \cdot (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \right] \right\rangle \quad (2.1.22)$$

$$\sigma_{2C}^{(4)} = -\frac{1}{8} \left\langle \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \frac{1}{(E-H)} \left(Z \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - Z \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} + \frac{r_{12}^i}{r_{12}^3} (r_1^j + r_2^j) \right)^{(2)} \right\rangle \quad (2.1.23)$$

$$\sigma_3^{(4)} = \frac{1}{12} \left\langle \left(\frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right) \left(\frac{\vec{r}_{12} \cdot \vec{r}_1 \vec{r}_{12} \cdot \vec{r}_2}{r_{12}^3} - 3 \frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{r_{12}} \right) \right\rangle - \frac{1}{6} \sum_a \left\langle \frac{1}{r_a} p_a^2 + \frac{(\vec{r}_a \times \vec{p}_a)^2}{r_a^3} + 4\pi \delta(\vec{r}_a) \right\rangle \quad (2.1.24)$$

gdzie $(p^i q^i)^{(2)} = p^i q^j / 2 + p^j q^i / 2 - \delta^{ij} \vec{p} \cdot \vec{q} / 3$ [34]. Ze względu na to, że powyższa poprawka została wyprowadzona przy założeniu nieskończenie ciężkiego jądra, należy uwzględnić również poprawkę skończonej masy jąder $\sigma^{(2,1)}$.

2.1.2 Poprawka skończonej masy jąder

Kompletna poprawka $\sigma^{(2,1)}$ została wyprowadzona przez Pachuckiego [8, 34] i jest dana wzorem

$$\sigma^{(2,1)} = \frac{\alpha}{3m} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \frac{\vec{p}_N^2}{m_N} \right\rangle + \frac{1}{3m} \frac{(1 - g_N)}{Z g_N} \left\langle \frac{\vec{p}_N^2}{m_N} \right\rangle$$

$$+ \frac{\alpha}{3m} \left\langle \left(\vec{r}_1 \times \vec{p}_2 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_1 \right) \frac{1}{E_0 - H_0} \sum_a \frac{\vec{r}_a}{r_a^3} \times \frac{\vec{p}_a}{m_N} \right\rangle, \quad (2.1.25)$$

gdzie $\vec{p}_N = -\vec{p}_1 - \vec{p}_2$ jest pędem, a g_N g-czynnikiem jądra, zdefiniowanym jako

$$g_N = \frac{m_N}{Z m_p} \frac{\mu}{\mu_N} \frac{1}{I}. \quad (2.1.26)$$

m_p oznacza masę protonu, μ_N magneton jądrowy, a μ i I są momentem magnetycznym i spinem jądra.

2.1.3 Wiodąca poprawka QED

Ogólna postać operatorów wchodzących w skład poprawki QED $\sigma^{(5)}$ do stałej ekranowania wyprowadził w ramach swojej pracy dyplomowej Dominik Wehrli [54]. Otrzymane przez niego wyrażenia stanowiły punkt wyjścia do opracowania metody obliczeniowej, rozwinięcia oprogramowania oraz wykonania złożonych obliczeń numerycznych. Poprawkę σ^5 można przedstawić za pomocą sumy

$$\sigma^{(5)} = \sigma_{B0} + \sigma_H + \sigma_L. \quad (2.1.27)$$

Wkłady ukryte pod symbolem σ_{B0} pochodzą od przesunięcia Lamba $E^{(5)}$ wyznaczonego przy użyciu funkcji falowej, która uwzględnienia efekty od wiodącego rzędu $\sigma^{(2)}$. Wartość σ_{B0} jest wyznaczana za pomocą wyrażenia

$$\begin{aligned} \sigma_{B0} = \frac{2\alpha^3}{3m^3} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \left\{ \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) \delta(\vec{r})_{12} \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{5}{6} - \frac{1}{5} + \ln(\alpha^{-2}) \right) \frac{4Z}{3} [\delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2)] - \frac{7\alpha^3 m^3}{6\pi} P \left(\frac{1}{(m\alpha r_{12})^3} \right) \right\} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.1.28)$$

gdzie $P((m\alpha r_{12})^{-3})$ jest operatorem Arakiego-Suchera [58]. Kolejne dwa elementy σ_H oraz σ_L nazywamy odpowiednio wkładem wysokoenergetycznym oraz niskoenergetycznym. Wkład wysokoenergetyczny, σ_H otrzymuje się z uogólnionego hamiltonianu Breit-Pauliego (2.1.10).

$$E_H = \sum_a \left\langle -e^2 \alpha_M \vec{B}_a \cdot \vec{B}_{I,a} - \frac{e^2}{6m} \left(r_E^2 + r_{vp}^2 - \frac{3\kappa}{4m^2} \right) \vec{A}_{E,a} \cdot (\vec{\nabla}_a \times \vec{B}_{I,a}) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \left\langle -\frac{e\kappa}{2m} \sum_b \vec{\sigma}_b \cdot \vec{B}_{I,b} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \left\{ \sum_a \left[\frac{e}{8m^3} \{p_a^2, \vec{\sigma}_a \cdot \vec{B}\} \right. \right. \right. \\
& + \frac{e}{8m^3} \{\vec{p}_a \cdot \vec{B}, \vec{\sigma}_a \cdot \vec{p}_a\} - \frac{3eZ\alpha}{4m^2} \vec{\sigma}_a \cdot \left(\frac{\vec{r}_a}{r_a^3} \times \vec{A}_{E,a} \right) \Bigg] \\
& \left. \left. - \frac{e\alpha}{4m^2 r_{12}^3} \left[(2\vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2) \cdot (\vec{r}_{12} \times \vec{A}_{E,2}) - (2\vec{\sigma}_2 + \vec{\sigma}_1) \cdot (\vec{r}_{12} \times \vec{A}_{E,1}) \right] \right\} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{2.1.29}$$

Po przekształceniach, poprawka do stałej ekranowania pochodząca od powyższego wyrażenia jest postaci

$$\sigma_H = \sigma'_{B1} + \sigma_{B2} + \sigma_{B3},$$

$$\text{gdzie} \tag{2.1.30}$$

$$\begin{aligned}
\sigma'_{B1} &= \frac{\alpha^2}{m^3} \left(\frac{20}{9} \ln \frac{m}{2\epsilon} - \frac{301}{108} + \frac{4}{15} \right) \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle, \\
\sigma_{B2} &= -\frac{\alpha^2}{3m^3} \left\langle (\delta(\vec{r}_1) - \delta(\vec{r}_2)) \frac{1}{E_0 - H_0} \left[\frac{4\vec{p}_1^2}{3m} - \frac{4\vec{p}_2^2}{3m} - \frac{Z\alpha}{r_1} + \frac{Z\alpha}{r_2} - \frac{\alpha}{3r^3} \vec{r} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \right] \right\rangle, \\
\sigma_{B3} &= -\frac{3\alpha^2}{16\pi m^3} \left\langle \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\
& \quad \left. \left(Z\alpha \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - Z\alpha \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} + \alpha \frac{r^i (r_1^j + r_2^j)}{3r^3} + \frac{2}{3m} (p_1^i p_1^j - p_2^i p_2^j) \right)^{(2)} \right\rangle
\end{aligned} \tag{2.1.31}$$

Ostatnia, trzecia składowa wyrażenia (2.1.27) dana jest wzorem

$$E_L = \frac{2\alpha}{3\pi m^2} \int_0^\epsilon dk k \left\langle (\vec{\pi}_1 + \vec{\pi}_2) \frac{1}{E - H - k} (\vec{\pi}_1 + \vec{\pi}_2) \right\rangle_B = E_{LA} + E_{LB}, \tag{2.1.32}$$

gdzie $\langle \dots \rangle_B$ oznacza, że wartość oczekiwana jest wyznaczana przy użyciu funkcji falowej stanu podstawowego o energii E wyznaczonej z hamiltonianu

$$H = \frac{\vec{\pi}_1^2}{2m} + \frac{\vec{\pi}_2^2}{2m} - \frac{Z\alpha}{r_1} - \frac{Z\alpha}{r_2} + \frac{\alpha}{r_{12}}, \tag{2.1.33}$$

oraz

$$\begin{aligned}
E_{LA} &= -\frac{2\alpha}{3\pi m^2} \left\langle (\vec{\pi}_1 + \vec{\pi}_2) (H - E) \ln \frac{2(H - E)}{m\alpha^2} (\vec{\pi}_1 + \vec{\pi}_2) \right\rangle_B, \\
E_{LB} &= \vec{\mu} \cdot \vec{B} \frac{\alpha^2}{m^3} \ln \frac{2\epsilon}{m\alpha^2} \left[\frac{20}{9} \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle \right.
\end{aligned} \tag{2.1.34}$$

$$+ \frac{8Z\alpha}{9} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} (\delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2)) \right\rangle \Bigg]. \quad (2.1.35)$$

Zauważmy, że drugi element sumy z powyższego wzoru (2.1.35) należy do poprawek wyższych rzędów (α^6), zatem

$$\sigma_{LB} = \frac{20}{9} \ln \frac{2\epsilon}{m\alpha^2} \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle. \quad (2.1.36)$$

Rozbieżne człony - zawierające ϵ - obecne we wzorach σ'_{B1} oraz σ_{LB} wykasowują się

$$\sigma_{B1} = \sigma'_{B1} + \sigma_{LB}, \quad (2.1.37)$$

co znaczenie upraszcza wyznaczanie końcowej wartości poprawki i jednocześnie jest zgodne z oczekiwaniami.

Wyprowadzenie poprawki pochodzącej od E_{LA} jest nietrywialnym zadaniem, które między innymi wymaga rozwinięcia równania (2.1.34) w zewnętrznym polu magnetycznym

$$H = H_0 + \frac{1}{3m} \vec{\mu} \cdot \vec{B} U - \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} - \frac{e}{4\pi m} \vec{\mu} \cdot \vec{U}. \quad (2.1.38)$$

Poniżej przedstawione są końcowe formuły, które posłużyły do wyznaczenia wartości numerycznych. Poprawka E_{LA} została podzielona na dwie części

$$E_{LA} = E_{A1} + E_{A2}. \quad (2.1.39)$$

Pierwszy człon wynika ze sprzęgania się z polem wyrażonym przez $1/(3m) \vec{\mu} \cdot \vec{B} U$

$$\sigma_{A1}^{(5)} = \frac{2\alpha}{9\pi m} \mathcal{N}_{A1}, \quad (2.1.40)$$

gdzie

$$\mathcal{N}_{A1} = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \int_0^\epsilon dk f^{A1} \quad (2.1.41)$$

$$f^{A1} = k \left[2 \left\langle U \frac{1}{(E_0 - H_0)'} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \right\rangle + \left\langle (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (U - \langle U \rangle) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \right\rangle \right]. \quad (2.1.42)$$

Wykonując podstawienie $t = 1/\sqrt{1+2k}$, $\mathcal{N}_{A1}$ otrzymujemy

$$\mathcal{N}_{A1} = \int_0^1 dt \frac{f^{A1}(t) - f_0^{A1} - f_2^{A1} t^2}{t^3}, \quad (2.1.43)$$

gdzie elementy f_0^{A1} i f_2^{A1} pozwalają na usunięcie rozbieżności spowodowanych obecnością ϵ

$$f_0^{A1} = -2 \left\langle U \frac{1}{(E_0 - H_0)', (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)^2} \right\rangle \quad (2.1.44)$$

$$f_2^{A1} = -2 \mathcal{D}_{A1} \quad (2.1.45)$$

$$\mathcal{D}_{A1} \equiv -4\pi Z \left\langle U \frac{1}{(E_0 - H_0)', (\delta^3(r_1) + \delta^3(r_2))} \right\rangle + 2\pi \left\langle \delta^3(r_1) + \delta^3(r_2) \right\rangle \quad (2.1.46)$$

Trzymając się konwencji notacji poprawek typu Bethe-logarytmu powyższe zależności wyrażane są jako

$$\ln k_{A1} = \frac{\mathcal{N}_{A1}}{\mathcal{D}_{A1}}, \quad (2.1.47)$$

co sprawia, że pierwsza część poprawki pochodzącej od wkładów niskoenergetycznych $\sigma_{A1}^{(5)}$ jest postaci

$$\sigma_{A1}^{(5)} = \frac{2\alpha^2}{9\pi m} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1}. \quad (2.1.48)$$

Druga część wkładów niskoenergetycznych pochodzi od dwóch pozostałych zaburzeń obecnych we wzorze (2.1.38) i wyraża się jako

$$\sigma_{A2} = -\frac{\alpha^2}{9\pi m^2} (1 + 3 \ln k_{A2}) \mathcal{D}_{A2}, \quad (2.1.49)$$

gdzie

$$\mathcal{D}_{A2} = 8\pi \left\langle \delta^3(r_1) + \delta^3(r_2) \right\rangle \quad i \quad \ln k_{A2} \equiv \frac{\mathcal{N}_{A2}}{\mathcal{D}_{A2}}. \quad (2.1.50)$$

Element $\mathcal{N}_{A2}$, który opisuje poprawkę typu Bethe-logarytmu jest postaci

$$\mathcal{N}_{A2} = \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} \int_0^\epsilon dk f^{A2} \quad (2.1.51)$$

$$f_{A2} = i \epsilon^{ijk} k^2 \left[2 \left\langle U^i \frac{1}{E_0 - H_0} (r_1^j + r_2^j) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (r_1^k + r_2^k) \right\rangle + \left\langle (r_1^j + r_2^j) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} U^i \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (r_1^k + r_2^k) \right\rangle \right]. \quad (2.1.52)$$

Wykonując podobne jak wcześniej podstawienie $t = 1/\sqrt{1+2k}$, $\mathcal{N}_{A2}$ powyższa formuła może zostać przedstawiona jako

$$\mathcal{N}_{A2} = \int_0^1 dt \frac{f^{A2}(t) - f_0^{A2} - f_2^{A2} t^2}{t^3}, \quad (2.1.53)$$

gdzie podobnie jak wcześniej pojawiają się elementy, które pozwalają na usunięcie rozbieżności spowodowanych obecnością ϵ

$$f_0^{A2} = \left\langle U^i \frac{1}{E_0 - H_0} (\vec{r}_1 \times \vec{p}_2 + \vec{r}_2 \times \vec{p}_1)^i \right\rangle + 2 \left(\frac{\vec{r}_1}{r_1^3} + \frac{\vec{r}_2}{r_2^3} \right) (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad (2.1.54)$$

$$f_2^{A2} = -2 \mathcal{D}_{A2}. \quad (2.1.55)$$

Pełna poprawka QED

Poniżej przedstawiona jest kompletna formuła poprawki QED do stałej ekranowania dla helu-3. Wyrażenie jest przedstawione w postaci $\sigma^{(n)} = \alpha^n \tilde{\sigma}^{(n)}$

$$\tilde{\sigma}^{(5)} = \tilde{\sigma}_{B0} + \tilde{\sigma}_{B1} + \tilde{\sigma}_{B2} + \tilde{\sigma}_{B3} + \tilde{\sigma}_{A1} + \tilde{\sigma}_{A2}, \quad (2.1.56)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{B0} = \frac{2}{3} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \left[\frac{4Z}{3} \left(\frac{19}{30} + \ln(\alpha^{-2}) \right) [\delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2)] \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) \delta(\vec{r}) - \frac{7}{6\pi} P \left(\frac{1}{r_{12}^3} \right) \right] \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.1.57)$$

$$\tilde{\sigma}_{B1} = \left(\frac{20}{9} \ln(\alpha^{-2}) - \frac{1361}{540} \right) \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle, \quad (2.1.58)$$

$$\tilde{\sigma}_{B2} = -\frac{1}{3} \left\langle (\delta(\vec{r}_1) - \delta(\vec{r}_2)) \frac{1}{E_0 - H_0} \left[\frac{4}{3} \vec{p}_1^2 - \frac{4}{3} \vec{p}_2^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{3r^3} \vec{r}_{12} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \right] \right\rangle \quad (2.1.59)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{B3} = -\frac{3}{16\pi} \left\langle \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\ \left. \left[Z \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - Z \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} + \frac{r_{12}^i (r_1^j + r_2^j)}{3 r_{12}^3} + \frac{2}{3} (p_1^i p_1^j - p_2^i p_2^j) \right]^{(2)} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.1.60)$$

$$\tilde{\sigma}_{A1} = \frac{2}{9\pi} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1}, \quad (2.1.61)$$

$$\tilde{\sigma}_{A2} = -\frac{1}{9\pi} \mathcal{D}_{A2} (1 + 3 \ln k_{A2}). \quad (2.1.62)$$

2.2 Nieadiabatyczny opis cząsteczki wodoru

W podejściu w pełni nieadiabatycznym (DNA), gdzie wszystkie cząstki - zarówno elektrony jak i jądra atomowe są traktowane jednakowo, hamiltonian nierelatywistyczny w jednostkach atomowych jest postaci

$$H = T + V \quad (2.2.1)$$

$$T = -\frac{\vec{p}_0^2}{2m_0} - \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} - \frac{\vec{p}_2^2}{2} - \frac{\vec{p}_3^2}{2} \quad (2.2.2)$$

$$V = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_{02}} - \frac{1}{r_{02}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}. \quad (2.2.3)$$

Wskaźniki 0, 1 odpowiadają dwóm jądrom znajdującym się w cząsteczce, a 2 i 3 elektronom. Zgodnie z rachunkiem zaburzeń, na którym oparta jest teoria NRQED, wyznaczona z równania Schrödingera z hamiltonianem (2.2.1) funkcja falowa umożliwia wyznaczanie wartości kolejnych poprawek do energii - relatywistycznej, QED i wyższych rzędów, ale także stałej ekranowania jądra atomowego.

2.2.1 Poprawka relatywistyczna i QED

Analogicznie jak w przypadku atomu helu, efekty relatywistyczne opisywane są przez hamiltonian Breita-Pauliego. Dla cząsteczki wodoru jest on postaci [19]

$$\begin{aligned} H_{BP} = & -\sum_{0,1} \frac{p_x^4}{8m_X^3} - \frac{1}{8}(p_2^4 + p_3^4) - \frac{1}{2}p_2^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{23}} + \frac{r_{23}^i r_{23}^j}{r_{23}^3} \right) p_3^j \\ & + \frac{1}{2} \sum_{x,a} \frac{1}{m_X} p_X^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{Xa}} + \frac{r_{Xa}^i r_{Xa}^j}{r_{Xa}^3} \right) p_a^j + \frac{1}{2} \frac{1}{m_0 m_1} p_0^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{01}} + \frac{r_{01}^i r_{01}^j}{r_{01}^3} \right) p_1^j \\ & + \frac{\pi}{2} \sum_{X,a} \left(1 + \frac{\delta_s}{m_X^2} \right) \delta^3(r_{Xa}) + \pi \delta^3(r_{23}) + \frac{\pi}{2} \sum_{X,a} \left(1 + \frac{\delta_s}{m_X^2} \right) \delta^3(r_{Xa}) \\ & + \frac{\pi}{2} \left(\frac{\delta_{s0}}{m_0^2} + \frac{\delta_{s1}}{m_1^2} \right) \delta^3(r_{01}) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

gdzie X oznacza indeks jądrowy, a a elektronowy. Współczynnik δ_s wynosi 0 dla spinu jądra $s = 0$ lub 1; 1 dla spinu $s = 1/2$. W powyższym wyrażeniu (2.2.4) nie zostały uwzględnione elementy zależne od spinu elektronowego, ponieważ w stanie podstawowym nie dają one wkładu do energii. Dwa pierwsze elementy H_{BP} odpowiadają za relatywistyczną poprawkę do energii kinetycznej. Kolejne trzy elementy

nazywane są poprawkami Breit'a, odpowiadają za sprzężenie orbita-orbita. Pozostałe wyrażenia, proporcjonalne do trójwymiarowej delty-Diraca $\delta^3(r)$ odpowiadają za opis dwóch różnych efektów - oddziaływań spin-spin oraz Darwina. Można je interpretować jako prawdopodobieństwo "spotkania" się dwóch cząstek. Z tego względu, ostatni element z równania (2.2.4) jest pomijany przy wyznaczeniu poprawki relatywistycznej - wynosi on ok 10^{-50} dla stanu podstawowego H_2 [59]

Pełna postać wiodącej poprawki QED $E^{(5)}$ dla cząsteczki wodoru została po raz pierwszy przedstawiona w publikacji [18].

$$\begin{aligned} E^{(5)} = & -\frac{2\mathcal{D}}{3\pi} \ln k_0 - \frac{7}{6\pi} \left\langle \frac{1}{r_{23}^3} + \sum_{a,x} \frac{m}{m_x} \frac{1}{r_{ax}^3} \right\rangle_\epsilon + \frac{4}{3} \sum_{a,x} \left\{ \left(1 + \frac{m}{4m_x} + \frac{m^2}{m_x^2} \right) \ln(\alpha^{-2}) \right. \\ & + \frac{19}{30} + \frac{m}{m_x} \frac{31}{6} + \frac{m^2}{m_x^2} \ln\left(\frac{m_x}{m}\right) \left. \right\} \langle \delta^3(r_{ax}) \rangle + \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) \langle \delta^3(r_{23}) \rangle \\ & - E_0^{(5)} - E_1^{(5)}, \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

$$\begin{aligned} E_x^{(5)} = & -\frac{4}{3\pi} \frac{\mu_x}{m} \left(\ln k_0(H) + \ln \frac{\mu_x}{m} \right) + \frac{4}{3\pi} \left(\frac{\mu_x}{m} \right)^3 \left\{ \left(1 + \frac{m}{4m_x} + \frac{m^2}{m_x^2} \right) \ln(\alpha^{-2}) \right. \\ & + \frac{19}{30} + \frac{m}{m_x} \left(\frac{31}{6} + \frac{7}{2} \ln 2 \right) + \frac{m^2}{m_x^2} \ln \frac{m_x}{m} \left. \right\}, \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

gdzie $\mu_x = m_x m / (m_x + m)$, m oznacza masę elektronu, m_x masę jądra. Powyższe wyrażenia pomijają elementy typu $(m/m_x)^2$, które dają zanedbywalnie mały wkład. Poprawki typu Bethe-logarytm są postaci [60]

$$\ln k_0 = \frac{1}{\mathcal{D}} \langle \vec{J}(H - E) \ln[2(H - E)] \vec{J} \rangle \quad (2.2.7)$$

gdzie

$$\vec{J} = \frac{\vec{p}_0}{m_0} + \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m} - \frac{\vec{p}_3}{m}, \quad (2.2.8)$$

$$\mathcal{D} = \langle \vec{J}(H - E) \vec{J} \rangle = \mathcal{D}_0 + \mathcal{D}_1, \quad (2.2.9)$$

$$\mathcal{D}_x = \frac{2\pi}{\mu_x^2} \sum_a \langle \delta^3(r_{ax}) \rangle, \quad (2.2.10)$$

Wartość oczekiwana operatorów przedstawionych w (2.2.5)-(2.2.10) została wyznaczona w szczególności dla molekuł heterojądrowych HD i HT na podstawie skonstruowanych i zoptymalizowanych przeze mnie funkcji falowych.

2.2.2 Techniki regularyzacyjne

Słaba zbieżność wyników numerycznych jest spowodowana głównie przez te elementy równania Breita Pauliego, które zawierają w sposób jawny i niejawny operatory δ -Diraca. Próbując one lokalne własności numerycznej reprezentacji funkcji falowej. Wykorzystanie technik regularyzacyjnych pozwala na taką modyfikację operatorów, aby nie próbowały lokalnych własności funkcji falowych, tylko funkcję w całej jej dziedzinie. To podejście zostało przedstawione w pracach Drachmana z 1983 roku [61, 62], gdzie dokonano regularyzacji operatora $\delta(r)$. Ta metoda została znacznie rozwinięta przez Puchalskiego i wykorzystana do wyznaczenia wiodącej poprawki relatywistycznej oraz poprawki $m\alpha^6$ do potencjału Borna-Oppenheimera [49, 63]. Zregularyzowano tam operatory typu p^4 oraz $\delta(r)$, co okazało się kluczowe do otrzymania bardzo dobrej zbieżności, a otrzymany wynik dla poprawki $m\alpha^4$ był o kilka rzędów dokładniejszy w porównaniu do poprzedniego przedstawionego w pracy [64]. Korzystanie zatem z metod regularyzacji jest kluczowe dla precyzyjnych obliczeń, szczególnie z wykorzystaniem reprezentacji funkcji falowych w bazach z jawnie skorelowanymi funkcjami Gaussa (ECG), które nie spełniają warunku ostrza elektronowego. Z tego powodu konieczne było zastosowanie regularyzacji w obliczeniach dotyczących cząsteczki wodoru jak i jej izotopomerów. Zastosowałam ją dla operatorów $\delta^3(r_{Xa})$, $\delta^3(r_{23})$ oraz $p_2^4 + p_3^4$ wykorzystywanych w podejściu w pełni nieadiabatycznym. Dokładne wyprowadzenia można znaleźć w Dodatku A. Poniżej przedstawione są końcowe formuły zregularyzowanych przeze mnie operatorów

$$[p_2^4 + p_3^4]_r = 4 \left((E_0 - V)^2 + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2 \right) - 2p_2^2 p_3^2 \quad (2.2.11)$$

$$4\pi[\delta^3(r_{Xa})]_r = \frac{2m_X}{1+m_X} \left(\frac{2}{r_{Xa}}(E_0 - V) - \left(\sum_{i=0}^1 \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{Xa}} p_i\right) - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{Xa}} p_j \right) \quad (2.2.12)$$

$$4\pi[\delta^3(r_{23})]_r = \left(\frac{2}{r_{23}}(E_0 - V) - \left(\sum_{i=0}^1 \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{23}} p_i\right) - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{23}} p_j \right). \quad (2.2.13)$$

Do wyznaczenia poprawki związanej z $p_2^2 p_3^2$ zostały wykorzystane funkcje spełniające warunek ostrza elektronowego. Dzięki takiemu rozwiązaniu nie jest konieczne

wyznaczanie poprawki wprowadzanej przez $\delta(r_{23})$. Dla funkcji falowej spełniającej warunek ostrza prawdziwa jest zależność

$$p_2^2 p_3^2 |\tilde{\Psi}\rangle = \left[\tilde{p}_2^2 \tilde{p}_3^2 - 4\pi \delta^3(r_{23}) \right] |\tilde{\Psi}\rangle. \quad (2.2.14)$$

Nowy operator $\tilde{p}_2^2 \tilde{p}_3^2$ w przeciwieństwie do operatora $p_2^2 p_3^2$, różniczkuje czterokrotnie funkcję $\tilde{\Psi}$. W wyrażeniu (2.2.14) element $\delta^3(r_{23})$ redukuje się z odpowiadającym mu elementem pochodzącym od operatora typu $\delta(r_{23})$ w hamiltonianie Breita-Pauliego.

Wartości oczekiwane operatorów wchodzących w skład poprawki relatywistycznej zostały przedstawione w Rozdziale 4.

2.2.3 Stała ekranowania

Podobnie jak w przypadku atomu helu, punktem wyjściowym do wyprowadzenia wyrażenia na stałą ekranowania jest hamiltonian układu - w tym przypadku cząsteczki wodoru - w polu elektromagnetycznym [65]

$$H = \sum_a \frac{\vec{\pi}_a^2}{2m} + \frac{\vec{\pi}_A^2}{2m_A} + \frac{\vec{\pi}_B^2}{2m_B} + V - \frac{e_A}{2m_A} g_A \vec{I}_A \vec{B} \quad (2.2.15)$$

$$+ \sum_b \frac{e_A e}{4\pi} \frac{\vec{I}_A}{2m_A} \cdot \frac{\vec{r}_{Ab}}{r_{Ab}^3} \times \left[g_A \frac{\vec{\pi}_b}{m} - (g_A - 1) \frac{\vec{\pi}_A}{m_A} \right] \\ + \frac{e_A e_B}{4\pi} \frac{\vec{I}_A}{2m_A} \cdot \frac{\vec{r}_{AB}}{r_{AB}^3} \times \left[g_A \frac{\vec{\pi}_B}{m_B} - (g_A - 1) \frac{\vec{\pi}_A}{m_A} \right], \quad (2.2.16)$$

gdzie A, B odpowiadają jądrom atomowym, a, b elektronom, a g -czynniki jądra A jest związany z momentem magnetycznym tego jądra relacją

$$\vec{\mu}_A = \frac{e_A g_A}{2m_A} \vec{I}_A. \quad (2.2.17)$$

Ze względu na charakter wyznaczanej stałej - czyli oddziaływanie jądra z wypadkowym polem magnetycznym, hamiltonian (2.2.15) należy poddać takiej transformacji unitarnej, aby środek układu współrzędnych znalazł się na jądrze, którego własność badamy. W tej pracy przyjmuje się, że jest to właśnie jądro A . Po dokonanej trans-

formacji, której wyprowadzenie można znaleźć w [65], hamiltonian przyjmuje postać

$$\begin{aligned}
H = & \sum_a \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p}_a + \frac{e}{2} \vec{x}_a \times \vec{B} \right)^2 + \frac{1}{2m_B} \left(\vec{p}_B + \frac{e_B}{2} \vec{x}_B \times \vec{B} \right)^2 \\
& + \frac{1}{2m_A} \left(\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}} - \frac{e_A}{2} \vec{D} \times \vec{B} \right)^2 + V - \frac{e_A g_A}{2m_A} \vec{I}_A \cdot \vec{B} \\
& - \sum_a \frac{e_A e}{4\pi} \frac{\vec{I}_A}{2m_A} \cdot \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\frac{g_A}{m_e} \left(\vec{p}_a + \frac{e}{2} \vec{x}_a \times \vec{B} \right) + \frac{(g_A - 1)}{m_A} \left(\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}} - \frac{e_A}{2} \vec{D} \times \vec{B} \right) \right] \\
& - \frac{e_A e_B}{4\pi} \frac{\vec{I}_A}{2m_A} \cdot \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{g_A}{m_B} \left(\vec{p}_B + \frac{e_B}{2} \vec{x}_B \times \vec{B} \right) + \frac{(g_A - 1)}{m_A} \left(\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}} - \frac{e_A}{2} \vec{D} \times \vec{B} \right) \right],
\end{aligned} \tag{2.2.18}$$

gdzie $\vec{A} = \vec{A}(\vec{r}_A)$, $\vec{x}_a = \vec{r}_a - \vec{r}_A$, $\vec{x}_{\text{el}} = \sum_a \vec{x}_a$, $\vec{p}_{\text{el}} = \sum_a \vec{p}_a$, $e_A \vec{D} = \sum_a e \vec{x}_a + e_B \vec{x}_B$ - operator elektrycznego momentu dipolowego. Co więcej, w tak wyrażonym hamiltonianie spełniona jest zależność $\vec{p}_A = -\vec{p}_B - \sum_a \vec{p}_a$, co sprawia, że całkowity moment pędu cząsteczki wynosi zero, a zmienne $\vec{x}_a$ and $\vec{x}_B$ są od siebie niezależne.

Podobnie jak w przypadku helu, możemy przedstawić równanie (2.2.18) za pomocą składowych zależnych liniowo od pól $\vec{B}$ i $\vec{I}_A$,

$$\tilde{H} = H_0 + \vec{H}_B \cdot \vec{B} - \frac{e_A g_A}{2m_A} I_A^i \left(B^i + H_I^i + H_{IB}^{ij} B^j \right) + \dots, \tag{2.2.19}$$

gdzie H_0 jest nierelatywistycznym hamiltonianem cząsteczki wodoru (2.2.1) i

$$\vec{H}_B = -\frac{e}{2m_e} \sum_a \vec{x}_a \times \vec{p}_a - \frac{e_B}{2m_B} \vec{x}_B \times \vec{p}_B + \frac{e_A}{2m_A} \vec{D} \times (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \tag{2.2.20}$$

$$\begin{aligned}
\vec{H}_I = & \sum_a \frac{e}{4\pi} \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\frac{1}{m_e} \vec{p}_a + \frac{(g_A - 1)}{g_A m_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \right] \\
& + \frac{e_B}{4\pi} \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{1}{m_B} \vec{p}_B + \frac{(g_A - 1)}{g_A m_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \right]
\end{aligned} \tag{2.2.21}$$

$$\begin{aligned}
H_{IB}^{ij} I_A^i B^j = & \sum_a \frac{e}{4\pi} \vec{I}_A \times \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \left[\frac{e}{2m_e} \vec{x}_a - \frac{e_A}{2m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} \vec{D} \right] \times \vec{B} \\
& + \frac{e_B}{4\pi} \vec{I}_A \times \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \left[\frac{e_B}{2m_B} \vec{x}_B - \frac{e_A}{2m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} \vec{D} \right] \times \vec{B}.
\end{aligned} \tag{2.2.22}$$

Poprawkę do energii spowodowaną sprzęgnięciem jednorodnego zewnętrznego pola

magnetycznego ze spinem jądrowym wyraża się wtedy wzorem

$$\delta E = -\frac{e_A g_A}{2 m_A} \left[\langle H_{IB}^{ij} I^i B^j \rangle + 2 \langle \vec{H}_B \cdot \vec{B} \frac{1}{E_0 - H_0} \vec{H}_I \cdot \vec{I} \rangle \right]. \quad (2.2.23)$$

Po uśrednieniu kierunków rotacyjnego momentu pędu, δE przyjmuje postać

$$\delta E = -\frac{e_A g_A}{2 m_A} \frac{\vec{I} \cdot \vec{B}}{3} \left[\langle H_{IB}^{ii} \rangle + 2 \langle H_B^i \frac{1}{E_0 - H_0} H_I^i \rangle \right], \quad (2.2.24)$$

gdzie

$$H_{IB}^{ii} = -\sum_a \frac{e}{4\pi} \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \left[\frac{e}{m} \vec{x}_a - \frac{e_A}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} \vec{D} \right] - \frac{e_B}{4\pi} \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \left[\frac{e_B}{m_B} \vec{x}_B - \frac{e_A}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} \vec{D} \right]. \quad (2.2.25)$$

Z powyższych wzorów wynika, że wiodący rząd stałej ekranowania dla jądra A w cząsteczce wodoru wyznacza się jako wartość oczekiwaną z wyrażenia [65]

$$\sigma^{(2)} = -\frac{1}{3} \left[\langle H_{IB}^{ii} \rangle + 2 \langle H_B^i \frac{1}{E_0 - H_0} H_I^i \rangle \right] \quad (2.2.26)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\alpha^2}{3} \left\langle \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \cdot \left[\vec{x}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{el}) \right] + \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \cdot \left[\frac{m}{m_B} \vec{x}_B \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{el}) \right] \right\rangle + \frac{\alpha^2}{3} \left\langle \left\{ \sum_a \vec{x}_a \times \vec{p}_a - \frac{m}{m_B} \vec{x}_B \times \vec{p}_B \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{m}{m_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{el}) \times (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right\} \frac{1}{E_0 - H_0} \left\{ \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\vec{p}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{m}{m_B} \vec{p}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right] \right\} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

Powyższa formuła stanowi pełną postać wiodącego wkładu do stałej ekranowania w cząsteczce wodoru. Operatory pierwszego rzędu odpowiadają wynikowi, który nazywano wkładem diamagnetycznym. Poprawka drugiego rzędu względem zaburzenia to wkład paramagnetyczny. [66]

Rozdział 3

Nierelatywistyczna funkcja falowa

Zarówno dla atomu helu jak i cząsteczki wodoru nie potrafimy ściśle rozwiązać równania Schrödingera, co sprawia, że konieczne jest stosowanie przybliżonych metod numerycznych. Obliczenia wysokiej precyzji dla takich układów wykonujemy za pomocą metod opartych na zasadzie wariacyjnej, gdzie funkcję próbną reprezentujemy w bazie funkcji jawnie skorelowanych.

Wyznaczając wartości średnie operatorów otrzymujemy elementy macierzowe, które można wyrazić jako kombinację liniową całek odpowiadających wykorzystywanej bazie. Podstawowym problemem jaki należało rozwiązać było opracowanie metod obliczeniowych, które umożliwią efektywne wyznaczanie ich wartości numerycznych.

3.1 Konstrukcja funkcji falowej

3.1.1 Atom helu

Dla atomu helu funkcję falową Ψ możemy przedstawić jako rozwinięcie w bazie pewnych funkcji ψ_i

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} v_i \psi_i(r_1, r_2, r_{12}), \quad (3.1.1)$$

Ogólny wzór na funkcje bazowe możemy przedstawić za pomocą wyrażenia

$$\psi_i = (1 \pm \hat{P}_{12}) \phi_i(r_1, r_2, r_{12}), \quad (3.1.2)$$

Operator zamiany współrzędnych $\hat{P}_{12}$ z odpowiednim znakiem odpowiada symetrii singletowej (+) lub trypletowej (-). Obliczenia dotyczące atomu helu zostały wykonane przy użyciu funkcji wykładniczych Slatera, które dla stanu S są postaci

$$\phi_i(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha_i r_1 - \beta_i r_2 - \gamma_i r_{12}}, \quad (3.1.3)$$

gdzie r_1 oraz r_2 oznaczają odległość od jądra helu do poszczególnych elektronów, a r_{12} odległość międzyelektronową. Wyznaczanie wartości oczekiwanych operatorów w drugim rzędzie rachunku zaburzeń występujących w poprawce QED do stałej ekranowania jądra atomowego wymagało użycia dodatkowych baz o symetrii P i D o nienaturalnej parzystości

$$\vec{\phi}^{(e)}(r_1, r_2, r_{12}) = \vec{r}_1 \times \vec{r}_2 [e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}}], \quad (3.1.4)$$

$$\begin{aligned} \phi^{ij}(r_1, r_2, r_{12}) &= (r_1^i r_1^j - r_1^2 \delta^{ij}/3) e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}} \\ \phi^{ij}(r_1, r_2, r_{12}) &= (r_{12}^i r_{12}^j - r_{12}^2 \delta^{ij}/3) e^{-\alpha_l r_1 - \beta_l r_2 - \gamma_l r_{12}} \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

oraz nieparzystej dla stanu P

$$\vec{\psi}^{(o)}(r_1, r_2, r_{12}) = r_1^i e^{-\alpha_k r_1 - \beta_k r_2 - \gamma_k r_{12}}. \quad (3.1.6)$$

Dzięki swoim bardzo dobrym własnościom analitycznym, funkcje wykładnicze pozwalają uzyskać bardzo precyzyjne wyniki, zarówno w układach atomowych jak i molekularnych [34, 67–69].

Wszystkie całki, które są niezbędne do wyznaczenia poprawki relatywistycznej, QED czy skończonej masy można wyrazić za pomocą funkcji wymiernych, logarytmicznych lub dilogarytmicznych zależnych od współczynników nieliniowych α , β , i γ . Całki niezbędne do obliczenia wartości elementów macierzowych można w sposób zwarty przedstawić jako

$$I(n_i, n_j, n_k) = \frac{1}{16\pi^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 r_1^{i-1} r_2^{j-1} r^{k-1} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r}. \quad (3.1.7)$$

Do obliczania wartości różnych klas całek wykorzystano formuły rekurencyjne roz-

winięte przez Korobova [70], które opierają się na całce master¹

$$I(0, 0, 0) = \frac{1}{16 \pi^2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r}}{r_1 r_2 r} = \frac{1}{(\alpha + \beta)(\beta + \gamma)(\gamma + \alpha)}. \quad (3.1.8)$$

Odpowiednie związki rekurencyjne są otrzymywane poprzez różniczkowanie i całkowanie prawej strony powyższego równania po parametrach α , β i γ . Elementy macierzowe związane z nierelatywistycznym hamiltonianem zawierają całki jedynie o nieujemnych parametrach i, j, k . W przypadku, gdy parametry n_i, n_j, n_k są ujemne, całki obecne w elementach macierzowych otrzymywane są poprzez odpowiednie scałkowanie wyrażenia na $I(0, 0, 0)$, np.

$$\begin{aligned} I(0, 0, -1) &= \frac{1}{(\alpha + \beta)(\alpha - \beta)} \ln \left(\frac{\alpha + \gamma}{\beta + \gamma} \right), \\ I(-1, 0, -1) &= \frac{1}{2\beta} \left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \ln^2 \left(\frac{\alpha + \beta}{\beta + \gamma} \right) \right. \\ &\quad \left. + \text{Li}_2 \left(1 - \frac{\alpha + \gamma}{\alpha + \beta} \right) + \text{Li}_2 \left(1 - \frac{\alpha + \gamma}{\beta + \gamma} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

gdzie Li_2 jest funkcją dilogarytmiczną. Analogicznie do (3.1.8), jeśli w wyrażeniu (3.1.9) pozostałe indeksy zamiast 0 przyjmują wartości dodatnie, całki otrzymuje się przez odpowiednie wielokrotne zróżniczkowanie, co prowadzi do uogólnienia w postaci związków rekurencyjnych.

3.1.2 Częsteczka wodoru

Dla izotopologów cząsteczki wodoru funkcje falową Ψ możemy przedstawić jako rozwinięcie w bazie pewnych funkcji ψ_i :

$$\Psi = \sum_i^N c_i \psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (3.1.10)$$

Omawiana cząsteczka składa się z dwóch atomów, niekoniecznie identycznych - do wyboru mamy prot, deuter i tryt. Ogólny wzór na funkcje bazowe możemy przedstawić za pomocą wyrażenia

$$\psi_i = (1 \pm \hat{P}_{01})(1 \pm \hat{P}_{23})\phi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3), \quad (3.1.11)$$

¹Wyraz brzegowy związków rekurencyjnych.

Operator $(1 \pm \hat{P}_{01})$ pozwala na uwzględnienie symetrii gerade (+) oraz ungerade (−), a operator $(1 \pm \hat{P}_{23})$ stanu elektronowego singletowego (+) oraz trypletowego (−). Ze względu na to, że w układach heterojądrowych nie istnieje dodatkowa symetria elektronowa względem środka geometrycznego między jądrami, funkcja falowa dla tego typu układów została optymalizowana jako kombinacja liniowa elementów bazy o symetrii zarówno gerade, jak i ungerade. Jest to związane z tym, że w heterojądrowej molekuie wodoru efekt pochodzący od różnych mas jąder atomowych jest niewielkim zaburzeniem jednej z symetrii, np. gerade dla stanu podstawowego.

Obliczenia dotyczące cząsteczki wodoru zostały wykonane z wykorzystaniem jawnie skorelowanych funkcji Gaussa (ECG). Mimo tego, że nie mają tak dobrych własności analitycznych jak funkcje wykładnicze, pozwalają na otrzymanie precyzyjnych wyników, co zostało pokazane w naszych pracach [6, 19]. Co więcej, ich zaletą jest to, że potrafimy efektywnie obliczać wartości całek, za pomocą których wyznaczamy różne elementy macierzowe. W podejściu w pełni nieadiabatycznym funkcje ECG dla stanu podstawowego przedstawiamy jako

$$\phi_S = r_{01}^n e^{-a_{01}r_{01}^2 - a_{02}r_{02}^2 - a_{03}r_{03}^2 - a_{12}r_{12}^2 - a_{13}r_{13}^2 - a_{23}r_{23}^2} \quad (3.1.12)$$

gdzie indeksy 0,1 odpowiadają jądrom, a 2,3 elektronom; natomiast n przyjmuje wartości naturalne parzyste. Zadaniem obecnego w powyższym wzorze czynnika przedwykładniczego r_{01}^n jest modelowanie oscylacji cząsteczki we współrzędnej międzyjądrowej. Wyprowadzone przez nas zależności rekurencyjne w potęgze międzyjądrowej n pozwoliły wykonać efektywnie i stabilnie obliczenia numeryczne odpowiednich całek.

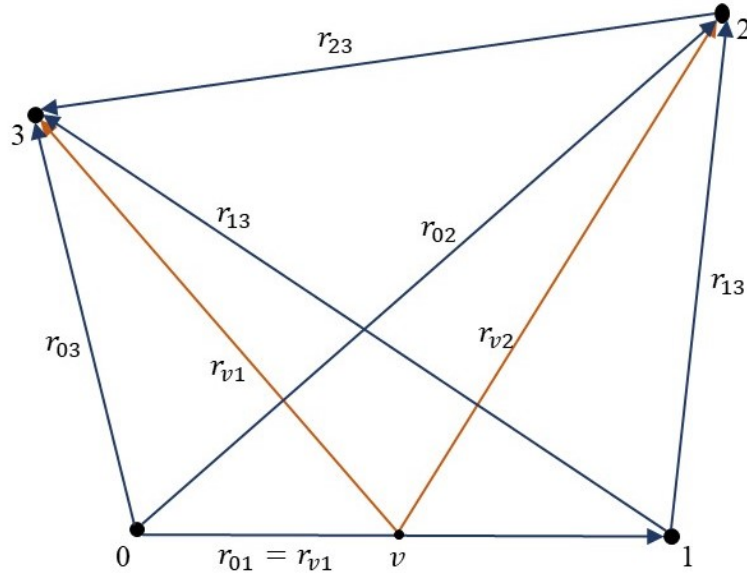
Funkcja falowa reprezentowana w bazie ECG nie spełnia asymptotycznych analitycznych własności ścisłej funkcji falowej, w szczególności warunku ostrza na małych odległościach zarówno dla par elektron-elektron, jak i elektron-jądro. Ścisłe spełnienie warunku ostrza korelacyjnego dla elektronów można otrzymać poprzez pomnożenie funkcji (3.1.12) przez czynnik $(1 + \frac{1}{2}r_{23})$. Otrzymujemy w ten sposób funkcje bazy

$$\phi = (1 + \frac{1}{2}r_{23})r_{01}^n e^{-a_{01}r_{01}^2 - a_{02}r_{02}^2 - a_{03}r_{03}^2 - a_{12}r_{12}^2 - a_{13}r_{13}^2 - a_{23}r_{23}^2} \quad (3.1.13)$$

Funkcje bazy spełniające warunek ostrza elektronowego są szczególnie przydatne przy wyznaczaniu wartości operatora $p_2^2 p_3^2$.

Reprezentacja stanów wzbudzonych rotacyjnie

W przypadku obliczeń wykonywanych w podejściu w pełni nieadiabatycznym, oddzielnej, indywidualnej optymalizacji bazy funkcji falowej wymaga każdy z badanych stanów. Jednym z zagadnień, które należało rozwiązać, była między innymi odpowiednia reprezentacja funkcji falowej stanów wzbudzonych rotacyjnie. Układ współrzędnych został zdefiniowany za pomocą trzech zmiennych r_{v1} , r_{v2} , oraz r_{v3} (Rysunek 3.1). Obliczenia dotyczące wyznaczania poziomów energii jak i stałej ekranowania wymagały skonstruowania funkcji parzystych i nieparzystych dla $J = 0, 1, 2$.



Rysunek 3.1: Powyższy schemat przedstawia cząsteczkę wodoru opisaną za pomocą starych jak i nowych współrzędnych - wyróżnionych literą v . Środek wektora r_{v1} jest początkiem wektorów r_{v2} oraz r_{v3} . Relacja pomiędzy nowymi i starymi współrzędnymi jest następująca $r_{v1} = r_{v1}$, $r_{v2} = \frac{(r_{02} + r_{12})}{2}$ oraz $r_{v3} = \frac{(r_{03} + r_{13})}{2}$.

Elementy funkcji bazowych dla stanów wzbudzonych rotacyjnie wyraża się w następujący sposób

$$\phi_{J=0}^{np} = \varepsilon^{ijk} r_{va}^i r_{vb}^j r_{vc}^k \phi_S \quad (3.1.14)$$

$$\phi_{J=1}^p = \varepsilon^{ijk} r_{vb}^j r_{vc}^k \phi_S \quad (3.1.15)$$

$$\phi_{J=1}^{np} = r_{va}^i \phi_S \quad (3.1.16)$$

$$\phi_{J=2}^p = \left(\frac{r_{va}^i r_{vb}^j + r_{va}^j r_{vb}^i}{2} - \frac{1}{3} \delta^{ij} r_{va}^k r_{vb}^k \right) \phi_S \quad (3.1.17)$$

$$\phi_{J=2}^{np} = \left[\frac{r_{va}^i \varepsilon^{jmn} r_{vb}^m r_{vc}^n + r_{va}^j \varepsilon^{imn} r_{vb}^m r_{vc}^n}{2} - \frac{1}{3} \delta^{ij} \varepsilon^{kmn} r_{va}^k r_{vb}^m r_{vc}^n \right] \phi_S, \quad (3.1.18)$$

gdzie $a, b, c \in \{1, 2, 3\}$ - patrz Rysunek 3.1. Dzięki wykorzystaniu symetrii funkcji falowej zapewnionej przez operatory $\hat{P}_{01}$ i $\hat{P}_{23}$, patrz wzór (3.1.11), możliwa była redukcja liczby możliwych kombinacji współczynników kątowych r_{va}^i . Dla przykładu, spójrzmy na funkcję stanu parzystego o $J = 2$ $\phi_{J=2}^p$, wzór (3.1.17). Występują w niej dwa elementy opisujące rotację - r_{va} oraz r_{vb} , co oznacza, że wszystkich możliwych zestawów współczynników dla tego stanu jest 3^2 . Jednakże, gdy rozważymy dwie pary - r_{v2}, r_{v2} oraz r_{v3}, r_{v3} okazuje się, że odpowiadające im elementy macierzowe są równoważne ze względu na zamianę współrzędnych elektronowych. Postępując analogicznie dla wszystkich możliwych par, okazuje się, że w rzeczywistości wystarczą cztery pary współczynników do kompletnego wyrażenia funkcji falowej w tym stanie - $\{r_{v1}, r_{v1}\}, \{r_{v1}, r_{v2}\}, \{r_{v2}, r_{v2}\}$ i $\{r_{v2}, r_{v3}\}$ - ponieważ wszystkie pozostałe można odtworzyć poprzez zamianę indeksów.

Wyznaczanie elementów macierzowych

Wyznaczając wartości średnie operatorów otrzymujemy elementy macierzowe, które można wyrazić jako kombinację liniową całek. Otrzymane w ten sposób całki można przedstawić jako

$$f(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) = \frac{1}{\pi^3} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 r_{01}^{n_1} r_{02}^{n_2} r_{03}^{n_3} r_{12}^{n_4} r_{13}^{n_5} r_{23}^{n_6} \times e^{-a_{01} r_{01}^2 - a_{02} r_{02}^2 - a_{03} r_{03}^2 - a_{12} r_{12}^2 - a_{13} r_{13}^2 - a_{23} r_{23}^2}. \quad (3.1.19)$$

Dla omawianego problemu całka master, której rozwiązanie analityczne jest znane, przyjmuje postać

$$f(0, 0, 0, 0, 0, 0) = \frac{1}{\pi^3} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 e^{-a_{01} r_{01}^2 - a_{02} r_{02}^2 - a_{03} r_{03}^2 - a_{12} r_{12}^2 - a_{13} r_{13}^2 - a_{23} r_{23}^2}. \quad (3.1.20)$$

Wykładnik wyrażenia 3.1.20 możemy zapisać inaczej, w notacji macierzowej

$$\sum a_{ij} r_{ij}^2 = \vec{r}^T \hat{M} \vec{r}, \quad \text{gdzie} \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 \\ \vec{r}_3 \end{pmatrix} \quad (3.1.21)$$

oraz

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} a_{01} + a_{12} + a_{13} & -a_{12} & -a_{13} \\ -a_{12} & a_{02} + a_{12} + a_{23} & -a_{23} \\ -a_{13} & -a_{23} & a_{13} + a_{23} + a_{03} \end{bmatrix} \quad (3.1.22)$$

Wykonując powyższe przekształcenie otrzymujemy znaną całkę Gaussa

$$\int d^3 \vec{r} e^{\vec{r}^T \hat{M} \vec{r}} = \frac{1}{|\hat{M}|^{3/2}} \quad (3.1.23)$$

gdzie

$$\begin{aligned} |\hat{M}| = & a_{01}a_{02}a_{03} + a_{01}a_{03}a_{12} + a_{02}a_{03}a_{12} + a_{01}a_{02}a_{13} + \\ & a_{02}a_{03}a_{13} + a_{01}a_{12}a_{13} + a_{02}a_{12}a_{13} + a_{03}a_{12}a_{13} + \\ & a_{01}a_{02}a_{23} + a_{01}a_{03}a_{23} + a_{01}a_{12}a_{23} + a_{02}a_{12}a_{23} + \\ & a_{03}a_{12}a_{23} + a_{01}a_{13}a_{23} + a_{02}a_{13}a_{23} + a_{03}a_{13}a_{23}. \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

Dowolność parametru n_1 w wyrażeniu (3.1.19) pochodzi od potęg n z dwóch elementów bazowych ϕ_i, ϕ_j , zatem konieczne było znalezienie związków rekurencyjnych w tym parametrze. W literaturze znane są metody wyznaczania zależności rekurencyjnych w bazie funkcji ECG dla atomów [71, 72]. Wyznaczenie podobnych zależności dla układu czterociałowego pozwoliło na szybkie wygenerowanie wszystkich całek niezbędnych do wyznaczenia odpowiednich elementów macierzowych.

Całki wchodzące w skład elementów macierzowych otrzymujemy różniczkując (3.1.24) po parametrach $a_{01}, a_{02} \dots a_{23}$. W dalszej części tej pracy dokonano zmiany oznaczeń, która usprawnia zapis otrzymywanych wyrażeń, i tak: $a_{01} = a_1, a_{02} = a_2, a_{03} = a_3, a_{12} = a_4, a_{13} = a_5, a_{23} = a_6, A = |\hat{M}|$. W przedstawionych poniżej wzorach możemy spotkać się z wyrażeniami typu A_i , które otrzymujemy poprzez

zróżniczkowanie $\partial_{a_i} A$. Analogicznie, wyrażenie A_{ij} odpowiada wyrażeniu $\partial_{a_i} \partial_{a_j} A$, itd. Zauważmy, że wszystkie a_i są w swojej pierwszej pochodnej w wyrażeniu A , zatem $A_{ii} = 0$.

Związki rekurencyjne

Poniżej zostały przedstawione wyprowadzone przez nas rekurencje dla czterociałowego układu opisanego przez nieadiabatywne funkcje ECG. Omawiane zależności pozwalają wyrazić całki wykorzystywane w obliczeniach wartości średnich większości operatorów pojawiających się w tej pracy

$$f(n_i) = \frac{n_i + 1}{2} A_i f(n_i - 2) \frac{1}{A} \quad (3.1.25)$$

$$f(-1_i, 2_j) = \frac{\frac{A_{ij} f(-1_i)}{2} + A_j f(1_i)}{A_i} \quad (3.1.26)$$

$$f(0_i, 2_j) = \frac{3}{2} \frac{A_j f(0_i)}{A} \quad (3.1.27)$$

$$f(n_i, 2_j) = \frac{-\frac{n_i}{2} A_{ij} f(n_i) + A_j f(n_i + 2)}{A_i} \quad (3.1.28)$$

$$f(0_i, -1_j) = \frac{2}{\sqrt{\pi} A \sqrt{A_j}} \quad (3.1.29)$$

$$f_a(n_i, -1_j) = \frac{A_{ij}}{A_j} \frac{1}{2} f(n_i - 2, -1_j) + \frac{n_i - 2}{2} f_a(n_i - 2, -1_j) \quad (3.1.30)$$

$$f_b(n_i, -1_j) = \frac{A_i}{A} f(n_i - 2, -1_j) + \frac{n_i - 2}{2} f_b(n_i - 2, -1_j) \quad (3.1.31)$$

$$f(n_i, -1_j) = f_a(n_i, -1_j) + f_b(n_i, -1_j) \quad (3.1.32)$$

$$f(-1_i, 4_j) = \frac{\frac{3}{2} A_{ij} f(-1_i, 2_j) + A_j f(1_i, 2_j)}{A_j} \quad (3.1.33)$$

$$f(0_i, 4_j) = \frac{5}{2} \frac{A_j f(0_i, 2_j)}{A} \quad (3.1.34)$$

$$\begin{aligned} f(n_i, 4_j) = & \frac{1}{A} \left(\frac{n_i + 1}{2} (-2 A_{ij} f(n_i - 2, 2_j)) \right. \\ & \left. + A_j f(n_i - 2, 4_j) + 2 A_j f(n_i, 2_j) \right) \end{aligned} \quad (3.1.35)$$

$$f(-1_i, 2_j, 2_k) = \frac{1}{A_i} \left(\frac{-A_{ijk}f(0_i)}{2} + \frac{A_{ij}f(-1_i, 2_k)}{2} \right. \\ \left. + A_{1j}f(-1, n)_i - A_{ij}f(1) + A_i f(1, 2)_j \right) \quad (3.1.36)$$

$$f(0_i, 2_j, 2_k) = \frac{-A_{jk}f(0_i, 2_j) + A_k f(0_i, 4_j)}{A_j} \quad (3.1.37)$$

$$f(n_i, 2_j, 2_k) = \frac{1}{A} \left(\left(\frac{n_i + 1}{2} (A_{ijk}f(n_i - 2) - A_{ij}f(n_i - 2, 2_k)) \right. \right. \\ \left. - A_{ik}f(n_i - 2, 2_j) \right) + A_j f(n_j - 2, 2_k) \\ \left. + A_j f(n_i - 2, 2_j) + A_k f(n_i, 2_j) - A_{jk}f(n_i) \right). \quad (3.1.38)$$

Przedstawione powyżej wzory są uniwersalne dla całek posiadającej ten sam zestaw wartości potęg n_i , z dokładnością do kolejności parametrów. Na przykład, znając rekurencję dla całek typu $f(n_i, 2)$, a tym samym dla konkretnego przykładu $f(2, 2)$ możemy odpowiednio permutując parametrami a_i dla $i = 1, 2, \dots, 6$ wyznaczyć wartość wyrażeń $f(2, 2, 0, 0, 0, 0)$, $f(2, 0, 0, 0, 2, 0)$, $f(2, 0, 0, 0, 0, 2)$, $\dots$.

Całki wykorzystywane w obliczaniu poprawki relatywistycznej

Nie wszystkie całki, za pomocą których wyrażamy elementy macierzowe operatorów relatywistycznych otrzymywanych w trakcie regularyzacji jesteśmy w stanie obliczyć w sposób analityczny. Całki, w których dwa lub więcej parametry n_i przyjmują wartości nieparzyste zostały obliczone efektywnie w sposób numeryczny. W tym celu wykorzystywana jest tożsamość (3.1.39), która pozwala na obniżenie o 1 wartości dowolnego indeksu n_i . Dla n_1 jest ona postaci

$$f(n_1 - 1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy f(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) |_{a_{1A} \rightarrow a_{1A} + y^2} \quad (3.1.39)$$

Dla przykładu, chcąc wyznaczyć wartość $f(9, 1, 0, 0, 0, 0)$, należy skorzystać z całki $f(9, 2, 0, 0, 0, 0)$ i podstawić $a_2 + y^2$ za a_2 . Na zmianę granic całkowania do przedziału $(0, 1)$ pozwala podstawienie $y = -1 + \frac{1}{x}$. Otrzymujemy w ten sposób przedział o skończonych granicach, dla którego stosowana jest m-punktowa kwadratura Gaussa z osobliwością logarytmiczną w punkcie brzegowym

$$\int_0^1 dx [W_1(x) + \ln(x)W_2(x)] = \sum_{m=1}^{i=1} w_i [W_1(x_i) + \ln(x_i)W_2(x_i)], \quad (3.1.40)$$

gdzie $W_{1,2}$ są dowolnymi wielomianami o maksymalnym stopniu $m - 1$, w_i są wagami, a x_i węzłami. Za pomocą powyższej kwadratury, całkę 3.1.39 można obliczyć następującym wyrażeniem

$$\begin{aligned} f(n_1 - 1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^m w_i (y_i + 1)^2 \\ &\times f(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) \big|_{a_{1A} \rightarrow a_{1A} + y^2} \quad (3.1.41) \end{aligned}$$

Aby uzyskać precyzję numeryczną na poziomie 16 cyfr znaczących, dla powyższej kwadratury wystarczy użyć 30 węzłów.

3.2 Dokładne wyznaczanie funkcji falowych

Obliczenia wariacyjne wykonywane dla funkcji falowych reprezentowanych przy użyciu baz funkcji wykładniczych Slatera oraz ECG pozwalają na otrzymanie bardzo precyzyjnych rozwiązań numerycznych dla równania Schrödingera. Wymaga to wielowymiarowej optymalizacji parametrów liniowych, jak i nieliniowych, których liczba rośnie wraz ze zwiększającymi się bazami, które docelowo zawierają setki, a nawet tysiące elementów. Co więcej, w przypadku stanów wzbudzonych, funkcja falowa przeważnie ma jeszcze bardziej złożoną strukturę. [73] Obliczenia wykonane przeze mnie w trakcie studiów doktorskich wymagały rozwinięcia specjalnego oprogramowania, dedykowanego poszczególnym zagadnieniom. W tej części pracy zostały przedstawione wykorzystane przez nas rozwiązania, które pozwoliły skonstruować programy umożliwiające efektywną optymalizację numerycznej funkcji falowej. Rozwinięte na potrzeby tej rozprawy oprogramowanie korzysta z implementacji metod algebry liniowej w ogólnodostępnej bibliotece HSL [74], w szczególności dotyczy to procedur do dekompozycji macierzy oraz rozwiązywania układów równań liniowych.

3.2.1 Metoda Ritza

Podstawowym problemem chemii kwantowej jest brak analitycznych rozwiązań stacjonarnego równania Schrödingera dla układów wieloelektronowych

$$E\Psi = H\Psi. \quad (3.2.1)$$

Zgodnie z zasadą wariacyjną, dla każdego przybliżonego rozwiązywania równania Schrödingera wykorzystującego funkcję próbną Ψ , obliczając wartość funkcjonału

$$\varepsilon(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.2.2)$$

otrzymamy wartość ε , która jest nie mniejsza od dokładnego rozwiązania stanu podstawowego. W metodzie Ritza wykorzystywana jest funkcja próbna Ψ , która

jest liniową kombinacją stałych funkcji bazy ψ_i

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (3.2.3)$$

Do wyznaczenia pozostają współczynniki liniowe c_i . Funkcje ψ_i , ψ_j wchodzące w skład bazy nie muszą być ortonormalne

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \mathbf{S}_{ij} \quad (3.2.4)$$

Macierz $\mathbf{S}_{ij}$ nazywamy macierzą całek nakrywania. Uwzględniając normalizację i podstawiając $\mathbf{H}_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} \psi_j \rangle$ otrzymujemy

$$\varepsilon = \frac{\langle \sum_{i=1}^N c_i \psi_i | \hat{H} \sum_{j=1}^N c_j \psi_j \rangle}{\langle \sum_{i=1}^N c_i \psi_i | \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i^* c_j S_{ij}} \quad (3.2.5)$$

Przekształcając dalej równanie i różniczkując $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c^*}$ dostajemy

$$\left(\sum_{j=1}^N c_j (H_{kj} - \varepsilon S_{kj}) \right) = 0 \quad \text{dla } k = 1, 2, \dots, N. \quad (3.2.6)$$

Z powyższych równań nie znamy wartości ε i wektora $\vec{c}$, który składa się z parametrów c_j . Wyznaczając energię nierelatywistyczną dla stanu podstawowego interesuje nas jedynie najmniejsza wartość ε , która w myśl zasady wariacyjnej nie może być mniejsza od rzeczywistej energii układu. Optymalizacja współczynników c_j sprowadza się do znalezienia minimalnego rozwiązania uogólnionego zagadnienia własnego (3.2.6), które można zapisać jako

$$\mathbf{H}\vec{c} = \varepsilon \mathbf{S}\vec{c}. \quad (3.2.7)$$

Macierz $\mathbf{H}$ składa się z elementów H_{kj} z równania (3.2.6), a macierz $\mathbf{S}$ z S_{kj} . Jeśli elementy bazy są ortogonalne, macierz $\mathbf{S}$ jest diagonalna. W szukaniu kolejnych wartości energii układu z pomocą przychodzi twierdzenie Hyllerasa, MacDonalda, Uhdheima [75, 76]. Mówi ono o tym, że kolejne wartości własne układu - $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots$, odpowiadają kolejnym energiom własnym $E_0 < E_1 < E_2 < E_3 < \dots$

hamiltonianu H .

3.2.2 Metoda odwrotnej iteracji

Jak wspomniano wcześniej, problem znalezienia odpowiedniego minimum polega na rozwiązaniu uogólnionego problemu własnego (3.2.7), gdzie $\vec{c}$ jest szukanym wektorem, a ε odpowiadającą mu wartością własną. Dla omawianego problemu zakłada się ponadto nieosobliwość lewej strony równania (3.2.8). Zaimplementowana przez nas metoda odwrotnej iteracji [77] wymaga startowego wektora $\vec{c}_0$ oraz podania wartości ε , która powinna być możliwie dobrym przybliżeniem poszukiwanej wartości własnej. Równanie liniowe dla omawianego problemu przyjmuje postać

$$(\mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S})\vec{c}_i = \mathbf{S}\vec{c}_{i-1}. \quad (3.2.8)$$

Jego rozwiązaniem jest wektor c_i bliski wektorowi własnemu, któremu odpowiada wartość własna ε . Wektor $\vec{c}_i$ wyznaczany jest jako rozwiązanie układu (3.2.8), a nową przybliżoną wartością własną ε_i jest

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i-1} + \frac{1}{\vec{c}_{i-1} \mathbf{S} \vec{c}_i}. \quad (3.2.9)$$

Procedura może być iterowana: w miejsce $\vec{c}_{i-1}$ należy podłożyć $\vec{c}_i$ i ponownie rozwiązać równanie. W ten sposób zbliżamy się do coraz bardziej dokładnego wyniku, ponieważ kolejne $\vec{c}_i$ coraz lepiej odpowiadają dokładnemu rozwiązaniu.

Przybliżoną wartością ε , która jest wykorzystywana w pierwszej iteracji, może być albo wartość zadana odgórnie przez nas, lub ta wyznaczona na podstawie wcześniejszej optymalizacji. Gdy generowana jest funkcja falowa lub, gdy chcemy skorzystać z bazy, która została wcześniej zoptymalizowana dla innego problemu, wykorzystanie zadanej przez nas wartości ma pozytywny wpływ na stabilność numeryczną bazy. Takie rozwiązanie nie sprawdza się jednak w kolejnych etapach, ponieważ otrzymywane w trakcie optymalizacji wartości energii stanowią lepsze przybliżenie szukanego minimum.

3.2.3 Dekompozycja macierzy

Do rozwiązania układu równań (3.2.8) niezbędne jest zastosowanie metod dekompozycji macierzy. Ze względu na złożoność numeryczną, rozwiązywanie układów równań liniowych metodami bezpośrednimi, to jest przez znalezienie macierzy odwrotnej do

$$\mathbf{A} = \mathbf{H} - \varepsilon \mathbf{S}, \quad (3.2.10)$$

jest nieefektywne. Z tego względu stosuje się metody, które pozwalają wykonać dekompozycję $\mathbf{A}$ na dwie macierze trójkątne - górną $\mathbf{U}$ oraz dolną $\mathbf{L}$

$$\mathbf{A} = \mathbf{LU}, \quad (3.2.11)$$

a następnie wykorzystują metody podstawiania, w przód dla macierzy trójkątnej dolnej oraz wstecznej dla macierzy trójkątnej górnej. W przeprowadzonych obliczeniach zostały wykorzystane dwie metody dekompozycji macierzy - Cholesky'ego oraz LU.

Dekompozycja Cholesky'ego

Gdy macierz $\mathbf{A}$ jest symetryczna

$$A_{ij} = A_{ji} \quad \text{dla } i, j = 0, \dots, N-1 \quad (3.2.12)$$

oraz dodatnio określona dla każdego wektora $\vec{c}$:

$$\vec{c} \mathbf{A} \vec{c} > 0, \quad (3.2.13)$$

można przeprowadzić jej dekompozycję metodą Cholesky'ego [78]. Metoda ta zakłada rozkład macierzy $\mathbf{A}$ na macierz trójkątną $\mathbf{L}$ oraz jej transpozycję $\mathbf{L}^T$

$$\mathbf{A} = \mathbf{L} \mathbf{L}^T, \quad (3.2.14)$$

która traktowana jest jako górna część trójkątna.

Gdy poszukiwane są stany wzbudzone wibracyjnie, macierz $\mathbf{A}$ przestaje być dodatnio określona. To sprawia, że wykorzystywanie dekompozycji Cholesky'ego przestaje być możliwe. Z pomocą przychodzi alternatywna wersja iteracji odwrotnej, która nie poszukuje wektora odpowiadającego wybranej wartości własnej ε , ale kilku wartościom własnym - jest to tzw. *iteracja odwrotna na podprzestrzeniach*. [77] Wykorzystanie tej metody do optymalizacji funkcji falowej stanów wzbudzonych wibracyjnie było szczególnie przydatne na początku obliczeń, kiedy najistotniejsza jest stabilizacja bazy odpowiadającej poszukiwanej wartości własnej.

Dekompozycja LU

W kolejnych etapach optymalizacji stanów wzbudzonych wibracyjnie wykorzystywana jest metoda dekompozycji LU, która nie wymaga wykorzystywania dodatkowo określonej macierzy. Dekompozycję LU definiuje się jako

$$PA = LU, \quad (3.2.15)$$

gdzie L i U to wcześniej wspomniane macierze dolna i górna, a P jest macierzą permutacji rozmiaru $N \times N$. Obecność macierzy P , a dokładniej stosowanie tzw. *pivotingu* pozwala na uniknięcie sytuacji, w której na skutek eliminacji Gaussa doszłoby do złego uwarunkowania macierzy i dzielenia przez wyrazy bliskie zeru.

3.2.4 Optymalizacja nieliniowych współczynników wariacyjnych

Do optymalizacji współczynników nieliniowych obecnych w funkcjach falowych zostały wykorzystane dwie metody. Pierwsza z nich, metoda bezgradientowa, umożliwia poszukiwanie minimum funkcji wielu zmiennych bez znajomości pochodnych cząstkowych tej funkcji po parametrach nieliniowych. Metoda Powella opisana w [79] polega na minimalizacji wartości funkcji poprzez wprowadzenie nowych sprzężonych kierunków do istniejącej i ortogonalnej bazy. Jedynym warunkiem koniecznym dla omawianej metody jest wstępne oszacowanie minimum funkcji. Każda kolejna iteracja zaczyna się od poszukiwania liniowo niezależnych kierunków zaczynając od wybranego punktu starwowego - najlepiej znanego przybliżenia minimum. Przy ko-

lejných powtórzeniach kierunki dobierane są tak, by były sprzężone z tymi już istniejącymi. Wadą takiego rozwiązania jest to, że w momencie wzrostu liczby optymalizowanych parametrów prawdopodobieństwo wyboru nowego kierunku spadku funkcji staje się coraz mniejsze. Wykorzystany przez nas algorytm *VA24* został pobrany z biblioteki HSL. [74]

Kolejna metoda, która została wykorzystana przez nas do optymalizacji nieliniowych współczynników wariacyjnych także pochodzi z biblioteki HSL, tj. algorytm *VA13*. Opiera się on na metodzie Broydena-Fletcher-Goldfarba-Shanno (BFGS). Do znalezienia minimum energii algorytm nie wymaga obliczenia macierzy drugich pochodnych, co więcej wykorzystywany jest nie sam hesjan, ale jego odwrotność wyznaczona na podstawie wartości gradientu. Wykorzystanie kolejnych przybliżeń hesjanu, gwarantując tym samym jego dodatnie określenie, zapewnia ciągle obniżanie wartości funkcji, również z dala od obszaru, w którym znajduje się minimum. Zaimplementowany algorytm, choć opiera się na metodzie BFGS, różni się od niego sposobem poszukiwania nowych kierunków. Do ich wyznaczenia wykorzystuje się zarówno interpolację wielomianami trzeciego stopnia, jak i ekstrapolację opartą na splajnach. [74]

3.2.5 Optymalizacja funkcji falowej

Opisane metody numeryczne pozwoliły nam rozwinąć oprogramowanie, które umożliwiło efektywne optymalizowanie wieloparametrowej funkcji falowej, a dokładniej, współczynników liniowych oraz nieliniowych obecnych w bazie funkcji falowej. Schemat działania takiego programu jest następujący

1. Wyznaczenie wartości własnej (optymalizowanej wielkości) oraz odpowiadającego jej wektora własnego - czyli wektora składającego się z parametrów liniowych elementów bazy.
2. Optymalizacja współczynników nieliniowych obecnych w jednym, i -tym elemencie funkcji bazowej.
3. Powtórzenie kroku (1).
4. W przypadku, gdy dokonana zmiana współczynników nieliniowych i -tego elementu bazy w znacznym stopniu poprawiła optymalizowaną wartość, element

ten otrzymuje wyższy priorytet, tak aby szybciej miał szansę zostać ponownie zmieniony.

Stosowane z punktu (4) kryterium jest typowo heurystyczne i wynika ono z doświadczenia zdobytego w trakcie przeprowadzania wielu optymalizacji.

3.2.6 Generowanie i redukcja elementów bazy

O tym jak ważne jest sukcesywne usuwanie niektórych elementów bazy funkcji falowej, a także o tym, że tylko część z nich efektywnie poprawia optymalizowaną wartość, mogą świadczyć wyniki dotyczące cząsteczki wodoru w stanie podstawowym otrzymane przy wykorzystaniu funkcji typu ECG. W 2009 roku Bubin wraz ze współpracownikami [80] przy użyciu 10 000 funkcji Gaussa przedstawił o rząd mniej dokładne wyniki, niż te otrzymane przez nas przy użyciu prawie pięciokrotnie mniejszej bazy [19].

Jak zostało zauważone, stosowanie nawet najbardziej wyszukanych metod optymalizacji nie gwarantuje otrzymania dobrej jakości funkcji falowej. Jest to związane z tym, że pojawiające się w bazie funkcji falowej parametry dyskretne, np. rotacyjne współczynniki kątowe czy potęga wykładnika międzyjądrowego, nie ulegają wyżej opisanej optymalizacji. Stąd też sposób generowania nowych elementów bazy, jak i usuwania tych, które jej istotnie nie poprawiają, ma kluczowe znaczenie dla jakości otrzymanego wyniku.

Dla przykładu, w jednej ze zoptymalizowanych funkcji falowych o rozmiarze 512, istnieją elementy wnoszące wkład do energii nierelatywistycznej w zakresie od 10^{-8} do 10^{-4} . Jednakże, na początku optymalizacji takiej bazy - czyli po rozszerzeniu bazy o mniejszym rozmiarze, mogą pojawiać się elementy, których wkład szacowany jest na poziomie 10^{-12} . Pozostawianie ich w funkcji falowej spowolniłoby znacznie optymalizację. Z tego względu, cały opisywany proces nie polegał jedynie na optymalizacji współczynników liniowych oraz nieliniowych, ale także na systematycznym selekcionowaniu istotnych elementów, a tym samym redukcji wielkości bazy funkcji falowej. Wysokiej jakości funkcje falowe pozwoliły na otrzymanie precyzyjnych wyników wyznaczanych wartości oczekiwanych, nawet dla stosunkowo małych baz.

Schemat działania programu pozwalającego na usunięcie zbędnych elementów funkcji falowej jest następujący:

1. Usunięcie i -tego elementu bazy.
2. Wyznaczenie optymalizowanej wartości dla nowo stworzonej funkcji falowej przy użyciu m.in. odwrotnej iteracji.
3. Powtórzenie kroków (1) oraz (2) dla każdego (i -tego) elementu bazy.
4. Uszeregowanie elementów bazy funkcji falowej względem malejącej różnicy pomiędzy wynikiem dla bazy pełnej i tej, w której został pominięty wybrany (i -ty) element.
5. Usunięcie tych elementów bazy, które w najmniejszym stopniu poprawiają otrzymywaną wartość.

Co więcej, program umożliwia usuwanie elementów, które mogłyby powodować liniowe zależności i zagrażać stabilności bazy. Ze względu na normalizację, nowe współczynniki liniowe mogą nie oddawać w pełni tego, które elementy bazy w rzeczywistości najlepiej poprawiały optymalizowaną wartość. Niemniej jednak, takie podejście sprawdza się w trakcie obliczeń, co było widoczne podczas stopniowego zwiększania i zmniejszania rozmiaru bazy.

W momencie generowania nowych elementów bazy funkcji falowej, przyjmowany był rozkład jednorodny współczynników nieliniowych. Jednakże, analizując wartości parametrów otrzymanych w trakcie obliczeń wstępnych można zauważyć, że dużo lepszym rozwiązaniem jest przyjęcie rozkładu normalnego. Średnia μ i odchylenie standardowe σ wyznaczone są na bieżąco w trakcie zwiększania rozmiaru bazy funkcji falowej, a same wartości współczynników generowane są za pomocą transformacji Boxa-Mullera [81]

$$a = \mu + \sigma \sqrt{-2 \ln Z_1} \cos(2\pi Z_2), \quad (3.2.16)$$

gdzie a jest współczynnikiem wariacyjnym, a Z_1 i Z_2 są niezależnymi zmiennymi losowymi z przedziału $(0, 1]$. Takie podejście zostało wykorzystane zarówno w przypadku funkcji wykładniczych Slatera dla atomu helu jak i jawnie skorelowanych funkcji Gaussa dla cząsteczki wodoru.

3.2.7 Optymalizacja stanów wzbudzonych rotacyjnie

Optymalizując stany wzbudzone rotacyjnie cząsteczki wodoru zauważyłam, że nie każdy zestaw współrzędnych kątowych występował równie często w zoptymalizowanej bazie. Co za tym idzie, po wykonaniu optymalizacji wstępnych konieczna była analiza struktury bazy. Opracowane i zaimplementowane przeze mnie algorytmy umożliwiły efektywne generowanie nowych elementów bazy funkcji falowej, co znacznie przyspieszyło proces optymalizacji.

współczynniki katowe	gerade(%)	ungerade(%)	gerade : ungerade
$r_{01}r_{01}$	81.9	7.98	10.263
$r_{01}r_{02}$	4.26	3.4	1.253
$r_{02}r_{02}$	1.06	0.319	3.323
$r_{02}r_{03}$	0.638	0.426	1.498

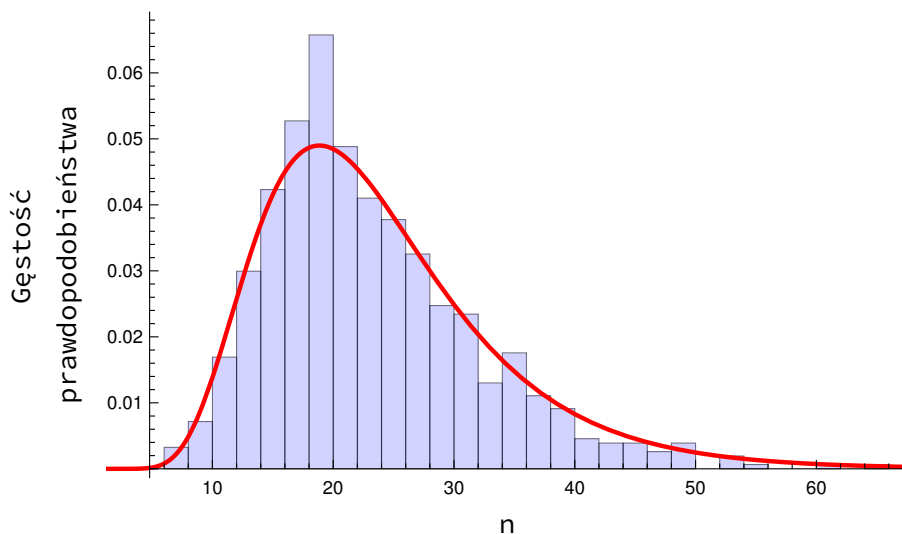
Tabela 3.1: Częstość występowania - wyrażona w procentach - poszczególnych elementów funkcji falowej o określonych współczynnikach kątowych dla cząsteczki HD w stanie $J = 2$, $v = 0$ w zależności od symetrii gerade/ungerade. Powyższe dane pokazują jak istotne było rozszerzanie bazy o czynniki, które miały realną szansę poprawić zoptymalizowaną wartość. Przyjęcie rozkładu jednorodnego sprawiałoby, że ponad połowa elementów bazy, pomimo optymalizacji współczynników liniowych i nieliniowych zostałaby usunięta w trakcie redukcji rozmiaru bazy funkcji falowej. Szczególnie interesujące jest to, że stosunek elementów gerade do ungerade różni się dla każdego zestawu współczynników kątowych.

3.2.8 Rozkład potęg wykładnika międzyjądrowego

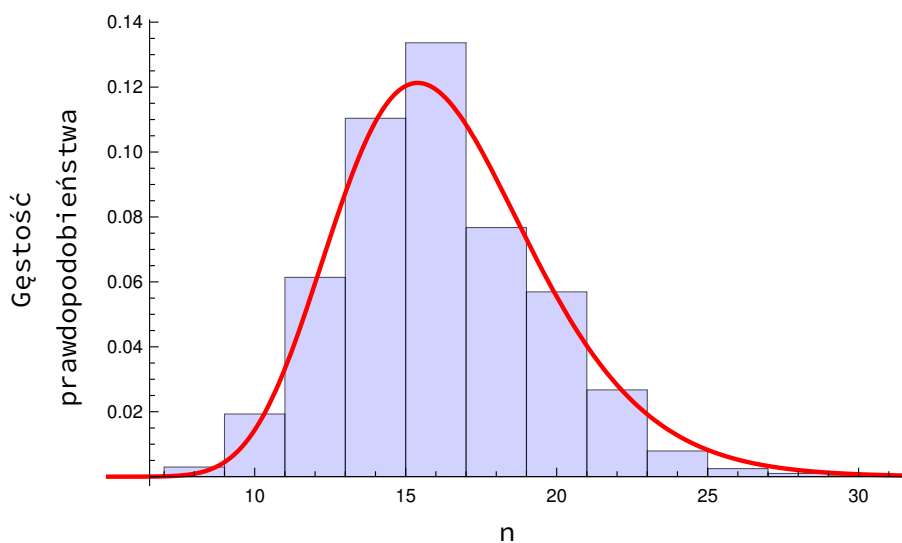
Jak zostało wcześniej wspomniane, zachowanie funkcji falowej w zależności od odległości międzyjądrowej jest modelowane nie tylko przez współczynnik nieliniowy a_{01} , ale również przez potęgę n znajdującą się przed wykładnikiem - patrz równanie (3.1.12). Wartość n , podobnie jak współczynniki katowe, jest ustalana dla danego elementu bazy w trakcie jej rozszerzania i nie ulega optymalizacji. Co więcej, zakres n został ograniczony do liczb dodatnich parzystych nie większych od 80 i był generowany zgodnie z rozkładem logarytmicznie-normalnym. Okazało się bowiem, że pomimo generowania potęg n dla elementów bazy zgodnie z rozkładem jednorodnym, funkcje z niektórymi wartościami parametru n nie wносиły istotnego wkładu do energii. Tym samym, ich liczba malała podczas całego procesu zwiększania i zmniejszania rozmiaru bazy. Przedstawione wykresy przedstawiają gęstość prawdopodobieństwa

w zależności od wartości parametru n . W obu przypadkach możemy zauważyć, że rozkłady są prawostronnie skośne, a przyjęte ograniczenie wartości n nie wpływa istotnie na jakość funkcji falowej.

Rysunek 3.2: Poniższy histogram dotyczy optymalizacji energii nierelatywistycznej dla cząsteczki H_2 w stanie $J = 1, v = 0$. Czerwonym kolorem została zaznaczona krzywa odpowiadająca rozkładowi logarytmicznie-normalnemu $n \sim \Lambda(3.096, 0.3989)$. Łatwo zauważyć, że wspomniany rozkład dość dobrze modeluje częstość występowania funkcji o określonej wartości n .



Rysunek 3.3: Poniższy histogram dotyczy optymalizacji energii nierelatywistycznej dla cząsteczki H_2 w stanie $J=2, v=0$. Podobnie jak wcześniej, na czerwono zaznaczono krzywą logarytmicznie-normalną $n \sim \Lambda(2.778, 0.209)$.



Rozdział 4

Wyznaczanie wartości średnich operatorów

W poniższym rozdziale przedstawione są wyniki numeryczne będące podstawą otrzymania przewidywań teoretycznych dla zagadnień przedstawionych w tej pracy. Dla badanych układów zestawiono wyniki energii nierelatywistycznych otrzymane w różnych rozmiarach baz. Odpowiadające tym energiom funkcje falowe zostały wykorzystane do wyznaczania wartości średnich. W przypadku atomu helu są to składowe poprawki QED do stałej ekranowania jądra atomowego. Dla cząsteczki wodoru oprócz wartości średnich operatorów tworzących wiodący rząd stałej ekranowania, pokazane są wyniki operatorów relatywistycznych pochodzących z hamiltonianu Breit-Pauliego (2.2.4) dla różnych stanów rotacyjno-wibracyjnych. Podane są też sposoby obliczania wartości średnich operatorów wyższych rzędów.

4.1 Poprawka QED do stałej ekranowania helu-3

Obliczenia dotyczące stałej ekranowania zostały przeprowadzone dla trzech rozmiarów baz funkcji falowej $N = 128, 256, 512$. Systematyczne zwiększanie rozmiaru bazy pozwoliło na obserwację numerycznej zbieżności i estymację niepewności dla wszystkich wyznaczanych wkładów. Tabela 4.1 przedstawia zbieżność energii nierelatywistycznej dla stanu podstawowego atomu helu.

Obliczanie wartości średnich operatorów drugiego rzędu $\langle Q_a \frac{1}{(E-H)'} Q_b \rangle$ wymaga dodatkowej optymalizacji, ze względu na obecną tam rezolwentę $\left(\frac{1}{(E-H)'} \right)$. Dla

Tabela 4.1: Energia nierelatywistyczna

operator	wartość
128	-2.903 724 377 020 663 302 0
256	-2.903 724 377 034 114 065 5
512	-2.903 724 377 034 119 561 1
∞	-2.903 724 377 034 119 59(1)

omawianego przypadku, zostały zoptymalizowane symetryczne wyrażenia typu

$$Y_b = \left\langle Q_b \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_b \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_b | \psi_i \rangle, \text{ gdzie} \quad (4.1.1)$$

$$|\psi_i\rangle = \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_b |\psi_0\rangle. \quad (4.1.2)$$

W następnym kroku wartość średnia została wyznaczona jako

$$Y = \left\langle Q_a \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_b \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_a | \psi_i \rangle. \quad (4.1.3)$$

Takie rozwiązanie znajduje zastosowanie, gdy możliwe jest przeniesienie dokładności z wyrażenia (4.1.1) na (4.1.3) - patrz Tabela 4.2. W przypadku operatorów obecnych w poprawce $\sigma^{(5)}$ omawiane rozwiązanie jest wystarczająco skuteczne do otrzymania precyzyjnych i dokładnych wyników. Analogiczne rozwiązanie można zastosować dla operatorów trzeciego rzędu. W przypadku omawianych operatorów wyższych rzędów, funkcja falowa stanu podstawowego była tego samego rozmiaru, co rezolwenta stanu pośredniego.

Tabela 4.2: Dzięki przeniesieniu zbieżności operatora $Y_1^{(e)} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ na σ_{B0} optymalizacja tylko jednego stanu pośredniego wystarczyła do otrzymania wyników o satysfakcjonującej dokładności.

N	$Y_1^{(e)}$	σ_{B0}
128	0.999 449 331 958 277	70.054 165 224 129 613
256	0.999 449 331 728 940	70.054 125 876 326 984
512	0.999 449 331 728 574	70.054 125 102 765 359

Poprawka $\sigma^{(5)}$ do stałej ekranowania helu-3 dana jest wzorem

$$\begin{aligned}
\tilde{\sigma}^{(5)} &= \tilde{\sigma}_{B0} + \tilde{\sigma}_{B1} + \tilde{\sigma}_{B2} + \tilde{\sigma}_{B3} + \tilde{\sigma}_{A1} + \tilde{\sigma}_{A2}, \\
\tilde{\sigma}_{B0} &= \frac{2}{3} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \right. \\
&\quad \times \left[\frac{4Z}{3} \left(\frac{19}{30} + \ln(\alpha^{-2}) \right) [\delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2)] + \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) \delta v(\vec{r}) - \frac{7}{6\pi} P \left(\frac{1}{r_{12}^3} \right) \right] \Bigg\rangle, \\
\tilde{\sigma}_{B1} &= \left(\frac{20}{9} \ln(\alpha^{-2}) - \frac{1361}{540} \right) \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle, \\
\tilde{\sigma}_{B2} &= -\frac{1}{3} \left\langle (\delta(\vec{r}_1) - \delta(\vec{r}_2)) \frac{1}{E_0 - H_0} \left[\frac{4}{3} \vec{p}_1^2 - \frac{4}{3} \vec{p}_2^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{3r^3} \vec{r}_{12} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \right] \right\rangle \\
\tilde{\sigma}_{B3} &= -\frac{3}{16\pi} \left\langle \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\
&\quad \times \left[Z \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - Z \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} + \frac{r_{12}^i (r_1^j + r_2^j)}{3 r_{12}^3} + \frac{2}{3} (p_1^i p_1^j - p_2^i p_2^j) \right]^{(2)} \Bigg\rangle, \\
\tilde{\sigma}_{A1} &= \frac{2}{9\pi} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1}, \\
\tilde{\sigma}_{A2} &= -\frac{1}{9\pi} \mathcal{D}_{A2} (1 + 3 \ln k_{A2}).
\end{aligned}$$

Wartości średnie operatorów wchodzących w skład poprawki $\sigma^{(5)}$ zostały umieszczone w poniższych tabelach. Szybka zbieżność wyników jest zasługą m.in. zastosowanej bazy funkcji wykładniczych Slaterra, która cechuje się bardzo dobrymi własnościami analitycznymi.

$$\sigma^{(5)} = \sigma_{A0}^{(5)} + \sigma_{LA1}^{(5)} + \sigma_{LA2}^{(5)} \quad (4.1.4)$$

$$\sigma_{A0}^{(5)} = \sigma_{B0} + \sigma_{B1} + \sigma_{B2} + \sigma_{B3} \quad (4.1.5)$$

Tabela 4.3: Wartości średnie operatorów pierwszego rzędu $\tilde{\sigma}^{(5)}$

N	σ_{B0}	σ_{B1}	σ_{B2}	σ_{B3}
128	70.054 165 22	-55.342 085 573	4.188 033 5444	0.011 24
256	70.054 125 87	-55.342 119 622	4.188 033 4811	0.011 53
512	70.054 125 10	-55.342 119 085	4.188 033 4539	0.011 64

$$\tilde{\sigma}_{A1} = \frac{2}{9\pi} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1}, \quad (4.1.6)$$

$$\tilde{\sigma}_{A2} = -\frac{1}{9\pi} \mathcal{D}_{A2} (1 + 3 \ln k_{A2}) \quad (4.1.7)$$

$$U = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (4.1.8)$$

Tabela 4.4: Poprawki typu Bethe-logarytm

N	$\ln k_0$	$\ln k_{A1}$	$\ln k_{A2}$
128	4.370 148 119	4.829 411 04	4.638 644 31
256	4.370 160 124	4.829 409 40	4.638 646 92
512	4.370 160 218	4.829 409 45	4.638 646 97

Tabela 4.5: $\sigma^{(5)}$ Poniższa tabela przedstawia wartości średnie operatorów zawierających poprawki typu Bethe-logarytm oraz wynik końcowy $\tilde{\sigma}^{(5)}$

N	$\sigma_{A1}^{(5)}$	$\sigma_{A2}^{(5)}$	$\tilde{\sigma}^{(5)}$
128	33.750 597 121	-47.976 639 515	4.685 313 446 8
256	33.750 602 895	-48.006 991 419	4.655 181 583 9
512	33.750 677 345	-48.007 567 525	4.654 792 107 1

Otrzymany wynik - $\tilde{\sigma}^{(5)}$ - pozwolił na dokładne wyznaczenie stałej ekranowania dla helu-3. Końcowy wynik został przedstawiony w Rozdziale 5.

4.2 Izotopologii cząsteczki wodoru

4.2.1 Energia nierelatywistyczna

W poniższych tabelach przedstawione są energie nierelatywistyczne otrzymane dla cząsteczek H_2 , HD oraz HT . Zgodnie z teorią NRQED, kolejne poprawki do poziomów energii, a także własności układu takich jak stała ekranowania, wyznaczone są jako wartości oczekiwane z bazy funkcji falowej zoptymalizowanej dla hamiltonianu nierelatywistycznego. Dokładność obliczanych poprawek ściśle zależy od jakości zoptymalizowanej bazy funkcji falowej, a co więcej, wyznaczone wielkości są zwykle o kilka rzędów mniej dokładne od otrzymanej energii nierelatywistycznej. Przedstawione wartości są zestawione z najdokładniejszymi wynikami [67–69], wyznaczonymi w oparciu o funkcje wykładnicze.

Tabela 4.6: Zbieżność energii nierelatywistycznej w bazie naECG dla cząsteczek HD oraz HT w stanie podstawowym ($J = 0$, $v = 0$). Otrzymane bazy pozwoliły na wyznaczenie poprawki QED do stałej dysocjacji, oraz stanowiły funkcję zewnętrzną przy wyznaczaniu wiodącego rzędu stałej ekranowania.

Baza	HD	HT
Energia nierelatywistyczna		
256	-1.165 471 628 966	-1.166 001 763 874
512	-1.165 471 917 681	-1.166 002 029 804
768	-1.165 471 922 466	-1.166 002 035 150
1024	-1.165 471 923 333	-1.166 002 036 515
1536	-1.165 471 923 801	-1.166 002 036 817
naJC [67, 69]	-1.165 471 923 964 29	-1.166 002 037 328 64(3)

Tabela 4.7: Zbieżność energii nierelatywistycznej w bazie naECG dla cząsteczki H_2 we wzbudzonym stanie rotacyjnym $J = 1$. W przypadku wibracyjnego stanu podstawowego $v = 0$ otrzymane bazy zostały wykorzystane do wyznaczania wiodącego rzędu stałej ekranowania.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.163 484 413 183	-1.144 545 344 612	-1.126 668 462 498
256	-1.163 485 128 981	-1.144 551 804 679	-1.126 689 846 181
512	-1.163 485 169 349	-1.144 552 414 717	-1.126 691 204 847
1024	-1.163 485 172 147	-1.144 552 449 102	
2048	-1.163 485 172 278		
naJC	-1.163 485 172 314 0	-1.144 552 451 737 11	-1.126 691 363 266 7

Tabela 4.8: Energie nierelatywistyczne otrzymane w bazie naECG dla cząsteczki HD w pierwszym stanie wzbudzonym rotacyjnie $J = 1$. Wyniki zostały przedstawione dla stanów wibracyjnych $v = 0, 1, 2$.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.165 064 451 559	-1.148 527 110 157	-1.132 784 490 681
256	-1.165 065 077 000	-1.148 533 038 509	-1.132 807 008 580
512	-1.165 065 369 626	-1.148 533 562 915	-1.132 809 480 331
1024	-1.165 065 376 259	-1.148 533 609 660	
2048	-1.165 065 376 822		
naJC	-1.165 065 376 941 53	-1.148 533 615 356 58	-1.132 809 980 890 32

Tabela 4.9: Energie nierelatywistyczne otrzymane w bazie naECG dla cząsteczki H_2 w drugim stanie wzbudzonym rotacyjnie $J = 2$. Wyniki zostały przedstawione dla stanów wibracyjnych $v = 0, 1, 2$.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.162 409 784 292	-1.143 525 066 948	-1.125 694 373 340
256	-1.162 410 360 708	-1.143 530 993 173	-1.125 719 533 268
512	-1.162 410 405 986	-1.143 531 366 787	-1.125 722 574 270
1024	-1.162 410 408 938	-1.143 531 397 403	-1.125 722 821 489
2048	-1.162 410 409 063		
naJC	-1.162 410 409 1311	-1.143 531 399 328 50	-1.125 722 849 734 88

Tabela 4.10: Energie nierelatywistyczne otrzymane w bazie naECG dla cząsteczki HD w drugim stanie wzbudzonym rotacyjnie $J = 2$. Wyniki zostały przedstawione dla stanów wibracyjnych $v = 0, 1, 2$.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.164 254 283 561	-1.147 750 636 732	-1.132 023 193 790
256	-1.164 255 013 646	-1.147 757 330 028	-1.132 065 219 282
512	-1.164 255 077 155	-1.147 758 276 115	-1.132 068 356 728
1024	-1.164 255 082 570	-1.147 758 367 233	
naJC	-1.164 255 083 090 94(3)	-1.147 758 378 109 83(3)	-1.132 069 097 950 27(6)

4.2.2 Nieadiabatyczne efekty relatywistyczne

Poprawkę relatywistyczną można przedstawić za pomocą sumy operatorów zre-gularyzowanych $E_{REL,reg}$ oraz tych oryginalnie obecnych w hamiltonianie Breit-Pauliego - E_{REL}

$$E_{REL} = -\frac{1}{8}Q_1 + \frac{1}{8}Q_2 + \frac{1}{4}Q_3 - \frac{1}{2}Q_4 + \frac{1}{2}Q_5 - \frac{1}{2}Q_6 \quad (4.2.1)$$

$$E_{REL,reg} = -\frac{1}{8}Q_{1A} + \frac{1}{4}Q_{1B} + \frac{1}{8}Q_2 - \frac{1}{2}Q_4 + \frac{1}{2}Q_5 - \frac{1}{2}Q_6 \quad (4.2.2)$$

gdzie

- $Q_1 \equiv \langle p_2^4 + p_3^4 \rangle$
- $Q_{1A} \equiv 4 \left\langle (E_0 - V)^2 + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2 \right\rangle$
- $Q_{1B} \equiv -\langle 2p_2^2 p_3^2 \rangle$
- $Q_2 \equiv \left\langle \sum_{a,X} \left(1 + \frac{1}{m_0 m_1}\right) 4\pi \delta^3(r_{aX}) \right\rangle$
- $Q_3 \equiv \langle 4\pi \delta^3(r_{12}) \rangle$
- $Q_4 \equiv \left\langle p_2^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{23}} + \frac{r_{23}^i r_{23}^j}{r_{23}^3} \right) p_3^j \right\rangle$
- $Q_5 \equiv \left\langle \sum_{X,a} \frac{1}{m_X} p_X^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{Xa}} + \frac{r_{Xa}^i r_{Xa}^j}{r_{Xa}^3} \right) p_a^j \right\rangle$
- $Q_6 \equiv \left\langle \frac{1}{m_0 m_1} p_0^i \left(\frac{\delta^{ij}}{r_{01}} + \frac{r_{01}^i r_{01}^j}{r_{01}^3} \right) p_1^j \right\rangle$

Na następnych stronach znajdują się tabele przedstawiające wartości średnie operatorów $Q_1 \dots Q_6$ dla cząsteczek H_2 oraz HD . Tabele dotyczą stanów wzbudzonych rotacyjno-wibracyjnie dla $J = 1, 2$ oraz $v = 0, 1, 2$. Do wyznaczenia wartości oczekiwanych operatorów posłużyły funkcje falowe, których energie nierelatywistyczne przedstawiono w tabelach 4.7, 4.8, 4.9 oraz 4.10. Operator Q_{1B} , w przeciwieństwie do pozostałych, został wyznaczony przy użyciu funkcji spełniających warunek ostrza elektronowego. Wyniki energii nierelatywistycznej wyznaczone przy wykorzystaniu tego typu funkcji zostały przedstawione w Dodatku B.

Tabela 4.11: H₂ $J = 1$

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Q_1			
128	12.990 765 90	12.627 978 19	12.290 422 04
256	12.989 289 92	12.626 166 26	12.288 790 80
512	12.988 963 33	12.625 333 33	12.288 367 37
1024	12.988 832 66	12.624 948 50	
2048	12.988 793 60		
Q_{1A}			
128	15.583 974 92	15.127 368 28	14.703 126 87
256	15.584 274 98	15.128 868 97	14.707 251 16
512	15.584 298 95	15.129 055 23	14.707 916 05
1024	15.584 299 72	15.129 082 57	
2048	15.584 299 34		
Q_{1B}			
128	1.500 053 331	1.441 083 165	1.386 315 219
256	1.500 045 801	1.441 087 498	1.386 337 884
512	1.499 534 825	1.440 733 559	1.386 098 638
1024	1.499 521 064	1.440 566 879	
Q_2			
128	11.329 928 36	10.988 443 31	10.668 187 23
256	11.330 154 28	10.989 350 70	10.670 606 61
512	11.330 175 60	10.989 472 79	10.671 019 98
1024	11.330 178 09	10.989 495 91	
2048	11.330 178 36		
Q_3			
128	0.202 256 876 8	0.188 810 368 2	0.175 861 168 4
256	0.202 281 547 2	0.188 928 525 3	0.176 142 919 9
512	0.202 283 038 3	0.188 943 206 5	0.176 161 845 4
1024	0.202 283 278 6	0.188 945 000 9	
2048	0.202 283 304 0		
Q_4			
128	9.245 530 233	8.774 860 005	8.314 065 246
256	9.244 354 617	8.769 792 276	8.301 679 670
512	9.244 279 935	8.769 136 586	8.300 844 586
1024	9.244 267 055	8.769 044 962	
2048	9.244 265 741		
$Q_5 \cdot 10^3$			
128	-2.713 476 042	-2.636 220 276	-2.564 068 726
256	-2.713 469 182	-2.636 567 804	-2.565 654 775
512	-2.713 435 715	-2.636 628 560	-2.565 78 2571
1024	-2.713 435 024	-2.636 625 966	
2048	-2.713 435 017		
$Q_6 \cdot 10^6$			
128	-3.865 671 562	-10.517 180 66	-16.134 101 63
256	-3.865 555 258	-10.514 576 41	-16.128 003 96
512	-3.865 559 092	-10.514 363 41	-16.127 734 17
1024	-3.865 558 294	-10.514 354 76	
2048	-3.865 558 298		

Tabela 4.12: HD $J = 1$

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Q_1			
128	13.027 213 30	12.709 337 29	12.411 954 02
256	13.026 206 67	12.708 298 40	12.409 852 89
512	13.025 863 11	12.707 057 92	12.409 030 99
1024	13.025 695 73	12.706 883 50	
2048	13.025 633 09		
Q_{1A}			
128	15.629 670 48	15.229 263 18	14.854 500 10
256	15.629 933 97	15.230 862 33	14.857 047 76
512	15.629 979 42	15.231 038 60	14.857 860 23
1024	15.629 983 33	15.231 072 89	
2048	15.629 983 22		
Q_{1B}			
128	1.505 621 347	1.453 910 412	1.404 990 002
256	1.505 581 258	1.453 963 065	1.405 553 606
512	1.504 341 674	1.453 090 531	1.405 496 296
1024	1.504 260 724	1.452 710 624	
Q_2			
128	11.362 091 12	11.063 138 59	10.781 247 16
256	11.362 271 99	11.064 070 30	10.782 476 27
512	11.362 304 77	11.064 188 66	10.782 937 17
1024	11.362 309 06	11.064 213 32	
2048	11.362 309 87		
Q_3			
128	0.203 399 783 1	0.191 679 557 1	0.180 328 533 7
256	0.203 419 000 4	0.191 766 896 7	0.180 545 276 6
512	0.203 421 175 0	0.191 784 253 6	0.180 577 437 0
1024	0.203 421 609 6	0.191 785 343 7	
2048	0.203 421 668 9		
$Q_4 \cdot 10^2$			
128	9.285 661 570	8.876 301 147	8.477 930 981
256	9.284 734 627	8.872 574 033	8.466 344 117
512	9.284 662 560	8.871 793 536	8.464 891 353
1024	9.284 640 935	8.871 745 327	
2048	9,284 637 572		
$Q_5 \cdot 10^3$			
128	-2.040 907 980	-1.990 060 219	-1.942 055 178
256	-2.040 965 733	-1.987 726 038	-1.939 768 925
512	-2.039 574 215	-1.987 318 068	-1.938 775 546
1024	-2.039 572 544	-1.987 272 500	
2048	-2.039 570 627		
$Q_6 \cdot 10^6$			
128	-2.236 680 233	-6.163 600 293	-9.570 085 481
256	-2.236 624 105	-6.164 848 532	-9.567 066 771
512	-2.236 658 307	-6.164 941 279	-9.566 939 827
1024	-2.236 656 410	-6.164 945 580	
2048	-2.236 656 179		

Tabela 4.13: H₂ $J = 2$

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Q_1			
128	12.953 030 27	12.592 027 41	12.257 336 18
256	12.952 432 96	12.591 710 89	12.255 879 21
512	12.952 187 15	12.590 893 50	12.256 254 27
1024	12.952 053 91	12.590 452 01	12.255 952 31
2048	12.952 030 48		
Q_{1A}			
128	15.538 528 18	15.083 533 79	14.662 672 08
256	15.538 792 02	15.086 266 28	14.666 561 29
512	15.538 821 40	15.086 410 84	14.667 874 41
1024	15.538 821 95	15.086 435 22	14.668 060 14
2048	15.538 821 86		
Q_{1B}			
128	1.494 614 557	1.435 943 557	1.381 335 503
256	1.494 619 815	1.436 007 092	1.381 554 293
512	1.494 620 261	1.436 010 608	1.381 601 358
1024	1.494 620 261	1.436 008 091	
Q_2			
128	11.297 651 29	10.957 221 46	10.639 338 10
256	11.297 823 56	10.958 935 75	10.641 520 28
512	11.297 847 65	10.959 024 81	10.642 289 59
1024	11.297 850 37	10.959 048 37	10.642 407 62
2048	11.297 850 57		
Q_3			
128	0.201 186 155 3	0.187 785 547 6	0.174 887 619 8
256	0.201 195 725 5	0.187 897 648 2	0.175 145 552 9
512	0.201 197 087 6	0.187 911 164 9	0.175 173 223 7
1024	0.201 197 327 7	0.187 913 277 6	0.175 180 343 1
2048	0.201 197 343 4		
$Q_4 \cdot 10^2$			
128	9.214 956 959	8.745 461 571	8.287 212 112
256	9.214 525 652	8.740 722 762	8.273 774 738
512	9.214 458 111	8.740 127 710	8.272 708 613
1024	9.214 445 290	8.740 016 551	8.272 361 913
2048	9.214 444 474		
$Q_5 \cdot 10^3$			
128	-2.706 791 533	-2.629 666 968	-2.557 526 360
256	-2.706 528 964	-2.630 112 967	-2.559 366 436
512	-2.706 489 594	-2.630 148 401	-2.559 746 750
1024	-2.706 484 598	-2.630 116 768	-2.559 662 073
2048	-2.706 484 613		
$Q_6 \cdot 10^6$			
128	-4.260 692 043	-10.853 724 17	-16.414 269 25
256	-4.260 615 962	-10.854 456 45	-16.415 365 62
512	-4.260 599 663	-10.854 606 38	-16.416 849 78
1024	-4.260 600 346	-10.854 608 17	-16.416 924 88
2048	-4.260 600 396		

Tabela 4.14: HD $J = 2$

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
Q_1			
128	12.999 174 15	12.682 365 55	12.379 725 19
256	12.998 534 43	12.682 796 27	12.383 995 97
512	12.998 026 34	12.681 262 88	12.384 456 19
1024	12.997 906 42	12.680 792 32	
Q_{1A}			
128	15.595 297 06	15.196 732 94	14.816 349 08
256	15.595 576 61	15.198 308 19	14.825 239 82
512	15.595 601 14	15.198 506 90	14.826 587 13
1024	15.595 607 68	15.198 547 91	
Q_{1B}			
128	1.501 511 811	1.450 044 975	1.401 780 884
256	1.501 515 156	1.450 112 551	1.401 886 845
512	1.501 517 132	1.450 107 174	1.401 903 163
Q_2			
128	11.337 671 04	11.040 004 67	10.754 742 40
256	11.337 857 47	11.040 831 29	10.759 826 36
512	11.337 877 58	11.040 985 54	10.760 557 88
1024	11.337 885 24	11.041 016 52	
Q_3			
128	0.202 586 398 3	0.190 905 445 8	0.179 529 743 1
256	0.202 598 605 2	0.190 964 098 6	0.179 785 176 6
512	0.202 601 376 1	0.190 996 910 5	0.179 810 856 0
1024	0.202 601 721 2	0.191 000 565 2	
$Q_4 \cdot 10^2$			
128	9.262 864 946	8.854 504 424	8.457 137 093
256	9.262 332 029	8.851 649 222	8.444 943 468
512	9.262 192 739	8.850 039 344	8.444 068 454
1024	9.262 175 035	8.849 851 774	
$Q_5 \cdot 10^3$			
128	-2.037 116 776	-1.986 401 214	-1.935 784 900
256	-2.035 599 186	-1.985 103 486	-1.936 157 331
512	-2.035 465 722	-1.983 479 007	-1.936 459 024
1024	-2.035 463 428	-1.983 393 818	
$Q_6 \cdot 10^6$			
128	-2.436 998 826	-6.338 085 233	-9.698 866 285
256	-2.437 041 135	-6.340 955 433	-9.719 758 880
512	-2.437 056 418	-6.341 265 375	-9.720 622 573
1024	-2.437 057 482	-6.341 306 843	

Analizując otrzymane wartości średnie można zauważyć, że ich zbieżność nie zawsze jest monotoniczna. Ze względu na potencjalne wzajemne kasowanie się wkładów szacowanie niepewności zostało wykonane dla pełnej poprawki relatywistycznej. Końcowe wartości zostały przedstawione i omówione w następnym rozdziale.

4.2.3 Stała ekranowania

Wiodący rząd do stałej ekranowania w cząsteczce wodoru można wyrazić jako sumę

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{\alpha^2}{3} \left\langle \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \cdot \left[\vec{x}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{\text{el}}) \right] + \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \cdot \left[\frac{m}{m_B} \vec{x}_B - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{\text{el}}) \right] \right\rangle \\ & + \frac{\alpha^2}{3} \left\langle \left\{ \sum_a \vec{x}_a \times \vec{p}_a - \frac{m}{m_B} \vec{x}_B \times \vec{p}_B + \frac{m}{m_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{\text{el}}) \times (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \right\} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\ & \left. \left\{ \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\vec{p}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \right] - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{m}{m_B} \vec{p}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{\text{el}}) \right] \right\} \right\rangle \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

gdzie $e_A = e_B = -e$, $\vec{D} = \vec{x}_B - \vec{x}_{\text{el}}$, $\vec{p}_A = -\vec{p}_B - \sum_a \vec{p}_a$; zmienne $\vec{x}_a$ i $\vec{x}_B$ są niezależne. W przypadku cząsteczki H_2 masy m_A oraz m_B są sobie równe, co sprawia, że stała ekranowania nie zależy od tego, które jądro zostanie wybrane jako środek układu. W przypadku cząsteczek heterojądrowych konieczne jest rozważenie dwóch sytuacji

Stała ekranowania dla dla jądra A : $A = 0, B = 1, a = 2, 3$

- $m_A = m_0, m_B = m_1, g_A = g_0, g_B = g_1$
- $\vec{x}_a = -\vec{r}_{0a}, \vec{x}_B = -\vec{r}_{01}, \vec{x}_{\text{el}} = \vec{x}_2 + \vec{x}_3$
- $\vec{p}_B = \vec{p}_1, \vec{p}_{\text{el}} = \vec{p}_2 + \vec{p}_3$

Stała ekranowania dla jądra B : $A = 1, B = 0, a = 2, 3$

- $m_A = m_1, m_B = m_0, g_A = g_1, g_B = g_0$
- $\vec{x}_a = -\vec{r}_{1a}, \vec{x}_B = \vec{r}_{01}, \vec{x}_{\text{el}} = \vec{x}_2 + \vec{x}_3$
- $\vec{p}_B = \vec{p}_0, \vec{p}_{\text{el}} = \vec{p}_2 + \vec{p}_3$

Operatory pierwszego rzędu dla cząsteczek HD i HT zostały wyznaczone jako wartość oczekiwana funkcji falowej stanu podstawowego $J = 0$, $v = 0$.

$$V_{1A} = \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \cdot \left[\vec{x}_a - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_{el} - \vec{x}_B) \right] + \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \cdot \left[\frac{m}{m_B} \vec{x}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_{el} - \vec{x}_B) \right] \quad (4.2.4)$$

Dane numeryczne przedstawione są w Tabelach 4.16, 4.15, 4.17 oraz 4.18. W przypadku cząsteczki H_2 największy wpływ na własności magnetyczne mierzone w eksperymencie NMR ma stan $J = 1$, $v = 0$. Z tego powodu baza funkcji falowej wykorzystywana do wyznaczania wartości średnich operatorów została skonstruowana na podstawie wzoru (3.1.17). Otrzymane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 4.19.

Dla cząsteczek HD oraz HT wyznaczenie wartości średnich elementów drugiego rzędu

$$X_{1A} = \left\langle \left\{ \sum_a \vec{x}_a \times \vec{p}_a - \frac{m}{m_B} \vec{x}_B \times \vec{p}_B + \frac{m}{m_A} (\vec{x}_B - \vec{x}_{el}) \times (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right\} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\ \left. \times \left\{ \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\vec{p}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right] \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{m}{m_B} \vec{p}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{p}_B + \vec{p}_{el}) \right] \right\} \right\rangle \quad (4.2.5)$$

wymagało optymalizacji dwóch symetrycznych operatorów

$$X_{2A \bullet 2A \bullet} = \left\langle Q_{2A \bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{2A \bullet} \right\rangle \quad (4.2.6)$$

$$X_{3A \bullet 3A \bullet} = \left\langle Q_{3A \bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{3A \bullet} \right\rangle \quad (4.2.7)$$

Definicje wykorzystywanych w powyższym wzorze oznaczeń można znaleźć w Dodatku A. Wyznaczenie wartości oczekiwanej operatora niesymetrycznego, zostało wykonane w oparciu o dwie połączone i zoptymalizowane bazy, tworząc funkcję stanu pośredniego rozmiaru $2N$. Wyniki zostały przedstawione w Tabelach 4.16, 4.15, 4.17 oraz 4.18

Wyznaczenie wartości operatora X_{1A} dla cząsteczki H_2 było bardziej złożonym zagadnieniem. Konieczna była optymalizacja symetrycznych stanów pośrednich o $J = 0, 1, 2$, których elementy bazy funkcji falowej zostały skonstruowane na podstawie równań (3.1.14), (3.1.15) oraz (3.1.18). Końcowa wartość operatora drugiego

rzędu wyniosła

$$X_{1A} = X_2^{1A} + \frac{1}{2}X_1^{1A} + \frac{1}{3}X_0^{1A} \quad (4.2.8)$$

gdzie X_J^{1A} oznaczają wartości oczekiwane wyznaczone przy użyciu funkcji falowej odpowiadającej stanom $J = 0, 1, 2$ Wyniki numeryczne umieszczone są w Tabeli 4.19

Podsumowując, dla cząsteczki wodoru, wiodący rząd stałej ekranowania wynosi

$$\sigma_A = \frac{\alpha^2}{3} (V_{1A} - X_{1A}) \quad (4.2.9)$$

Tabela 4.15: W poniższej tabeli przedstawione są wartości średnie operatorów pierwszego X_{1A} i drugiego V_{1A} rzędu do stałej ekranowania protonu w cząsteczce HD $\sigma_p(\text{HD})$. Stała przesłaniania jest wyrażona w ppm.

	X_{1A}	V_{1A}	$\sigma_p(\text{HD})$
256	1.806 708 232 7	0.321 150 017 8	26.369 329 058
384	1.806 903 954 6	0.321 149 782 8	26.372 807 378
512	1.806 903 954 4	0.321 149 882 1	26.372 805 616
768	1.806 903 960 7	0.321 150 369 7	26.372 797 072
1024	1.806 904 098 6	0.321 150 236 2	26.372 801 887
1536	1.806 904 105 6	0.321 150 242 5	26.372 801 901

Tabela 4.16: W poniższej tabeli przedstawione są wartości średnie operatorów pierwszego X_{1A} i drugiego V_{1A} rzędu do stałej ekranowania $\sigma_d(\text{HD})$. Stała przesłaniania jest wyrażona w ppm.

	X_{1A}	V_{1A}	$\sigma_d(\text{HD})$
256	1.806 096 666 5	0.321 269 193 1	26.356 358 066
384	1.805 902 036 8	0.321 269 625 0	26.352 895 634
512	1.805 902 036 8	0.321 269 408 6	26.352 899 476
768	1.805 902 040 8	0.321 269 009 9	26.352 906 624
1024	1.805 901 902 3	0.321 269 153 0	26.352 901 624
1536	1.805 901 894 3	0.321 269 163 7	26.352 901 303

Tabela 4.17: W poniższej tabeli przedstawione są wartości średnie operatorów pierwszego X_{1A} i drugiego V_{1A} rzędu do stałej ekranowania $\sigma_p(\text{HT})$. Stała przesłaniania jest wyrażona w ppm.

	X_{1A}	V_{1A}	$\sigma_p(\text{HT})$
256	1.806 876 908 3	0.321 393 376 4	26.368 003 40
384	1.806 851 157 1	0.321 393 761 4	26.367 539 47
512	1.806 851 157 1	0.321 393 598 0	26.367 542 37
768	1.806 849 143 9	0.321 395 141 5	26.367 479 23
1024	1.806 849 210 0	0.321 395 161 4	26.367 480 06
1536	1.806 849 198 0	0.321 395 186 5	26.367 479 40

Tabela 4.18: W poniższej tabeli przedstawione są wartości średnie operatorów pierwszego X_{1A} i drugiego V_{1A} rzędu do stałej ekranowania $\sigma_t(\text{HT})$. Stała przesłaniania jest wyrażona w ppm.

	X_{1A}	V_{1A}	$\sigma_t(\text{HT})$
256	1.807 943 538 4	0.321 168 489 77	26.390 928 41
384	1.807 969 963 2	0.321 169 028 71	26.391 387 89
512	1.807 969 963 2	0.321 168 964 87	26.391 389 02
768	1.807 971 913 3	0.321 167 484 50	26.391 449 91
1024	1.807 972 145 4	0.321 167 492 64	26.391 453 89
1536	1.807 972 156 2	0.321 167 484 87	26.391 454 22

Tabela 4.19: Poniższa tabela zawiera wartości średnie operatorów pierwszego rzędu X_{1A} oraz drugiego rzędu V_{1A} , X_{1A}^D , X_{1A}^P . Wartość końcowa została przedstawiona i omówiona w następnym rozdziale.

	V_{1A}	X_{1A}^D	X_{1A}^P	$X_{1A}^S \cdot 10^6$
128	1.802 078 629 1	0.160 368 250 87	0.321 374 617 56	5.230 401 897 1
256	1.802 132 325 8	0.160 382 453 03	0.321 438 401 71	5.913 896 917 6
512	1.802 163 800 8	0.160 390 147 19	0.321 007 856 50	6.071 107 339 1
768	1.802 163 585 8	0.160 390 426 96	0.321 004 450 13	6.080 044 472 9
1024	1.802 166 659 9	0.160 390 731 13	0.321 003 953 45	6.080 532 222 3

Rozdział 5

Wyniki końcowe

5.1 Stała ekranowania helu-3

Na podstawie danych przedstawionych w poprzednim rozdziale wyznaczona została wartość poprawki QED do stałej ekranowania helu-3. Dzięki temu, że wyniki numeryczne dla najbardziej złożonych obliczeniowo wyrażeń typu logarytm Bethego - $\ln k_{A1}$ oraz $\ln k_{A2}$ zależą nieznacznie od liczby elektronów w układzie, mogły one zostać zweryfikowane przez odpowiedniki dla atomu wodoru. Zostały one przedstawione w Tabeli 5.1. Co istotne, otrzymana wartość poprawki QED $\sigma^{(5)}$ potwierdza wnioski dla układów wodoropodobnych w pracy [35], gdzie zauważono, że jej szacowanie za pomocą wkładów logarytmicznych w α analogicznie jak dla poziomów energii nie jest poprawne. Okazuje się bowiem, że w przypadku $\sigma^{(5)}$ dochodzi do znacznego kasowania się wyrazów stałych i logarytmicznych. Przedstawiona w pracy [34] oszacowana wartość $\sigma_{\text{prev}}^{(5)} = 502 \cdot 10^{-12}$ okazuje się być pięciokrotnie większa od przedstawianej w tej rozprawie, tj. $\sigma^{(5)} = 96.3 \cdot 10^{-12}$, wyznaczonej po uwzględnieniu wszystkich wkładów pełnej poprawki QED. Różnica jest istotna również dla końcowego wyniku stałej ekranowania σ w Tabeli 5.2. Umieszczone tam wkłady niższych rzędów w α pochodzą z pracy [34]. Precyzja numeryczna $\sigma^{(5)}$ jest na tyle wysoka, że jedyne źródło niepewności wyniku końcowego pochodzi z oszacowania pominiętych efektów wyższego rzędu, tj. na poziomie $23 \cdot 10^{-12}$ jak w Tabeli 5.2.

Otrzymana wartość stałej ekranowania dla helu-3 jest wyznaczona o kilka rzędów dokładniej względem poprzednich wyników znanych w literaturze [84–87], które zostały obliczone przy użyciu standardowych metod chemii kwantowej, przy czym

Tabela 5.1: Wartości numeryczne poszczególnych elementów wchodzących w skład poprawki QED. Wyniki przedstawione są w notacji $\sigma^{(n)} = \alpha^n \tilde{\sigma}^{(n)}$.

Operator	wartość
E_0	-2.903 724 377 034 119 59(1)
$\langle U \rangle$	3.376 633 601 434 081(4)
$\mathcal{D}_{A1}$	98.798 613 9(3)
$\mathcal{D}_{A2}$	91.002 103 1(3)
$\ln k_0$	4.370 160 22(2)
$\ln k_0(\text{H}) + 2 \ln Z$	4.370 422 917
$\ln k_{A1}$	4.829 409(3)
$\ln k_0(\text{H}) + 2 \ln Z + 1/2$	4.870 422 917
$\ln k_{A2}$	4.638 660(15)
$\ln k_3 + 2 \ln Z$	4.659 100 906
$\tilde{\sigma}_{A1}$	33.750 67(2)
$\tilde{\sigma}_{A2}$	-48.007 69(14)
$\tilde{\sigma}_{B0}$	70.054 125 1(2)
$\tilde{\sigma}_{B1}$	-55.342 119 09(14)
$\tilde{\sigma}_{B2}$	4.188 033 454(7)
$\tilde{\sigma}_{B3}$	0.011 67(3)
$\tilde{\sigma}^{(5)}$	4.654 69(15)

większość z nich nie posiada nawet podanych niepewności. Jedyne wyniki spójne z otrzymanym przez nas pochodzą z pracy [83], jednak jest on o ponad 3 rzędy mniej dokładny. Pokazuje to, jak znacznie większą precyzję obliczeń otrzymujemy posługując się funkcjami jawnie skorelowanymi w porównaniu do takich metod.

Co istotne, dokładność otrzymanego wyniku stałej ekranowania jest wystarczająca do ustanowienia nowego standardu dla absolutnej magnetometrii opartej na wzorcu ^3He , oraz dla precyzyjnych pomiarów wykonywanych przy użyciu spektroskopii NMR z helem-3 jako ośrodkiem referencyjnym. Już dzisiaj ^3He jest wykorzystywany w precyzyjnych pomiarach pola magnetycznego, np. ostatnio w eksperymencie, którego celem było wyznaczenie g-faktora mionu w Fermilab. [88, 89]

Tabela 5.2: Wkłady do stałej ekranowania ${}^3\text{He}$, wyrażone w ppm. Wartości numeryczne wiodącego rzędu $\sigma^{(2)}$ oraz poprawki relatywistycznej $\sigma^{(4)}$ pochodzą z [34]. $\sigma^{(2,2)}$ została oszacowana na podstawienie wartości poprawki dla He^+ . Względne niepewności do poprawki skończonej masy $\sigma^{(4,1)}$ estymowane są jako $2m/m_N \sigma^{(4)}$. $\sigma^{(6)}$ jest częściowo znana z równania Diraca [82], ale ze względu na potencjalne wzajemne wykasowanie się wkładów względem poprawki radiacyjnej, niepewność została oszacowana jako $(Z\alpha)^2 \sigma^{(4)}$

${}^3\text{He}$	
$\sigma^{(2)}$	59.936 770 5
$\sigma^{(4)}$	0.052 663 1
$\sigma^{(5)}$	0.000 096 3
$\sigma^{(2,1)}$	-0.022 511 5
$\sigma^{(2,2)}$	0.000 010 7(36)
$\sigma^{(4,1)}$	0.000 019 2
$\sigma^{(6)}$	0.000 011 2
$\sigma \cdot 10^6$	59.967 029(23)
Vaara, Pyykkö (2003) [83]	59.93(4)
Kudo, Fukui (2005) [84]	59.8
Antušek <i>et al.</i> (2007) [85]	59.908 03
Rudziński <i>et al.</i> (2009) [34]	59.967 43(10)
Seino, Hada (2010) [86]	59.95
Kupka <i>et al.</i> (2013) [87]	59.930

5.2 Izotopologii cząsteczki wodoru

5.2.1 Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna

W tabelach 5.3, 5.4, 5.5 oraz 5.6 zostały przedstawione wartości poprawki relatywistycznej otrzymane w pełni nieadiabatycznym podejściu (DNA) dla cząsteczek H_2 oraz HD w stanach o całkowitym momencie pędu $J = 1, 2$ oraz liczbie wibracyjnej $v = 0, 1, 2$. Wartości końcowe zostały wyznaczone na dwa sposoby, tzn. z wykorzystaniem funkcji spełniających warunek ostrza korelacyjnego $E_{rel,reg}$ oraz bez ich użycia - E_{rel} . Przesunięcie pomiędzy wynikiem dla największej bazy, a tym ekstrapolowanym jest równe w przybliżeniu $1/4$ różnicy wyników otrzymanych dla dwóch największych rozmiarów baz funkcji falowej. Z kolei niepewność została oszacowana jako połowa tej różnicy, co jest konserwatywnym założeniem, niemniej jednak pokazującym wysoką jakość otrzymanych wyników.

Analizując przedstawione w tabelach dane, można zauważyć, że optymalizacja stanów wzbudzonych wibracyjnie nie jest tak efektywna jak dla tych w stanie podstawowym, tym samym wykazywały one dużo wolniejszą zbieżność w funkcji rozmiaru bazy. Jest to szczególnie widoczne dla stanu $J = 2$, gdzie dodatkowo nałożył się efekt związany z jego złożoną reprezentacją wzbudzenia rotacyjnego, modelowaną przez współczynniki kątowe.

Analizując wyniki $E_{rel,reg}$ otrzymane dla pierwszego stanu wzbudzonego rotacyjnie $J = 1$, możemy zaobserwować pewną systematyczną rozbieżność widoczną w większych bazach. Jest ona widoczna zarówno dla cząsteczki H_2 jak i HD . Wyjaśnienie źródła obecnej w wynikach rozbieżności nie jest oczywiste i wymaga pogłębionej analizy problemu.

W przypadku stanu $J = 2$ wyniki są zgodne z naszymi oczekiwaniami. Wyznaczone wartości $E_{rel,reg}$ i E_{rel} są wzajemnie zbieżne dla wszystkich omawianych stanów i obu cząsteczek. Precyzja otrzymanych wyników, szczególnie dla wibracyjnych stanów podstawowych $v = 0$, jest zadowalająca. Otrzymane wyniki mają potencjał zostać wykorzystane do wyznaczenia energii przejść rotacyjno-wibracyjnych, a tym samym zweryfikowania danych eksperymentalnych. Konieczne są tu dodatkowe obliczenia poprawek QED w podejściu DNA. Szczególnie satysfakcjonujący jest wynik

$E_{rel,reg}$ otrzymany dla H_2 w stanie $J = 2$, $v = 0$, którego niepewność względna wynosi $8 \cdot 10^{-7}$.

Tabela 5.3: Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna dla cząsteczki H_2 w stanie $J = 1$. W obliczeniach dla stanu $v = 0$ wykorzystywana wartość operatora Q_{1B} pochodziła od wyniku otrzymanego dla mniejszej bazy - wynik dla bazy funkcji falowej 256 wykorzystywał wartość Q_{1B} otrzymaną dla bazy 128, itd...

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$E_{rel,reg}$			
128	-0.204 324 942 6	-0.202 281 980	-0.200 632 944
256	-0.204 328 329 7	-0.202 329 897	-0.200 779 259
512	-0.204 330 152 6	-0.202 423 155	-0.200 866 400
1024	-0.204 457 618 0	-0.202 464 894	
2048	-0.204 460 969 9		
∞	-0.204 461 8(17)	-0.202 475 (21)	-0.200 888 (44)
E_{rel}			
128	-0.204 622 928 7	-0.202 926 419	-0.201 658 354
256	-0.204 398 143 7	-0.202 531 801	-0.201 020 456
512	-0.204 353 891 7	-0.202 405 506	-0.200 907 013
1024	-0.204 337 122 1	-0.202 353 605	
2048	-0.204 332 193 3		
∞	-0.204 331 0(25)	-0.202 341 (26)	-0.200 879 (57)

Tabela 5.4: Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna dla cząsteczki HD w stanie $J = 1$. W obliczeniach dla stanu $v = 0$ wykorzystywana wartość operatora Q_{1B} pochodziła od wyniku otrzymanego dla mniejszej bazy.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$E_{rel,reg}$			
128	-0.204 489 727	-0.202 661 425	-0.201 265 014
256	-0.204 495 448	-0.202 711 881	-0.201 229 857
512	-0.204 505 998	-0.202 933 153	-0.201 280 370
1024	-0.204 815 737	-0.203 029 070	
2048	-0.204 835 842		
∞	-0.204 841(10)	-0.203 053(48)	-0.201 293(25)
E_{rel}			
128	-0.204 737 969 7	-0.203 228 403	-0.202 112 121
256	-0.204 580 122 1	-0.202 940 439	-0.201 582 581
512	-0.204 531 480 5	-0.202 762 138	-0.201 406 429
1024	-0.204 509 804 0	-0.202 736 717	
2048	-0.204 501 832 0		
∞	-0.204 499 8(40)	-0.202 730(13)	-0.201 362(88)

Tabela 5.5: Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna dla cząsteczki H_2 w stanie $J = 2$. W obliczeniach dla stanu $v = 0$ i $v = 2$ wykorzystywana wartość operatora Q_{1B} pochodziła od wyniku otrzymanego dla mniejszej bazy.

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$E_{\text{rel,reg}}$			
128	-0.203 882 022 5	-0.201 839 866 7	-0.200 289 489 0
256	-0.203 891 181 7	-0.201 927 786 4	-0.200 436 599 5
512	-0.203 890 169 7	-0.201 930 886 2	-0.200 444 737 4
1024	-0.203 890 030 5	-0.201 931 046 3	-0.200 439 657 1
2048	-0.203 889 680 7		
∞	-0.203 889 59(17)	-0.201 931 1(1)	-0.200 438 4(25)
E_{rel}			
128	-0.204 051 883 9	-0.202 441 071	-0.201 234 472
256	-0.203 951 006 0	-0.202 135 724	-0.200 648 827
512	-0.203 916 570 2	-0.202 016 080	-0.200 587 487
1024	-0.203 914 709 4	-0.201 956 848	-0.200 531 432
2048	-0.203 896 487 5		
∞	-0.203 891 9(91)	-0.201 942(30)	-0.200 517(28)

Tabela 5.6: Nieadiabatyczna poprawka relatywistyczna dla cząsteczki HD w stanie $J = 2$. W obliczeniach dla stanu $v = 0$ i $v = 1$ wykorzystywana wartość operatora Q_{1B} pochodziła od wyniku otrzymanego dla mniejszej bazy - wynik dla bazy funkcji falowej 256 wykorzystywał wartość Q_{1B} otrzymaną dla bazy 128, itd...

Baza	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
$E_{\text{rel,reg}}$			
128	-0.204 156 964 1	-0.202 342 343 2	-0.200 504 342
256	-0.204 165 180 9	-0.202 420 996 1	-0.200 892 907
512	-0.204 164 134 1	-0.202 400 798 5	-0.200 974 589
1024	-0.204 163 563 9	-0.202 402 416 1	
∞	-0.204 163 42(29)	-0.202 402 82(81)	-0.200 995(41)
E_{rel}			
128	-0.204 372 953 6	-0.202 831 302 3	-0.201 489 141 5
256	-0.204 263 210 1	-0.202 752 224 6	-0.201 262 843 5
512	-0.204 195 728 3	-0.202 524 205 6	-0.201 256 727 5
1024	-0.204 203 701 5	-0.202 459 619 0	
∞	-0.204 205 7(40)	-0.202 443 5(32)	-0.201 255 2(31)

5.2.2 Poprawka QED

Otrzymane przeze mnie funkcje falowe dla cząsteczek HD oraz HT posłużyły do wyznaczenia poprawki QED do energii stanu podstawowego. Wyniki zostały przedstawione w Tabeli 5.7. Dzięki bardzo precyzyjnym obliczeniom energii nierelatywi-

Tabela 5.7: Teoretyczny wynik energii dysocjacji wyznaczony dla cząsteczek HD oraz HT w stanie $J = 0$, $v = 0$. E_{FS} jest poprawką związaną ze skończonym rozmiarem jądra. Energie są wyrażone w cm^{-1} .

Wkład	HD	HT
$E^{(2)}$	36 406.510 890 07(1)	36 512.928 009 11(1)
$E^{(4)}$	-0.529 887 5(2)	-0.529 377 9(2)
$E^{(5)}$	-0.196 441(4)	-0.197 005(5)
$E^{(6)}$	-0.002 080(6)	-0.002 085(6)
$E_{\text{sec}}^{(6)}$	0.000 009 3	0.000 009 3
$E^{(7)}$	0.000 102(25)	0.000 102(25)
$E_{FS}^{(4)}$	-0.000 116	-0.000 084(3)
Suma	36 405.782 477(26)	36 512.199 569(26)
Eksperyment	36 405.783 66(36)	
Różnica	0.000 52(68)	

stycznej w podejściu DNA [67, 68], poprawki relatywistycznej [19, 90, 91] oraz wiodącej poprawki QED możliwe było wyznaczenie energii dysocjacji dla omawianych molekuł heterojądrowych HD i HT. Otrzymana dokładność przewidywań teoretycznych jest na poziomie 0.8 MHz ($26 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, równoważnie 8×10^{-10} niepewności względnej). Wkład $m\alpha^6$ został wyznaczony jako poprawka do potencjału Born-Oppenheimera [49], której niepewność wynikająca z pominięcia efektów nieadiabatycznych jest zanedbywalnie mała. Dokładność wyników końcowych jest ograniczona przez poprawkę $E^{(7)}$, której pełna postać nie jest znana. Jej wartość została oszacowana na podstawie wyników wodorowych z założoną niepewnością 25%, podobnie jak w pracy [18].

Wyeliminowanie głównego źródła niepewności poprzez uwzględnienie efektów nieadiabatycznych QED znacznie poprawiło dokładność przewidywań teoretycznych dla energii dysocjacji izotopologów cząsteczki wodoru. Szczególnie interesujące są wyniki dotyczące molekuły HD. Otóż wynik teoretyczny okazał się być istotnie różny o ponad 3σ względem ówczesnych pomiarów przedstawionych w [92], co

naszym zdaniem wskazywało na problemy z pomiarami. Faktycznie, w sierpniu br. ukazała się publikacja [20], w której przedstawiono wynik nowego eksperymentu. Potwierdził on nasze przewidywania teoretyczne z 2019 roku [6].

5.2.3 Stała ekranowania

Jak zostało już wcześniej przedstawione, obliczenia dla cząsteczek HD oraz HT zostały przeprowadzone w podejściu DNA dla regularnie rosnących baz naECG o rozmiarze $N = 256, 384, 512, 768...$, co pozwoliło dokładnie przeanalizować i ekstrapolować wyniki, które są przedstawione w Tabelach 5.8 i 5.9. Ze względu na to, że kolejne wkłady w rozwinięciu struktury subtelnej α nie zostały poddane estymacjom, przedstawione wyniki zawierają tylko niepewność numeryczną, która wynosi mniej niż $6 \cdot 10^{-8}$ w przypadku σ oraz $8 \cdot 10^{-5}$ w przypadku jej różnicy $\delta\sigma$.

Tabela 5.8: Stałe ekranowania w cząsteczce HD. Wartości zostały wyrażone w ppm.

	$\sigma_p(\text{HD})$	$\sigma_d(\text{HD})$	$\delta\sigma(\text{HD})$
256	26.359 335 87	26.366 390 735	0.007 054 86
384	26.352 895 56	26.372 807 241	0.019 911 64
512	26.352 906 53	26.372 805 619	0.019 906 14
768	26.352 902 70	26.372 804 050	0.019 901 13
1024	26.352 901 63	26.372 801 890	0.019 900 26
1536	26.352 901 31	26.372 801 914	0.019 900 61
∞	26.352 901 1(3)	26.372 801 9(10)	0.019 901 (1)

Tabela 5.9: Stałe ekranowania w cząsteczce HT. Wartości zostały wyrażone w ppm.

	$\sigma_p(\text{HT})$	$\sigma_t(\text{HT})$	$\delta\sigma(\text{HT})$
256	26.366 892 93	26.392 063 42	0.025 170 5
384	26.367 539 47	26.391 387 89	0.023 848 4
512	26.367 542 37	26.391 389 02	0.023 846 6
768	26.367 479 23	26.391 449 91	0.023 970 6
1024	26.367 480 06	26.391 453 89	0.023 973 8
1536	26.367 480 91	26.391 455 42	0.023 974 5
∞	26.367 481 3(8)	26.391 456 1(15)	0.023 975 (2)

W Tabeli 5.10 zostały przedstawione wyznaczone wartości momentu magnetycznego deuteronu i trytonu. Oprócz przedstawionych tutaj wyników dla stanu podstawowego ($v = 0, J = 0$), do ich wyznaczenia niezbędne były komplementarne obliczenia

przeprowadzone w naszej grupie wykorzystujące teorię NAPT [24]. Choć uwzględnia ona jedynie wiodące efekty nieadiabatyczne, umożliwia otrzymanie różnicy stałych ekranowania w pojedynczej heterojądrowej molekuale wodoru dla stanów wzbudzonych rotacyjno-wibracyjnie. Różnica między stanem podstawowym wyznaczonym w podejściu nieadiabatycznym i NAPT jest zgodna z przewidywaniami i odpowiada niepewności $3 \cdot 10^{-2}$, wynosząc pierwiastek kwadratowy z odwrotności masy jąder.

Uwzględnienie stanów wzbudzonych rotacyjnie jest konieczne ze względu na temperaturę, w której przeprowadzane są eksperymenty ($T = 300K$). Poprawka do wyniku otrzymanego w podejściu nieadiabatycznym, wynikająca z populacji stanów wzbudzonych, została oznaczona jako $\Delta_T \delta\sigma$ i dzięki temu, że jest to bardzo mały efekt (10^5 razy mniejszy niż $\delta\sigma$) mogła zostać wyznaczona właśnie w podejściu NAPT. Obliczone energie ε_J oraz funkcje falowe χ_J posłużyły do wyznaczenia wag w rozkładzie Boltzmana dla dziesięciu pierwszych stanów wzbudzonych rotacyjnie

$$w_J = \frac{(2J+1) \exp[-\varepsilon_J/(kT)]}{\sum_J (2J+1) \exp[-\varepsilon_J/(kT)]}. \quad (5.2.1)$$

Otrzymane wagi wraz z różnicami dla wspomnianych stanów, wyznaczone jako $\langle \delta\sigma \rangle_J = \langle \chi_J | \delta\sigma | \chi_J \rangle$ zostały wykorzystane do obliczenia poprawki temperaturowej

$$\Delta_T \delta\sigma = \sum_J w_J \langle \delta\sigma \rangle_J - \langle \delta\sigma \rangle_0, \quad (5.2.2)$$

która dla cząsteczek HD i HT wynosi odpowiednio $\Delta_T \delta\sigma = -0.000\,023\,7 \cdot 10^{-6}$ oraz $\Delta_T \delta\sigma = -0.000\,030\,0 \cdot 10^{-6}$, a jej niepewność $3 \cdot 10^{-2}$ odpowiada nieuwzględnionym efektom nieadiabatycznym wyższych rzędów. Co więcej, obliczenia przeprowadzone w podejściu nieadiabatycznym umożliwiły weryfikację poprzednich wyników, przedstawionych przez Puchalskiego i współpracowników [39]. Nieznaczną rozbieżność między nimi jest konsekwencją niedoszacowania efektów nieadiabatycznych oraz błędami w wyrażeniach operatorowych opisujących σ w podejściu NAPT.

Końcowy wynik $\delta\sigma$, oznaczony jako "DNA+ Δ_T " został przedstawiony w Tabeli 5.10, i posłużył do wyznaczenia momentu magnetycznego jąder x zgodnie ze wzorem

$$\mu_x = \frac{\mu_x(\text{HX})}{\mu_p(\text{HX})(1 + \delta\sigma) \mu_p} \quad (5.2.3)$$

wyznaczonym z równania (1.0.4). Dokładność wyników jest ograniczona przez dane eksperymentalne, pochodzące z pomiarów NMR, w których wyznaczany jest stosunek momentów magnetycznych. Jeśli ich niepewność zostanie zmniejszona 10-krotnie, przedstawione wyniki pozwolą na jeszcze dokładniejsze wyznaczenie momentów magnetycznych, do poziomu μ_p .

Tabela 5.10: Tabela przedstawia momenty magnetyczny deuteronu i trytonu wyznaczone na podstawie równania (5.2.3) i momentu magnetycznego protonu. $\mu_x(\text{HX})$ oznacza moment magnetyczny uwzględniający ekranowanie w cząsteczce HX. $\Delta_T \delta\sigma$ jest zmianą stałej ekranowania wynikającą z uśrednienia temperatury. Niepewność wyników otrzymanych przy wykorzystaniu podejścia NAPT jest rzędu $3 \cdot 10^{-2}$ i wynika ona z efektów nieadiabatycznych. Szacowana niepewność końcowych wyników jest na poziomie $1 \cdot 10^{-6}$.

Wielkość	Wartość	Źródło
μ_p	$2.792\,847\,344\,62(82)\mu_N$	[40]
$\delta\sigma(\text{HD}, v=0, J=0)$	$0.020\,433 \cdot 10^{-6}$	NAPT
$\delta\sigma(\text{HD}, v=0, J=0)$	$0.019\,901(1) \cdot 10^{-6}$	DNA
$\Delta_T \delta\sigma(\text{HD}, T=300K)$	$-0.000\,023\,7 \cdot 10^{-6}$	NAPT
$\delta\sigma(\text{HD}, T=300K)$	$0.019\,877(1) \cdot 10^{-6}$	DNA + Δ_T
	$0.020\,20(2) \cdot 10^{-6}$	[39]
$\mu_p(\text{HD})/\mu_d(\text{HD})$	$3.257\,199\,516(10)$	[93, 94]
$\mu_d = \mu_d(\text{HD})/\mu_p(\text{HD})$	$0.857\,438\,233\,8(26)\mu_N$	Ta praca
$\times (1 + \delta\sigma)\mu_p$	$0.857\,438\,233\,8(22)\mu_N$	CODATA [93]
	$0.857\,438\,234\,6(53)\mu_N$	[39]
$\delta\sigma(\text{HT}, v=0, J=0)$	$0.024\,368 \cdot 10^{-6}$	NAPT
$\delta\sigma(\text{HT}, v=0, J=0)$	$0.023\,975(2) \cdot 10^{-6}$	DNA
$\Delta_T \delta\sigma(\text{HT}, T=300K)$	$-0.000\,030\,0 \cdot 10^{-6}$	NAPT
$\delta\sigma(\text{HT}, T=300K)$	$0.023\,945(2) \cdot 10^{-6}$	DNA + Δ_T
	$0.024\,14(2) \cdot 10^{-6}$	[39]
$\mu_t(\text{HT})/\mu_p(\text{HT})$	$1.066\,639\,893\,3(21)$	[93, 95]
$\mu_t = \mu_t(\text{HT})/\mu_p(\text{HT})$	$2.978\,962\,465\,0(59)\mu_N$	Ta praca
$\times (1 + \delta\sigma)$	$2.978\,962\,465\,6(59)\mu_N$	CODATA [93]
	$2.978\,962\,471(10)\mu_N$	[39]

Stała ekranowania dla H_2

Ostatnim wynikiem omawianym w tej pracy jest otrzymana w podejściu DNA wartość wiodącego rzędu do stałej ekranowania dla cząsteczki H_2 . Obliczenia zostały wykonane dla baz funkcji falowych o rozmiarach 128, 256, 512, 758 oraz 1024. Konser-

watywne szacowanie niepewności pozwoliło ustalić dokładność otrzymanego wyniku na poziomie 10^{-6} . Kolejne wkłady do stałej ekranowania w rozwinięciu struktury subtelnej α nie zostały poddane estymacjom - przedstawione wyniki zawierają tylko niepewność numeryczną. Wynik stałej przesłaniania został przedstawiony w Tabeli 5.11. Przedstawiony wynik odpowiada za dominujący wkład do stałej ekranowania

Tabela 5.11: Stała ekranowania w cząsteczce H_2 $\sigma_p(\text{H}_2)$. Wielkość została wyrażona w ppm.

	$\sigma_p(\text{H}_2)$
128	26.288 797 23
256	26.288 928 13
512	26.293 170 51
768	26.293 191 90
1024	26.293 245 48
∞	26.293 260 (27)

w temperaturze pomiaru $T = 300\text{K}$. Dokładność otrzymanej wartości $\sigma_p(\text{H}_2)$ pozwala na wykorzystanie jej przy dalszych obliczeniach teoretycznych dotyczących stałej ekranowania dla H_2 . Jeśli przedstawiony tutaj wynik $\sigma_p(\text{H}_2)$ zostanie uzupełniony o poprawkę relatywistyczną to będzie możliwe ustalenie bezwzględnej skali przesunięć chemicznych w spektroskopii NMR protonu. Rozwinięte i zaimplementowane metody dla obliczeń przeprowadzanych w podejściu w pełni nieadiabatycznym, szczególnie sposób konstrukcji i optymalizacji funkcji falowej, mogą zostać wykorzystane przy wyznaczaniu wspomnianej poprawki relatywistycznej.

5.3 Podsumowanie

W pracy zostały przedstawione wyniki dotyczące stałej ekranowania jak i poziomów energii. Dla atomu helu została wyznaczona poprawka QED do stałej przesłania. Z kolei, dla cząsteczki wodoru przedstawione są wyniki otrzymane w podejściu nieadiabatycznym, zarówno wiodącego rzędu do stałej ekranowania jak i poziomów energii.

Otrzymane wartości stałych przesłania mogą zostać wykorzystane do ustalenia nowych standardów w spektroskopii NMR. Szczególnie wartościowy pod tym względem jest wynik stałej ekranowania dla ^3He , który zgodnie z rekomendacją IUPAC jest uniwersalnym wzorcem NMR. Z kolei, kiedy przedstawiony wynik stałej ekranowania dla cząsteczki wodoru zostanie wzbogacony o poprawkę relatywistyczną, możliwe będzie poprawienie o rząd wielkości znanej wartości momentu magnetycznego helionu, jak również stworzenie bezwzględnej skali przesunięć chemicznych w spektroskopii NMR protonu.

Niemniej interesujące są otrzymane wyniki dotyczące poziomów energii w cząsteczce wodoru. Dopiero po czterech latach od publikacji naszego artykułu, w którym przedstawiliśmy dokładne przewidywania energii dysocjacji dla HD i jednocześnie rozbieżne z eksperymentem, ukazał się artykuł, który potwierdził eksperymentalnie nasz wynik. Otrzymane wartości poprawki relatywistycznej, otrzymanej w podejściu w pełni nieadiabatycznym mogą zostać wykorzystane do wyznaczenia energii przejść i zweryfikowania danych eksperymentalnych przedstawionych w [21, 22].

Warto również podkreślić, że obecnie w literaturze jest relatywnie mało prac dotyczących obliczeń w pełni nieadiabatycznych. Rozwinięte i zaimplementowane przez nas metody związane z konstrukcją i optymalizacją funkcji falowej mogą w przyszłości zostać wykorzystane do badania większych układów. Odpowiednie modelowanie efektów związanych z ruchem jąder, a nieopisywanych przez przybliżenie Borna-Oppenheimera, jest jednym z otwartych problemów chemii kwantowej.

Dodatek A

Rachunki operatorów

Regularyzacja

Poniżej przedstawiona jest regularyzacja operatorów obecnych w H_{BP} . Pozwala ona na zastąpienie operatora lokalnego jego reprezentacją nielokalną.

$$\begin{aligned} p_2^4 + p_3^4 &= 4\left(\frac{p_2^2}{2} + \frac{p_3^2}{2}\right)^2 - 2p_2^2 p_3^2 = 4\left(H - V - \frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2 - 2p_2^2 p_3^2 = \quad (A.0.1) \\ &= -4\left((H - E_0 + E_0 - V)^2 + 2\left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(H - E_0 + E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2\right) \\ &\quad - 2p_2^2 p_3^2 = 4\left((H - E_0)^2 + 2(H - E_0)(E_0 - V) + (E_0 - V)^2 + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(H - E_0) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2\right) - 2p_2^2 p_3^2 = 4\left\{E_0 - V, H - E_0\right\} \\ &\quad + 4(H - E)^2 + 4\left((E_0 - V)^2 + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(H - E_0) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1}\right)(E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1}\right)^2\right) - 2p_2^2 p_3^2 \end{aligned}$$

Dla dokładnej funkcji falowej ψ , która jest rozwiązaniem równania Schrödingera $(\mathcal{E} - H)\psi = 0$ wartości oczekiwane wyrażeń $\langle\psi|\dots|\psi\rangle = \langle\psi|[\dots]_r|\psi\rangle$ są sobie równe. Jest to spowodowane tym, że dla dowolnego operatora Q , wartość wyrażenia

$$\langle\psi|\{Q, H - \mathcal{E}\}|\psi\rangle = 0 \quad (A.0.2)$$

Zatem

$$[p_2^4 + p_3^4]_r = \left((E_0 - V)^2 + \left(-\frac{p_0^2}{2m_0} - \frac{p_1^2}{2m_1} \right) (E_0 - V) + \left(\frac{p_0^2}{2m_0} + \frac{p_1^2}{2m_1} \right)^2 \right) - 2p_2^2 p_3^2 \quad (\text{A.0.3})$$

Regularyzacja operatorów typu δ -Diraca oparta jest na zależności

$$[p_i, [p_i, \frac{1}{r_j}]] = p_i^2 \frac{1}{r_j} - 2p_i \frac{1}{r_j} p_i + \frac{1}{r_j} p_i^2. \quad (\text{A.0.4})$$

$$\begin{aligned} 4\pi \delta^3(r_{Xa}) &= \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{1}{2m_0} [p_0, [p_0, \frac{1}{r_{Xa}}]] + \frac{1}{2m_1} [p_1, [p_1, \frac{1}{r_{Xa}}]] + \frac{1}{2} [p_2, [p_2, \frac{1}{r_{Xa}}]] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} [p_3, [p_3, \frac{1}{r_{Xa}}]] \right) = \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{1}{r_{Xa}} \left(\frac{1}{2m_0} p_0^2 + \frac{1}{2m_1} p_1^2 + \frac{1}{2} p_2^2 + \frac{1}{2} p_3^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{2m_0} p_0^2 + \frac{1}{2m_1} p_1^2 + \frac{1}{2} p_2^2 + \frac{1}{2} p_3^2 \right) \frac{1}{r_{Xa}} - 2 \frac{1}{2m_0} p_0 \frac{1}{r_{Xa}} p_0 - 2 \frac{1}{2m_1} p_1 \frac{1}{r_{Xa}} p_1 \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{1}{2} p_2 \frac{1}{r_{Xa}} p_2 - 2 \frac{1}{2} p_3 \frac{1}{r_{Xa}} p_3 \right) = \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{1}{r_{Xa}} T + T \frac{1}{r_{Xa}} - \left(\sum_{0,1} \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{Xa}} p_i \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{Xa}} p_j \right) = \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{1}{r_{Xa}} (H - V) + (H - V) \frac{1}{r_{Xa}} - \left(\sum_{0,1} \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{Xa}} p_i \right) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{Xa}} p_j \right) = \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{1}{r_{Xa}} (H - E_0) + \frac{1}{r_{Xa}} (E_0 - V) + (H - E_0) \frac{1}{r_{Xa}} \right. \\ &\quad \left. + (E_0 - V) \frac{1}{r_{Xa}} - \left(\sum_{0,1} \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{Xa}} p_i \right) - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{Xa}} p_j \right) \end{aligned}$$

Korzystając ponownie z zależności opisanej równaniem A.0.2 otrzymujemy

$$4\pi [\delta^3(r_{Xa})]_r = \frac{4m_X}{1+m_X} \left(\frac{2}{r_{Xa}} (E_0 - V) - \left(\sum_{0,1} \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{Xa}} p_i \right) - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{Xa}} p_j \right) \quad (\text{A.0.5})$$

W sposób analogiczny można przedstawić regularyzację operatora $\delta^3(r_{23})$

$$4\pi [\delta^3(r_{23})]_r = \left(\frac{2}{r_{23}} (E - V) - \left(\sum_{i=0}^1 \frac{1}{m_i} p_i \frac{1}{r_{23}} p_i \right) - \sum_{j=2}^3 p_j \frac{1}{r_{23}} p_j \right) \quad (\text{A.0.6})$$

Formuły dotyczące poprawki QED do stałej ekranowania helu-3

$$\tilde{\sigma}^{(5)} = \tilde{\sigma}_{B0} + \tilde{\sigma}_{B1} + \tilde{\sigma}_{B2} + \tilde{\sigma}_{B3} + \tilde{\sigma}_{A1} + \tilde{\sigma}_{A2},$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{B0} = & \frac{2}{3} \left\langle \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{(E_0 - H_0)'} \right. \\ & \times \left[\frac{4Z}{3} \left(\frac{19}{30} + \ln(\alpha^{-2}) \right) [\delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2)] + \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) \delta v(\vec{r}) - \frac{7}{6\pi} P \left(\frac{1}{r_{12}^3} \right) \right] \Bigg\rangle, \end{aligned}$$

$$\tilde{\sigma}_{B1} = \left(\frac{20}{9} \ln(\alpha^{-2}) - \frac{1361}{540} \right) \langle \delta(\vec{r}_1) + \delta(\vec{r}_2) \rangle,$$

$$\tilde{\sigma}_{B2} = -\frac{1}{3} \left\langle (\delta(\vec{r}_1) - \delta(\vec{r}_2)) \frac{1}{E_0 - H_0} \left[\frac{4}{3} \vec{p}_1^2 - \frac{4}{3} \vec{p}_2^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{3r^3} \vec{r}_{12} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \right] \right\rangle$$

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{B3} = & -\frac{3}{16\pi} \left\langle \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \frac{1}{E_0 - H_0} \right. \\ & \times \left[Z \frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - Z \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} + \frac{r_{12}^i (r_1^j + r_2^j)}{3r_{12}^3} + \frac{2}{3} (p_1^i p_1^j - p_2^i p_2^j) \right]^{(2)} \Bigg\rangle, \end{aligned}$$

$$\tilde{\sigma}_{A1} = \frac{2}{9\pi} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1},$$

$$\tilde{\sigma}_{A2} = -\frac{1}{9\pi} \mathcal{D}_{A2} (1 + 3 \ln k_{A2}).$$

$$Q_1^{(e)} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \tag{A.0.7}$$

$$Q_{2A}^{(e)} = 4\pi (\delta^3(\vec{r}_1) + \delta^3(\vec{r}_2)) \tag{A.0.8}$$

$$Q_{2B}^{(e)} = 4\pi \delta^3(r) \tag{A.0.9}$$

$$Q_{2C}^{(e)} = P \left(\frac{1}{(m\alpha r)^3} \right) \tag{A.0.10}$$

$$Q_2^{(e)} = \frac{Z}{3\pi} \left(\frac{19}{30} + \ln(Z\alpha)^{-2} \right) Q_{2A}^{(e)} + \frac{1}{4\pi} \left(\frac{164}{15} + \frac{14}{3} \ln \alpha \right) Q_{2B}^{(e)} - \frac{7}{6\pi} Q_{2C}^{(e)} \tag{A.0.11}$$

$$Q_{3A}^{(e)} = \vec{\nabla}_1^2 - \vec{\nabla}_2^2 \tag{A.0.12}$$

$$Q_{3B}^{(e)} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \tag{A.0.13}$$

$$Q_{3C}^{(e)} = \frac{\vec{r} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{r^3} \tag{A.0.14}$$

$$Q_3^{(e)} = -\frac{4}{3} Q_{3A}^{(e)} - Z Q_{3B}^{(e)} - \frac{1}{3} Q_{3C}^{(e)} \tag{A.0.15}$$

$$Q_4^{(e)} = 4\pi (\delta^3(\vec{r}_1) - \delta^3(\vec{r}_2)) \tag{A.0.16}$$

$$Q_{5A}^{(e)ij} = \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^3} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^3} \right)^{(2)} \tag{A.0.17}$$

$$Q_{5B}^{(e)ij} = \left(\frac{r_1^i(r_1^j + r_2^j)}{r^3} \right)^{(2)} \quad (\text{A.0.18})$$

$$Q_{5C}^{(e)ij} = (\nabla_1^i \nabla_1^j - \nabla_2^i \nabla_2^j)^{(2)} \quad (\text{A.0.19})$$

$$Q_5^{(e)ij} = Z Q_{5A}^{(e)ij} + \frac{1}{3} Q_{5B}^{(e)ij} - \frac{2}{3} Q_{5C}^{(e)ij} \quad (\text{A.0.20})$$

$$Q_6^{(e)ij} = \left(\frac{r_1^i r_1^j}{r_1^5} - \frac{r_2^i r_2^j}{r_2^5} \right)^{(2)} \quad (\text{A.0.21})$$

$$|\psi_1^{(e)}\rangle = \frac{1^{(1S)}}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(e)} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.22})$$

$$|\psi_2^{(e)}\rangle = \frac{1^{(3S)}}{H_0 - E_0} Q_3^{(e)} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.23})$$

$$|\psi_3^{(e)ij}\rangle = \frac{1^{(3D)}}{H_0 - E_0} Q_5^{(e)ij} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.24})$$

$$X_1^e = \langle Q_1^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.25})$$

$$X_2^e = \langle Q_{2A}^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.26})$$

$$Y_1^e = \left\langle Q_1^{(e)} \frac{1^{(1S)}}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_1^{(e)} | \psi_1^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.27})$$

$$Y_2^e = \left\langle Q_2^{(e)} \frac{1^{(1S)}}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_2^{(e)} | \psi_1^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.28})$$

$$Y_3^e = \left\langle Q_3^{(e)} \frac{1^{(3S)}}{H_0 - E_0} Q_3^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_3^{(e)} | \psi_2^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.29})$$

$$Y_4^e = \left\langle Q_4^{(e)} \frac{1^{(3S)}}{H_0 - E_0} Q_3^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_4^{(e)} | \psi_2^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.30})$$

$$Y_5^e = \left\langle Q_5^{(e)ij} \frac{1^{(3D)}}{H_0 - E_0} Q_5^{(e)ij} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_5^{(e)ij} | \psi_3^{(e)ij} \rangle \quad (\text{A.0.31})$$

$$Y_6^e = \left\langle Q_6^{(e)ij} \frac{1^{(3D)}}{H_0 - E_0} Q_5^{(e)ij} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_6^{(e)ij} | \psi_3^{(e)ij} \rangle \quad (\text{A.0.32})$$

$$(\text{A.0.33})$$

Bethe-logarytm $\ln k_0$

$$\ln k_0 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{D}} \quad (\text{A.0.34})$$

$$\mathcal{N} = \int_0^1 dt \frac{f(t) - f_0 - f_2 t^2}{t^3}, \quad t = \frac{1}{\sqrt{1 + 2k}}$$

$$f(t) = k \left\langle Q_1^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_1^{(b)i} \right\rangle = -k Y_1^b(t) \quad (\text{A.0.35})$$

$$f_0 = -\langle Q_2^{(b)} \rangle = -X_1^{(b)} \quad (\text{A.0.36})$$

$$f_2 = -2\mathcal{D} \quad (\text{A.0.37})$$

$$\mathcal{D} \equiv \frac{1}{2} Z \langle Q_{2A}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} Z X_2^{(e)} \quad (\text{A.0.38})$$

$$Q_1^{(b)i} = \nabla_1^i + \nabla_2^i \quad (\text{A.0.39})$$

$$Q_2^{(b)} = (\vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2)^2 \quad (\text{A.0.40})$$

$$|\psi_1^{(b)i}(t)\rangle = \frac{1^{(1P)}}{H_0 - E_0 + k} Q_1^{(b)i} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.41})$$

$$X_1^b = \langle Q_2^{(b)} \rangle \quad (\text{A.0.42})$$

$$Y_1^b(t) = \left\langle Q_1^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_1^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_1^{(b)i} | \psi_1^{(b)i}(t) \rangle \quad (\text{A.0.43})$$

Bethe-logarytm - $\sigma_{A1}^{(5)}$

$$\sigma_{LA1}^{(5)} = -\frac{2}{9\pi} \delta_V \left\langle (\vec{p}_1 + \vec{p}_2)(H_0 - E_0) \ln \frac{2(H_0 - E_0)}{Z^2} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \right\rangle = \frac{2}{9\pi} \mathcal{N}_{A1} \quad (\text{A.0.44})$$

$$\ln k_{A1} = \frac{\mathcal{N}_{A1}}{\mathcal{D}_{A1}} \quad (\text{A.0.45})$$

$$\sigma_{LA1}^{(5)} \equiv \frac{2\alpha^2}{9\pi m} \mathcal{D}_{A1} \ln k_{A1} \quad (\text{A.0.46})$$

$$\mathcal{N}_{A1} = \int_0^1 dt \frac{f^{A1}(t) - f_0^{A1} - f_2^{A1} t^2}{t^3}, \quad t = \frac{1}{\sqrt{1+2k}}$$

$$f^{A1}(t) = -k \left[2 \left\langle Q_1^{(e)} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} Q_1^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_1^{(b)i} \right\rangle \right. \quad (\text{A.0.47})$$

$$\left. + \left\langle Q_1^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} (Q_1^{(e)} - \langle Q_1^{(e)} \rangle) \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_1^{(b)i} \right\rangle \right]$$

$$= -k (2 Z_1^b(t) + Z_2^b(t) - X_1^e Z_3^b(t)) \quad (\text{A.0.48})$$

$$f_0^{A1} = 2 \left\langle Q_1^{(e)} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} Q_2^{(b)} \right\rangle = -2 Y_2^b \quad (\text{A.0.49})$$

$$f_2^{A1} = -2 \mathcal{D}^{A1} \quad (\text{A.0.50})$$

$$\mathcal{D}^{A1} \equiv \left[-Z \left\langle Q_1^{(e)} \frac{1}{(E_0 - H_0)'} 4\pi (\delta^3(r_1) + \delta^3(r_2)) \right\rangle + 2\pi \langle \delta^3(r_1) + \delta^3(r_2) \rangle \right] \quad (\text{A.0.51})$$

$$= Z Y_3^b + \frac{1}{2} X_2^e \quad (\text{A.0.52})$$

$$Y_2^b = \left\langle Q_2^{(b)} \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_2^{(b)} | \psi_1^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.53})$$

$$Y_3^b = \left\langle 4\pi (\delta^3(r_1) + \delta^3(r_2)) \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(e)} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_{2A}^{(e)} | \psi_1^{(e)} \rangle \quad (\text{A.0.54})$$

$$Z_1^b(t) = \left\langle Q_1^{(e)} \frac{1}{(H_0 - E_0)'} Q_1^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_1^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_1^{(e)} | Q_1^{(b)i} | \psi_1^{(b)i}(t) \rangle \quad (\text{A.0.55})$$

$$Z_2^b(t) = \left\langle Q_1^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_1^{(e)} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_1^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_1^{(b)i}(t) | Q_1^{(e)} | \psi_1^{(b)i}(t) \rangle \quad (\text{A.0.56})$$

$$Z_3^b(t) = \left\langle Q_1^{(b)i} \left(\frac{1}{H_0 - E_0 + k} \right)^2 Q_1^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_1^{(b)i}(t) | \psi_1^{(b)i}(t) \rangle \quad (\text{A.0.57})$$

Bethe-logarytm - $\sigma_{A2}^{(5)}$

$$\sigma_{LA2}^{(5)} = - \frac{\alpha^2}{9\pi} (2 X_2^e + 3 \mathcal{N}_{A2}) \quad (\text{A.0.58})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{A2} &= \int_0^1 dt \frac{f^{A2}(t) - f_0^{A2} - f_2^{A2} t^2}{t^3}, \quad t = \frac{1}{\sqrt{1+2k}} \\ f^{A2}(t) &= \epsilon^{ijk} k^2 \left[2 \left\langle Q_3^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_4^{(b)j} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_4^{(b)k} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle Q_4^{(b)j} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_3^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0 - k} Q_4^{(b)k} \right\rangle \right] \\ &= k^2 (2 Z_4^b(t) + Z_5^b(t)) \end{aligned} \quad (\text{A.0.59})$$

$$f_0^{A2} = -2 \left\langle Q_3^{(b)i} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_5^{(b)i} \right\rangle + 2 \langle Q_6^{(b)} \rangle \equiv 2 Y_5^b + 2 X_2^b \quad (\text{A.0.60})$$

$$f_2^{A2} = -4 \langle Q_{2A}^{(e)} \rangle = -4 X_2^e \quad (\text{A.0.61})$$

$$Q_3^{(b)i} = \left(\frac{\vec{r}_1}{r_1^3} \times \vec{\nabla}_1 \right)^i + \left(\frac{\vec{r}_2}{r_2^3} \times \vec{\nabla}_2 \right)^i \quad (\text{A.0.62})$$

$$Q_4^{(b)i} = r_1^i + r_2^i \quad (\text{A.0.63})$$

$$Q_5^{(b)i} = (\vec{r}_1 \times \vec{\nabla}_2 + \vec{r}_2 \times \vec{\nabla}_1)^i \quad (\text{A.0.64})$$

$$Q_6^{(b)} = \left(\frac{\vec{r}_1}{r_1^3} + \frac{\vec{r}_2}{r_2^3} \right) (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \quad (\text{A.0.65})$$

$$|\psi_2^{(b)i}\rangle = \frac{1^{(1Pe)}}{H_0 - E_0} Q_3^{(b)i} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.66})$$

$$|\psi_3^{(b)i}(t)\rangle = \frac{1^{(1P)}}{H_0 - E_0 + k} Q_4^{(b)i} |\psi_0\rangle \quad (\text{A.0.67})$$

$$(\text{A.0.68})$$

$$X_2^b = \langle Q_6^{(b)} \rangle \quad (\text{A.0.69})$$

$$Y_4^b = \left\langle Q_3^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0} Q_3^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_3^{(b)i} | \psi_2^{(b)i} \rangle \quad (\text{A.0.70})$$

$$Y_5^b = \left\langle Q_5^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0} Q_3^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_5^{(b)i} | \psi_2^{(b)i} \rangle \quad (\text{A.0.71})$$

$$Y_6^b(t) = \left\langle Q_4^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_4^{(b)i} \right\rangle \equiv \langle \psi_0 | Q_4^{(b)i} | \psi_3^{(b)i}(t) \rangle \quad (\text{A.0.72})$$

$$Z_4^b(t) = \epsilon^{ijk} \left\langle Q_3^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0} Q_4^{(b)j} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_4^{(b)k} \right\rangle \equiv \epsilon^{ijk} \langle \psi_2^{(b)i} | Q_4^{(b)j} | \psi_3^{(b)k}(t) \rangle \quad (\text{A.0.73})$$

$$Z_5^b(t) = \epsilon^{ijk} \left\langle Q_4^{(b)j} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_3^{(b)i} \frac{1}{H_0 - E_0 + k} Q_4^{(b)k} \right\rangle \equiv \epsilon^{ijk} \langle \psi_3^{(b)j}(t) | Q_3^{(b)i} | \psi_3^{(b)k}(t) \rangle \quad (\text{A.0.74})$$

$$(\text{A.0.75})$$

Formuły dotyczące stałej ekranowania dla cząsteczki wodoru i jej izotopologów

$$Q_{1A} = \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \cdot \left[\vec{x}_a - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_{\text{el}} - \vec{x}_B) \right] + \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \cdot \left[\frac{m}{m_B} \vec{x}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{x}_{\text{el}} - \vec{x}_B) \right] \quad (\text{A.0.76})$$

$$= Q_{1A1} - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} Q_{1A2} + \frac{m}{m_B} Q_{1A3} \quad (\text{A.0.77})$$

$$Q_{1A1} = \sum_a \frac{1}{x_a} \quad (\text{A.0.78})$$

$$Q_{1A2} = \left(\sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \right) \cdot (\vec{x}_{\text{el}} - \vec{x}_B) \quad (\text{A.0.79})$$

$$Q_{1A3} = \frac{1}{x_B} \quad (\text{A.0.80})$$

$$\begin{aligned}\vec{Q}_{2A} &= \sum_a \vec{x}_a \times \vec{\nabla}_a - \frac{m}{m_A} (\vec{x}_{\text{el}} - \vec{x}_B) \times (\vec{\nabla}_{\text{el}} + \vec{\nabla}_B) \\ &\quad - \frac{m}{m_B} \vec{x}_B \times \vec{\nabla}_B\end{aligned}\quad (\text{A.0.81})$$

$$= \vec{Q}_{2A1} - \frac{m}{m_A} \vec{Q}_{2A2} - \frac{m}{m_B} \vec{Q}_{2A3} \quad (\text{A.0.82})$$

$$\vec{Q}_{2A1} = \sum_a \vec{x}_a \times \vec{\nabla}_a \quad (\text{A.0.83})$$

$$\vec{Q}_{2A2} = (\vec{x}_{\text{el}} - \vec{x}_B) \times (\vec{\nabla}_{\text{el}} + \vec{\nabla}_B) \quad (\text{A.0.84})$$

$$\vec{Q}_{2A3} = \vec{x}_B \times \vec{\nabla}_B \quad (\text{A.0.85})$$

$$\begin{aligned}\vec{Q}_{3A} &= \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \left[\vec{\nabla}_a + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{\nabla}_{\text{el}} + \vec{\nabla}_B) \right] \\ &\quad - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \left[\frac{m}{m_B} \vec{\nabla}_B + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} (\vec{\nabla}_{\text{el}} + \vec{\nabla}_B) \right]\end{aligned}\quad (\text{A.0.86})$$

$$= \vec{Q}_{3A1} + \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} \vec{Q}_{3A2} - \frac{m}{m_B} \vec{Q}_{3A3} \quad (\text{A.0.87})$$

$$\vec{Q}_{3A1} = \sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} \times \vec{\nabla}_a \quad (\text{A.0.88})$$

$$\vec{Q}_{3A2} = \left(\sum_a \frac{\vec{x}_a}{x_a^3} - \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \right) \times (\vec{\nabla}_{\text{el}} + \vec{\nabla}_B) \quad (\text{A.0.89})$$

$$\vec{Q}_{3A3} = \frac{\vec{x}_B}{x_B^3} \times \vec{\nabla}_B \quad (\text{A.0.90})$$

$$V_{1A\bullet} = Q_{1A\bullet} \quad (\text{A.0.91})$$

$$V_{1A} = V_{1A1} - \frac{m}{m_A} \frac{(g_A - 1)}{g_A} V_{1A2} + \frac{m}{m_B} V_{1A3} \quad (\text{A.0.92})$$

$$X_{2A\bullet 2A\bullet} = \left\langle Q_{2A\bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{2A\bullet} \right\rangle \quad (\text{A.0.93})$$

$$X_{3A\bullet 3A\bullet} = \left\langle Q_{3A\bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{3A\bullet} \right\rangle \quad (\text{A.0.94})$$

$$X_{2A\bullet 3A\circ} = \left\langle Q_{2A\bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{3A\circ} \right\rangle \quad (\text{A.0.95})$$

$$X_{3A\bullet 2A\circ} = \left\langle Q_{3A\bullet} \frac{1}{E_0 - H_0} Q_{2A\circ} \right\rangle \quad (\text{A.0.96})$$

$$\begin{aligned} X_{1A} = & X_{3A12A1} + \frac{m}{m_A} \left(\frac{(g_A - 1)}{g_A} X_{3A22A1} - X_{3A12A2} \right) - \frac{m}{m_B} (X_{3A32A1} + X_{3A12A3}) \\ & - \frac{m^2}{m_A^2} \frac{(g_A - 1)}{g_A} X_{3A22A2} - \frac{m^2}{m_A m_B} \left(\frac{(g_A - 1)}{g_A} X_{3A22A3} - X_{3A32A2} \right) + \frac{m^2}{m_B^2} X_{3A32A3} \end{aligned} \quad (\text{A.0.97})$$

$$\sigma_A = \frac{1}{3} (V_{1A} - X_{1A}) \quad (\text{A.0.98})$$

Dodatek B

Energie nierelatywistyczne - funkcje z cuspem

Poniżej zamieszczone są tabele zawierające energie nierelatywistyczne cząsteczek H_2 oraz HD w stanach $v = 0, 1, 2$ oraz $J = 1, 2$. Funkcje spełniające warunek ostrza elektronowego były niezbędne do wyznaczenia poprawki relatywistycznej, a dokładniej operatora $p_2^2 p_3^2$. Niestety, złożoność bazy funkcji falowej tego typu powoduje, że otrzymywane wyniki są słabiej zbieżne. Jest to szczególnie widoczne w przypadku stanów $v = 2$, gdzie dodatkowo nakładał się efekt związany ze strukturą bazy.

Tabela B.1: H_2 $J=1$

Baza	v=0	v=1	v=2
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.163 484 205 454	-1.144 547 919 941	-1.126 674 651 270
256	-1.163 485 033 153	-1.144 551 657 617	-1.126 689 031 564
512	-1.163 485 158 737	-1.144 552 421 476	-1.126 691 156 240
1024	-1.163 485 171 646	-1.144 552 446 269	
naJC	-1.163 485 172 314 0	-1.144 552 451 737 11	-1.126 691 363 266 7

Tabela B.2: HD J=1

Baza	v=0	v=1	v=2
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.165 064 525 598	-1.148 527 178 742	-1.132 783 976 636
256	-1.165 065 235 873	-1.148 532 513 803	-1.132 806 069 319
512	-1.165 065 371 454	-1.148 533 540 432	-1.132 808 808 019
1024	-1.165 065 375 924	-1.148 533 608 685	
naJC	-1.165 065 376 941 53	-1.148 533 615 356 58	-1.132 809 980 890 32

Tabela B.3: H₂ J=2

Baza	v=0	v=1	v=2
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.162 409 545 607	-1.143 524 658 293	-1.125 687 492 000
256	-1.162 410 283 981	-1.143 530 586 385	-1.125 716 212 518
512	-1.162 410 391 688	-1.143 531 260 764	-1.125 722 462 889
1024	-1.162 410 408 208	-1.143 530 910 109	
naJC	-1.162 410 409 1311	-1.143 531 399 328 50	-1.125 722 849 734 88

Tabela B.4: HD J=2

Baza	v=0	v=1	v=2
Energia nierelatywistyczna			
128	-1.164 254 052 152	-1.147 751 700 974	-1.132 038 947 941
256	-1.164 254 941 907	-1.147 756 558 032	-1.132 062 583 160
512	-1.164 255 061 034	-1.147 758 123 574	-1.132 068 335 585
naJC	-1.164 255 083 090 94(3)	-1.147 758 378 109 83(3)	-1.132 069 097 950 27(6)

Bibliografia

- [1] K. Chen H. Oberhofer C. Kunkel, J. T. Margraf, K. Reuter. *Nature Comuni-cations*, 12:2422, 2021.
- [2] Q. Shao, Y. Jiang, Z.J. Yang. *J. Chem. Inf. Model.*, 62:647–655, 2022,.
- [3] P. Deglmann, A. Schäfer, C. Lennartz. *Int. J. Quantum Chem.*, 115:107–136, 2014.
- [4] Alexander Heifetz. *Quantum Mechanics in Drug Discovery*. Evotec (UK) Ltd., 2020.
- [5] M. Bogojeski, L. Vogt-Maranto, M.E. Tuckerman et al. *Nature Communications*, 11:5223, 2020.
- [6] M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkiewicz, K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 100:020503(R), 2019.
- [7] W. E. Caswell, G. P. Lepage. *Phys. Rev. Lett.*, 167B:437, 1986.
- [8] K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 69:052502, 2004.
- [9] <https://xuv.ethz.ch/people/profile.feme.html> data dostępu: 18.08.2023.
- [10] <http://www.nat.vu.nl/wimu/> data dostępu: 18.08.2023.
- [11] E. E. Witmer. *Proc. N. A. S.*, 12:238, 1926.
- [12] W. Heitler, F. London. *Zeitschrift für Physik*, 44:455, 1927.
- [13] H.M. James, A.S. Coolidge. *J. Chem.*, 1:825, 1933.
- [14] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41:3663, 1964.

- [15] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 49:404, 1968.
- [16] G. Herzberg, A. J. Monfils. *Mol. Spectrosc.*, 5:482, 1960.
- [17] G. Herzberg. *J. Mol. Spectrosc.*, 33:147, 1970.
- [18] M. Puchalski, J. Komasa, P. Czachorowski, K. Pachucki. *Phys. Rev. Lett.*, 122:103003, 2019.
- [19] M. Puchalski, A. Spyszkiewicz, J. Komasa, K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 121:073001, 2018.
- [20] N. Hölsch, I. Doran, F. Merkt, J. Hussels, C.-F. Cheng, E. J. Salumbides, H. L. Bethlem, K. S. E. Eikema, M. Beyer, W. Ubachs, Ch. Jungen. *Phys. Rev. A*, 108:022811, 2023.
- [21] F. M. J. Cozijn, M. L. Diouf, V. Hermann, E. J. Salumbides, M. Schlösser, W. Ubachs. *Phys. Rev. A*, 105:062823, 2022.
- [22] F.M.J. Cozijn, M.L. Diouf, W. Ubachs. *Eur. Phys. J. D*, 76:220, 2022.
- [23] H2SPECTRE7.3, <https://qcg.home.amu.edu.pl/H2Spectre.html>, Uniwersytet Warszawski, Polska, (2019).
- [24] K. Pachucki, J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 129:034102, 2008.
- [25] W.G. Proctor, F.C. Yu. *Phys. Rev.*, 77:717, 1950.
- [26] W.C. Dickinson. *Phys. Rev*, 77:736, 1950.
- [27] R.K. Harris, E.D. Becker, et al. S.M. Cabral de Menezes. *Pure Appl. Chem.*, 73:1795–1818, 2001. Reprinted in *Magn. Reson. Chem.* 40, 489-505, (2002).
- [28] S.M. Cabral de Menezes P. Granger R.E. Hoffman K.W. Zilm R.K. Harris, E.D. Becker. *Pure Appl. Chem.*, 80:59–84, 2008. Reprinted in *Magn. Reson. Chem.* 46, 582-598, (2008).
- [29] P. Lantto, K. Jackowski, W. Makulski, M. Olejniczak, M. Jaszuński. *J. Phys. Chem. A*, 115:10617, 2011.

- [30] M. Jaszuński, M. Repisky, T. B. Demissie, S. Komorovsky, E. Malkin, K. Ruud, P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski. *J. Chem. Phys.*, 139:234302, 2013.
- [31] W. Makulski. *Magnetochemistry*, 4:9, 2018.
- [32] P. Garbacz, K. Jackowski. *Chem. Phys. Lett.*, 728:148, 2019.
- [33] K. Jackowski, M. Jaszuński, M. Wilczek. *J. Phys. Chem. A*, 114:2471–2475, 2010.
- [34] A. Rudziński, M. Puchalski, K. Pachucki. *J. Chem. Phys.*, 130:244102, 2009.
- [35] V. A. Yerokhin, K. Pachucki, Z. Harman, C. H. Keitel. *Phys. Rev. A*, 85:022512, 2012.
- [36] Y. I. Neronov, A. E. Barzakh. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 72:1659, 1977.
- [37] M. Jaszuński, G. Łach, K. Strasburger. *Theor. Chem. Acc.*, 129:325, 2011.
- [38] N. S. Golubev, D. N. Shchepkin. *Chem. Phys. Lett.*, 591:292, 2014.
- [39] M. Puchalski, K. Pachucki J. Komasa. *Phys. Rev. A*, 92:020501, 2015.
- [40] G. Schneider, A. Mooser, M. Bohman, N. Schön, J. Harrington, T. Higuchi, H. Nagahama, S. Sellner, et al. Science C. Smorra, K. Blaum. *Science*, 358:1081, 2017.
- [41] D. Wehrli, A. Spyszkiewicz-Kaczmarek, M. Puchalski, Krzysztof Pachucki. *Phys. Rev. Lett.*, 127:263001, 2021.
- [42] W. Makulski, M.A. Słowiński, P. Garbacz. *Magnetochemistry*, 9:148, 2023.
- [43] <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>, data dostępu 01.09.2023r.
- [44] H.A. Bethe, E.E. Salpeter. *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Academic press inc, 1957.
- [45] G. W. F. Drake. *Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics*. Springer, 2006.
- [46] A. Yelkhovsky. *Phys. Rev. A*, 64:062104, 2001.

- [47] K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 74:022512, 2006.
- [48] V.A. Yerokhin, K. Pachucki. *Phys. Rev. A.*, 81:022507, 2010.
- [49] M. Puchalski, J. Komasa, P. Czachorowski, K. Pachucki. *Phys. Rev. Lett.*, 117:263002, 2016.
- [50] K. Pachucki, V. Patkos, V. A. Yerokhin. *Phys. Rev. A*, 95:062510, 2017.
- [51] V. Patkos. Two body system with arbitrary masses and magnetic moments. Wystąpienie na *International Conference on Precision Physics of Simple Atomic Systems*, 16-20.05.2022, Warszawa, Polska.
- [52] C. Itzykson, J. B. Zuber. *Quantum Field Theory*. Dover Publications, 2005.
- [53] W. Pauli. *Rev. Mod. Phys.*, 13:203, 1941.
- [54] D. Wehrli. Application of nrqcd to the magnetic shielding in hydrogen- and helium-like ions. Praca magisterska, Uniwersytet Warszawski, 2017.
- [55] H. A. Bethe, E. E. Salpeter. Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. 1977.
- [56] N. F. Ramsey. *Phys. Rev.*, 78:699, 1950.
- [57] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud. *Chem. Rev.*, 99:293, 1999.
- [58] K. Pachucki. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31:5123, 1998.
- [59] P. Czachorowski. *Relativistic nonadiabatic corrections to the ground state of molecular hydrogen*. Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, 2019.
- [60] G. W. F. Drake, R. A. Swainson. *Phys. Rev. A*, 41:1243, 1990.
- [61] K. Pachucki, W. Cencek, J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 122:184101, 2005.
- [62] R.J. Drachman. *J. Phys. B*, 14:2733, 1981.
- [63] M. Puchalski, J. Komasa, K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 95:052506, 2017.
- [64] K. Piszczatowski, G. Łach, M. Przybytek, J. Komasa, K. Pachucki, B. Jeziorski. *J. Chem. Theory Comput.*, 5:3039, 2009.

- [65] M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkiewicz, K. Pachucki. *Phys. Rev. A*, 105:042802, 2022.
- [66] Lucjan Piel. *Idee Chemii Kwantowej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [67] K. Pachucki, J. Komasa. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:247, 2018.
- [68] K. Pachucki, J. Komasa. *J. Chem. Phys.*, 144:164306, 2016.
- [69] K. Pachucki, J. Komasa. *Mol. Phys.*, 120:19–20, 2022.
- [70] Vladimir I. Korobov. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 35:1959–1966, 2002.
- [71] F.E. Harris, H.J. Monkhorst. *Int. J. Quantum Chem.*, 106:54, 2006.
- [72] F.E. Harris, H.J. Monkhorst. *Int. J. Quantum Chem.*, 106:3186, 2006.
- [73] J. Mitroy, S. Bubin, W. Horiuchi, Y. Suzuki, L. Adamowicz, W. Cencek, K. Szalewicz, J. Komasa, D. Blume, K. Varga. *Rev. Mod. Phys.*, 85:693, 2013.
- [74] <https://www.hsl.rl.ac.uk/> data dostępu: 01.09.2023.
- [75] E.A. Hylleras, S.A. Undheim. *Z. Phys.*, 65:759, 1930.
- [76] J.K. MacDonald. *Phys. Rev.*, 43:830, 1930.
- [77] A. Kiełbasiński, H. Schwetlick. *Numeryczna algebra liniowa*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1992.
- [78] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing - third edition*. Cambridge University Press, 2007.
- [79] M.J.D. Powell. *Computer Journal*, 7:2, 1964.
- [80] S. Bubin, F. Leonarski, M. Stanke, L. Adamowicz. *Chem. Phys.*, 477:12, 2009.
- [81] G. E. P. Box, Mervin E. Muller. *Ann. Math. Statist.*, 29(2):610–611, 1958.
- [82] V. G. Ivanov, S. G. Karshenboim, R. N. Lee. *Phys. Rev. A*, 79:012512, 2009.
- [83] J. Vaara, Pyykkö. *J. Chem. Phys.*, 118:2973, 2003.

- [84] K. Kudo, H. Fukui. *J. Chem. Phys.*, 123:114102, 2005.
- [85] Antušek, M. Jaszuński, A. Rizzo. *J. Chem. Phys.*, 126:074303, 2007.
- [86] J. Seino, M. Hada. *J. Chem. Phys.*, 132:174105, 2010.
- [87] T. Kupka, M. Stachów, L. Stobiński, J. Kaminský. *Magn. Reson. Chem.*, 51:463, 2013.
- [88] G. W. Bennett et al. *Phys. Rev. Lett.*, 92:161802, 2004.
- [89] H. Inuma, J. P. N. g 2/EDM experiment collaboration. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 295:012032, 2011.
- [90] L. M. Wang, Z.-C. Yan. *Phys. Rev. A*, 97:060501, 2018.
- [91] L. Wang, Z.-C. Yan. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:23948, 2018.
- [92] J. Liu, E. J. Salumbides, U. Hollenstein, J. C. J. Koelemeij, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, F. Merkt. *J. Chem. Phys.*, 130:174306, 2009.
- [93] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor. *Rev. Mod. Phys.*, 93:025010, 2021.
- [94] Y. I. Neronov, N. N. Seregin. *J. Exp. Theor. Phys.*, 115:777, 2012.
- [95] Y. I. Neronov, V. S. Aleksandrov. *JETP Lett.*, 94:418, 2011.