

Załącznik 2 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

Mariusz Puchalski

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

PUCHALSKI Mariusz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

e-mail: *mpuchals@amu.edu.pl*

WYKSZTAŁCENIE I STOPNIE NAUKOWE

doktor fizyki 2007, fizyka teoretyczna, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, wyróżniona rozprawa pt. *“Efekty relatywistyczne i przesunięcie izotopowe w atomie litu”*, promotor : prof. dr hab. Krzysztof Pachucki

magister fizyki 2003, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, praca magisterska pt. *“Przejścia wzbronione w jonach helopodobnych”*, promotor : prof. dr hab. Krzysztof Pachucki

magister informatyki 2001, Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki, Uniwersytet Warszawski, praca magisterska pt. *“Wielowartościowe struktury przyczynowo-skutkowe”*, promotor : prof. dr hab. Ludwig Czaja

PRZEBIEG PRACY

10.2010 - obecnie adiunkt naukowo-dydaktyczny, Pracownia Chemii Kwantowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

06.2014 - 07.2014, 07.2015 - 09.2015 staż podoktorski, Physics Department, University of Delaware, Stany Zjednoczone

01.2010 - 02.2010, 09.2011 - 01.2012 staż podoktorski, Physics Department, Missouri University of Science and Technology, Stany Zjednoczone

07.2008 - 09.2010 adiunkt naukowy - zatrudnienie na umowę o pracę w ramach grantu, Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

01.2007 - 06.2008 staż podoktorski, Physics Department, University of Alberta, Kanada

11.2003 - 01.2007 studia doktoranckie, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski

08.1999 - 09.2003 starszy specjalista, programista/projektant oprogramowania w Bankowym Przedsiębiorstwie Telekomunikacyjnym *“Telbank”* SA, Warszawa, obecnie *“Exatel”* SA

JEDNOTEMATYCZNY CYKL PUBLIKACJI

Osiągnięciem naukowym stanowiącym podstawę wszczęcia postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl 12 prac

Metody funkcji jawnie skorelowanych w obliczeniach efektów QED w układach atomowych i molekularnych.

Wszystkie artykuły ukazały się drukiem w czasopismach z ISI Master Journal List tj. Physical Review Letters (4), Physical Review A (7), oraz Journal of Chemical Physics (1). Sumaryczny IF według roku publikacji wynosi 52.554.

LISTA PUBLIKACJI

- H1** M. Puchalski, A. Czarnecki, S. G. Karshenboim, *Positronium-ion decay*, Phys. Rev. Lett. 99, 203401 (2007). IF₂₀₀₆=6.944
- H2** M. Puchalski, A. Czarnecki, *Dipole excitation of the positronium molecule Ps₂*, Phys. Rev. Lett. 101, 183001 (2008). IF₂₀₀₈=7.18
- H3** K. Pachucki, M. Puchalski, *Singular Hylleraas three-electron integrals*, Phys. Rev. A 77, 032511 (2008). IF₂₀₀₈=2.908
- H4** M. Puchalski, K. Pachucki, *Relativistic, QED, and finite nuclear mass corrections for low-lying states of Li and Be⁺*, Phys. Rev. A 78, 052511 (2008). IF₂₀₀₈=2.908
- H5** M. Puchalski, K. Pachucki, *Fine and hyperfine splitting of the 2P state in Li and Be⁺*, Phys. Rev. A 79, 032510 (2009). IF₂₀₀₉=2.866
- H6** M. Puchalski, D. Kędziera, and K. Pachucki - *D₁ and D₂ lines in ⁶Li and ⁷Li including QED effects*, Phys. Rev. A 87, 032503 (2013). IF₂₀₁₃=2.991
- H7** M. Puchalski, K. Pachucki, *Ground state hyperfine splitting in Li^{6,7} atoms and the nuclear structure*, Phys. Rev. Lett. 111, 243001 (2013). IF₂₀₁₃=7.728
- H8** M. Puchalski, K. Pachucki, *Ground-state hyperfine splitting in the Be⁺ ion*, Phys. Rev. A 89, 032510 (2014). IF₂₀₁₄=2.808
- H9** M. Puchalski, K. Pachucki, *Quantum electrodynamics corrections to the 2P fine splitting in Li*, Phys. Rev. Lett. 113, 073004 (2014). IF₂₀₁₄=7.512
- H10** M. Puchalski, K. Pachucki, *Quantum electrodynamics $m\alpha^6$ and $m\alpha^7 \ln \alpha$ corrections to the fine splitting in Li and Be⁺*, Phys. Rev. A 92, 012513 (2015). IF₂₀₁₄=2.808

- H11** A. Rudziński, M. Puchalski, K. Pachucki - *Relativistic, QED and nuclear mass effects in the magnetic shielding of ^3He* , J. Chem. Phys. 130, 244102 (2009). IF₂₀₀₉=3.093
- H12** M. Puchalski, J. Komasa, K. Pachucki, *Deuteron and triton magnetic moments from NMR spectra of the hydrogen molecule*, Phys. Rev. A 92, 020501(R) (2015). IF₂₀₁₄=2.808

Prezentowany cykl publikacji [H1-H12] przedstawia rozwinięcie metod kwantowo-chemicznych, które są oparte na funkcjach jawnie skorelowanych i ich zastosowania do obliczeń poziomów energii oraz innych własności układów atomowych i molekularnych w oparciu o elektrodynamikę kwantową (z ang. QED). Punktem odniesienia są obliczenia wykonane wcześniej dla atomu helu w ramach nierelatywistycznej elektrodynamiki kwantowej (z ang. NRQED) [1–3]. W przedstawionym cyklu prac wykonaliśmy nietrywialne rozszerzenie takich obliczeń na układy bardziej złożone, co wymagało przede wszystkim rozwinięcia metod jawnie skorelowanych funkcji Gaussa (z ang. ECG) oraz trój- i czterociałowych funkcji wykładniczych. Mając na uwadze ograniczenia każdej z tych metod z osobna, opracowano podejście, w którym te metody uzupełniają się wzajemnie, dając możliwość wyznaczenia wartości kompletnych poprawek QED wyższych rzędów. Rozwinięte metody istotnie wykraczają poza znane techniki obliczeniowe [4,5]. Wykonane od podstaw oprogramowanie w oparciu o te metody zostało wykorzystane do właściwych obliczeń kwantowo-chemicznych. Wyniki przedstawione w cyklu prac wyznaczają nowe standardy dokładności przewidywań teoretycznych dla trój- i czterociałowych układów atomowych i molekularnych, co więcej mają one bezpośrednie odniesienie do najwyższej jakości danych eksperymentalnych.

Oprócz rozwinięcia i wykonania implementacji zaawansowanych metod obliczeniowych, ich zastosowania do rozwiązywania konkretnych problemów chemicznych i fizycznych są również istotnym osiągnięciem przedstawionym w cyklu publikacji. Są one podzielone na trzy grupy zagadnień w zależności od konkretnego przedmiotu badań

(a) Układy molekularne z pozytonami

- Opracowanie efektywnej teorii czasów życia w ramach NRQED dla układów molekularnych z pozytonami oraz podanie dokładnego wyniku dla molekuly Ps^- [H1], który został potwierdzony eksperymentalnie.
- Obliczenie czasu życia stanu wzbudzonego P oraz energii przejścia do stanu podstawowego S w molekule Ps_2 . Wskazanie możliwości potwierdzenia istnienia układu

w bezpośrednim pomiarze spektroskopowym [H2], co zweryfikowano pozytywnie w późniejszym eksperymencie.

(b) Obliczenia QED w układach litopodobnych

- Przedstawienie najdokładniejszych wyników wiodących efektów QED wraz z poprawkami skończonej masy jądra. W szczególności, przeprowadzono kluczowe obliczenia członu Araki-Suchera [H3, H4] oraz logarytmu Bethego z użyciem reprezentacji całkowitej Schwartza [H6]. Na tej podstawie wyznaczono najbardziej precyzyjne przewidywania energii przejść linii D_1 i D_2 w atomie Li. Doprowadzenie do zgodności wyników różnic promieni ładunkowych wyznaczanych z przesunięcia izotopowego ${}^{6,7}\text{Li}$ linii D_1 , D_2 [H6] oraz wcześniejszych wyników dla przejścia $3S_{1/2} - 2S_{1/2}$.
- Obliczenie struktury nadsubtelnej z uwzględnieniem efektów wyższych rzędów QED. Opracowanie unikatowej metody do wyznaczania struktury jądra z rozszczepienia nadsubtelnego oraz przedstawienie wyników w postaci efektywnych promieni Zeemacha dla różnych izotopów atomu Li oraz jonu Be^+ [H5, H7, H8].
- Wyznaczenie rozszczepienia subtelnego z uwzględnieniem efektów wyższych rzędów QED dla atomu Li oraz jonu Be^+ . Otrzymano przewidywania teoretyczne o dokładności odpowiadającej współczesnym pomiarom spektroskopowym. Są one o 3-4 rzędy dokładniejsze niż inne wyniki teoretyczne dostępne w literaturze [H9, H10].

(c) Stałe ekranowania magnetycznego NMR

- Wyznaczenie stałej ekranowania magnetycznego dla atomu helu uwzględniając wiodące poprawki relatywistyczne oraz QED [H11]. Są to pierwsze znane obliczenia, które w sposób systematyczny i kompletny traktują poprawki relatywistyczne.
- Opracowanie metody wyznaczania poprawek nieadiabaticznych do stałej przesłania NMR. Wykonanie obliczeń z funkcjami ECG dla izotopomerów molekuly wodoru HD oraz HT. Wykorzystując dane eksperymentalne NMR, wyznaczono najdokładniejsze wartości momentów magnetycznych deuteronu oraz trytonu [H12].

OMÓWIENIE WYNIKÓW

TŁO BADAŃ

Rozwój metod teoretycznych chemii kwantowej pozwala na uzyskiwanie coraz dokładniejszych przewidywań poziomów energii w układach atomowych i molekularnych. Otrzymywane wyniki mogą być wykorzystywane do wzajemnej weryfikacji teorii i pomiarów spektroskopowych, ale też do interpretacji danych eksperymentalnych oraz wyznaczania stałych fizycznych. Poziom dokładności współczesnych pomiarów wskazuje często na potrzebę uwzględniania w teorii subtelnych efektów, takich jak poprawki relatywistyczne, radiacyjne, efekty skończonej masy jądra, a nawet wpływ struktury jąder atomowych. Sprostanie temu wyzwaniu wymaga wykorzystania elektrodynamiki kwantowej (z ang. QED) do opisu układów oraz rozwinięcia zaawansowanych metod obliczeniowych do wyznaczenia wartości liczbowych. W ogólności jest to otwarty problem chemii kwantowej. Co więcej, stosowane powszechnie metody wieloelektronowe bazujące na równaniu Diraca nie mają nawet dobrych podstaw matematycznych ani fizycznych [6].

W przypadku lekkich atomów i molekuł (w praktycznych zastosowaniach układy o ładunku jąder $Z < 10$), efekty relatywistyczne oraz QED mogą być włączane systematycznie w perturbacyjnym podejściu opartym na rozwinięciu poziomów energii w stałej struktury subtelnej α [7]

$$E(\alpha) = \sum_{n=2} E^{(n)}, \quad (1)$$

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 (z ang. NRQED) [8]. Wiodące efekty relatywistyczne $m\alpha^4$ w postaci hamiltonianu Breit-Pauliego oraz wiodące efekty QED $m\alpha^5$ z logarytmem Bethgo i członem Araki-Suchera są znane w literaturze na poziomie operatorowym już od dłuższego czasu [9, 10]. Obliczenia poziomów energii uwzględniające takie efekty zostały przeprowadzone w ostatnich latach dla szeregu kilkuelektronowych układów atomowych i molekularnych. W kolejnym rzędzie $m\alpha^6$ komplet poprawek wyznaczono jedynie dla atomu helu [1, 2, 11]. W szczególnych zagadnieniach jak struktura subtelna, oprócz poprawek Douglasa-Krolla $m\alpha^6$ [12] zostały wyprowadzone przez Pachuckiego także efekty $m\alpha^7$ [3]. Powyższe rezultaty wyznaczają obecną granicę dokładności przewidywań teoretycznych dla układów kilkuelektronowych. Uogólnienie tych metod na układy z większą liczbą elektronów lub cząsteczki jest wysoce nietrywialne. Rozwinięcie (1) jest stosowane także dla

innych własności np. polaryzowalności multipolowych, stałych przesłaniania NMR. Istotne rozszerzenie teorii efektywnej jest potrzebne dla układów związanych z pozytonami, gdzie już na poziomie wiodących poprawek relatywistycznych do energii przejść uwzględniamy efekty anihilacji cząstka-antycząstka. Podstawowym elementem przewidywań dla takich układów oprócz poziomów energii stają się ich czasy życia.

Każdy człon szeregu (1) może zostać dodatkowo rozwinięty w innym małym parametrze, jakim jest stosunek masy elektronu do masy jądra. Dla układów atomowych wyodrębnienie efektów odrzutu jądra daje podstawę dokładnej analizy masowych efektów izotopowych. W układach molekularnych odpowiednikiem jest wykorzystanie nieadiabaticznego rachunku zaburzeń (z ang. NAPT) [13, 14].

Istotnym elementem obliczeń dla lekkich układów jest także uwzględnienie korelacji elektronowych na wysokim poziomie dokładności, co uzyskujemy wykorzystując metody z funkcjami jawnie skorelowanymi. Dają one możliwość otrzymania wartości liczbowych z najwyższą precyzją, począwszy od znalezienia rozwiązania równania Schrödingera. Istnieją dwa podstawowe rodzaje funkcji wykorzystywanych w obliczeniach kwantowo-chemicznych tj. wykładnicze oraz gaussowskie. Z powodu braku efektywnych algorytmów obliczania całek, wysokiej precyzji funkcje falowe w bazach wykładniczych (Hylleraasa, Slatera) otrzymano jedynie dla dwu- i trójelektronowych układów atomowych [15–17]. Dla molekuł problem jest jeszcze trudniejszy. Do dziś dnia jedynym układem, dla którego wyznacza się potencjały Borna-Oppenheimera w bazach wykładniczych (Jamesa-Coolidgea, Kołosa-Wolniewicza) jest molekula wodoru [18, 19]. Wyjątkową dzięki zwartym formułom całkowym jest metoda oparta na jawnie skorelowanych funkcjach Gaussa (z ang. ECG) [20, 21]. Dodatkowo, daje się ona uogólnić na układy z dowolną liczbą elektronów oraz centrów jądrowych. Chociaż funkcje gaussowskie nie posiadają tak dobrych własności analitycznych jak wykładnicze, jednak umożliwiają efektywne generowanie funkcji falowych przy użyciu większych baz. Otrzymywane wyniki metodą ECG są najdokładniejsze dla układów z 4, 5 i 6 elektronami [4, 5, 22].

Wysoka jakość funkcji falowych jest konieczna do uzyskania niezbędnej dokładności w obliczeniach wiodących rzędów, aby móc następnie uwzględnić mniejsze poprawki. Rozważając natomiast efekty wyższych rzędów, musimy rozwiązać szereg problemów koncepcyjnych i algorytmicznych. Mamy często do czynienia z nietrywialnymi operatorami, które wymagają redukcji spinowych stopni swobody lub specjalnych przekształceń poprzedzających obliczenia numeryczne. Pojawiają się kolejne klasy trudnych całek, dla których

brak możliwości efektywnego otrzymania wartości liczbowych ogranicza użycie metod. W rachunku perturbacyjnym opartym na efektywnym hamiltonianie, wyrazy drugiego i wyższych rzędów mogą posiadać rozbieżności, których eliminacja wymaga dodatkowych transformacji lub zastosowania zaawansowanych metod teoretycznych np. regularyzacji wymiarowej. Istotnym zagadnieniem jest też opracowanie strategii optymalizacji baz funkcji z dużą liczbą parametrów wariacyjnych. Kluczowa jest tu wydajność obliczeń, którą zwiększamy projektując nowe algorytmy. Dostęp do coraz szybszych systemów komputerowych umożliwia nam przeprowadzenie wielkoskalowych obliczeń równoległych lub rozproszonych, które jeszcze kilka lat temu były nieosiągalne.

UKŁADY MOLEKULARNE Z POZYTONAMI

W układach związanych zawierających wyłącznie elektrony i ich antycząstki (pozytony) rozważamy tylko oddziaływania elektromagnetyczne łącznie z procesami anihilacji par. Takie układy są traktowane jako przykład molekuł, w których całkowicie załamuje się przybliżenie Borna-Oppenheimera. Naukowcy zadają także pytania o naturę fizyko-chemiczną antymaterii w wiązaniu pozytonów do zwykłych atomów i cząsteczek oraz używają odpowiedzi do rozwijania nowych sposobów badania materii [24].

Czas życia jonu pozytonium Ps^- [H1]. Jon pozytonium Ps^- składający się z dwóch elektronów oraz pozytonu jest jedynym znanym trójciałowym układem związanym nie zawierającym nukleonów. Jego istnienie przewidziane w 1946 roku przez Wheelera [25] zostało potwierdzone eksperymentalnie przez Millsa dopiero w 1981 [26]. Tylko stan podstawowy jest stabilny ze względu na dysocjację na pozytonium oraz elektron, co jest jedną z przyczyn trudności pomiarów spektroskopowych. W 2006 roku zostały wykonane pomiary czasu życia Ps^- przez grupę z Instytutu Maxa Plancka w Heidelbergu (Niemcy) [27]. Dokładność wartości eksperymentalnej $\Gamma = 2.089(15) \text{ ns}^{-1}$ była porównywalna z wynikiem teoretycznym $\Gamma_{th} = 2.086(6) \text{ ns}^{-1}$ obliczonym w 1983 roku przez Bhatia i Drahmna [28]. Ponieważ planowany był kolejny pomiar ze zwiększoną 200-krotnie dokładnością z użyciem intensywniejszego źródła pozytonów w Garching (Niemcy), pożądanym było rozwinięcie teorii i wykonanie obliczeń z uwzględnieniem poprawek co najmniej rzędu $O(\alpha^2)$ do wiodącego procesu dwufotonowej anihilacji pary elektron-pozyton. W pracy [H1] przedstawiliśmy takie obliczenia. Uwzględniliśmy także logarytmiczne poprawki QED wyższego rzędu, co pozwoliło na otrzymanie wyniku $\Gamma = 2.087963(12) \text{ ns}^{-1}$, który jest 500-krotnie dokładniejszy od poprzedniego [28]. Praca została wyróżniona przez edytora Physical Review

Letters jako Editor's suggestion. W roku 2011 opublikowany został nowy wynik eksperymentalny [29], zgodny z naszymi przewidywaniami. Jednak ze względu na znacznie większą dokładność, wynik teoretyczny dalej stanowi wyzwanie dla eksperymentatorów [30].

Wykonane w pracy [H1] obliczenia szybkości rozpadu dotyczą efektów QED wysokich rzędów. Konieczne było rozwinięcie w ramach NRQED nowej teorii efektywnej czasów życia dla układów związanych z elektronów i pozytonów, która uwzględnia wielociałowy charakter funkcji falowej. Wykorzystano zaawansowane metody regularyzacji wymiarowej w celu wyeliminowania rozbieżności w wyrażeniach drugiego rzędu, a następnie zredukowania ich z rozbieżnościami podczerwonymi wkładów twardych znanych z obliczeń amplitud anihilacji dla pozytonium. Projekt wymagał rozwinięcia i implementacji własnych metod do obliczeń trójciałowych z jawnie skorelowanymi funkcjami Slatera. Są one oparte na znanych analitycznych wzorach całek [31, 32].

Efekty relatywistyczne i przejście dipolowe w Ps_2 [H2]. Stabilność molekuly pozytonium Ps_2 ze względu na dysocjację została przewidziana w obliczeniach przeprowadzonych przez Hylleraasa w 1947 roku [33]. Jej utworzenie w eksperymencie zostało ogłoszone jako zwiastun nowego rozdziału w formowaniu stanów materii z antymaterią w Nature 449, 195 (2007) [34]. Wydarzenie to zostało uznane za jedno z 10 najważniejszych odkryć w nauce w tamtym roku przez czasopismo Science, bowiem jest to układ trudny eksperymentalnie, o wyjątkowych własnościach oraz szczególnym znaczeniu zarówno w mikroświecie jak i w astrofizyce. W pracy [H2] opublikowaliśmy dokładne obliczenia czasu życia stanu wzbudzonego P oraz energii przejścia do stanu podstawowego S . Wskazaliśmy, że jest możliwość potwierdzenia istnienia układu bezpośrednim pomiarem spektroskopowym, ponieważ tzw. z ang. *branching ratio* dla przejścia dipolowego $P \rightarrow S$ wynosi ok. 19%. Jest to więc proces istotnie konkurencyjny w przypadku stanu P do procesu anihilacji pary elektron-pozyton. Odpowiedni eksperyment wykonany w 2012 roku [35] potwierdził nasze badania teoretyczne. Jest to o tyle istotne, że eksperyment z 2007 roku był oparty na metodach pośrednich [34].

Osiągnięciem, które okazało się istotnym także w kolejnych projektach, było opracowanie i implementacja algorytmów opartych na funkcjach falowych w bazie funkcji ECG

$$\begin{aligned}\phi_S &= \sum_{i=1}^N c_i^S \exp \left[- \sum_{a<b} w_{ab}^{iS} r_{ab}^2 \right], \\ \phi_P &= \vec{r}_1 \sum_{i=1}^N c_i^P \exp \left[- \sum_{a<b} w_{ab}^{iP} r_{ab}^2 \right].\end{aligned}\tag{2}$$

Powyższa postać jest alternatywną w porównaniu do częściej używanych reprezentacji

Boysa [20] oraz Singera [21]. Zoptymalizowane funkcje falowe stanu podstawowego S oraz wzbudzonego P zostały wykorzystane do otrzymania wartości średnich do obliczeń energii przejścia z uwzględnieniem poprawek relatywistycznych $m\alpha^4$ oraz logarymicznych QED $m\alpha^5 \ln \alpha$. Struktura wymaganych operatorów jest tutaj uogólnieniem znanych wyników dla pozytonium [36]. Algebrę momentu pędu oparliśmy na reprezentacji we współrzędnych kartezjańskich w konwencji sumacyjnej, co jest podejściem niestandardowym, które wymagało rozwinięcia autorskich metod redukcyjnych. Pokazaliśmy też, że poprzez dopracowanie procedury optymalizacji parametrów wariacyjnych możliwa jest znaczna poprawa jakości funkcji falowych w bazie ECG w stosunku do wyników publikowanych w tamtym okresie przez innych autorów np. [37]. Na potrzeby projektu, do obliczeń wartości średnich zastosowano techniki regularyzacji wprowadzone przez Drachmana [38], które polegają na przekształceniu danego operatora do formy równoważnej, ale o lepszej zbieżności w obliczeniach numerycznych. Rozwinięto algorytmy obliczania nowych klas całek gaussowskich, które zostały wyprowadzone z całek bazowych [39]. Podkreślenia wymaga fakt, że były to pierwsze opublikowane obliczenia efektów relatywistycznych z użyciem regularyzacji Drachmana w bazie ECG dla stanów o niezerowym momencie orbitalnym.

OBLICZENIA QED W UKŁADACH LITOPODOBNYCH

Wiodące efekty QED w bazie Hylleraasa [H3, H5, H7]. Opracowaliśmy nowe metody Hylleraasa do wyznaczania wiodących efektów QED. W pracy [H3] przedstawiliśmy metodę opartą o wyprowadzone związki rekurencyjne dla całek występujących w obliczeniach członu Araki-Suchera (np. [10]). Analityczna metoda rekurencyjna jest znacznie bardziej efektywna od wcześniej znanej, która była oparta na rozwinięciach w szeregi Neumanna [40]. Obliczenia członu Araki-Suchera zostały przedstawione dla stanu podstawowego $2S$ i wzbudzonych $3S$, $2P$ w atomie Li oraz jonie Be^+ [H4].

Obliczenia logarytmu Bethego wraz z poprawką polaryzacji masy dla powyższych stanów wykonaliśmy przy użyciu reprezentacji całkowej Schwartza [41, 42]. Szczególnie wymagające były obliczenia dla stanu $2P$, gdzie stany pośrednie mogą posiadać oprócz symetrii S także P^e o nienaturalnej parzystości oraz symetrię D . W przypadku stanu $2P$ dla atomu Li potwierdziliśmy niezależnym sposobem wyniki Yana *et al.* z 2008 roku [43], które otrzymał metodą Drake’a-Goldmana z jawnym sumowaniem po pseudostanach [44]. Natomiast dla stanu podstawowego $2S$ otrzymaliśmy istotną niezgodność. W 2015 roku na ECT* Workshop¹, Trento (Włochy) Z. C. Yan przedstawił nowe wartości, tym razem zgodne z naszymi obliczeniami [45].

¹European Centre for Theoretical Studies in Nuclear Physics and Related Areas Workshop

Otrzymane wyniki dały podstawę do wyznaczenia najdokładniejszych przewidywań energii jonizacji, energii przejść oraz przesunięć izotopowych w atomie Li [H7]. Szczególnym osiągnięciem było wyznaczenie różnicy promieni ładunkowych δr_c^2 dla jąder ${}^6\text{Li}$ oraz ${}^7\text{Li}$ z wykorzystaniem najnowszych pomiarów linii D₁ i D₂ wykonanych w NIST (Stany Zjednoczone) przez Sansonetti *et al.* [46, 47]. Zwiększenie dokładności pomiarów, ale także przewidywań teoretycznych pozwoliło rozwiązać problem braku spójności wyników δr_c^2 otrzymywanych z różnych linii.

Struktura nadsztylna w układach litopodobnych [H5, H7, H8]. W pracy [H5] przedstawiliśmy przewidywania teoretyczne stałych struktury nadsztywnej dla stanów $2P_J$ w atomie Li i jonie berylu Be^+ . Wiodący rząd, oprócz znanego oddziaływania kontaktowego Fermiego, posiada także dodatkowe sprzężenia momentu magnetycznego jądra do momentów orbitalnych elektronów oraz członów typu spin-dipol. Uwzględniliśmy także oddziaływanie z momentem kwadrupolowym jądra. Obliczenia numeryczne wykonaliśmy metodami Hylleraasa. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi obliczeniami przeprowadzonymi relatywistyczną metodą oddziaływania konfiguracji przez Yerokhina [59], ale numerycznie są znacznie dokładniejsze. Ich niepewność pochodzi z nieuwzględnionych poprawek wyższych rzędów oraz przybliżonego potraktowania efektów struktury jądra. Nieznaczne rozbieżności pomiędzy eksperymentami a wartościami teoretycznymi mogą wskazywać na niedoszacowanie błędów znanych wartości momentów magnetycznych, które były wyznaczane przeważnie wiele lat temu.

Bardzo dokładne pomiary struktury nadsztywnej dla stanu podstawowego $2S_{1/2}$ atomu Li [48] oraz jonu Be^+ [49] są dostępne w literaturze od ponad 30 lat (niepewność < 0.1 ppt), będąc wyzwaniem dla metod teoretycznych. Oddziaływanie nadsztywne jest osobiwe na małych odległościach i silnie zależy od momentu magnetycznego jądra atomowego. W obliczeniach powinniśmy rozważyć także efekty zależne od rozkładu gęstości momentów elektromagnetycznych w jądrze, czyli od tzw. struktury jądra. Są to efekty generalnie słabo znane, co istotnie ogranicza możliwość otrzymywania dokładnych przewidywań rozszczepienia nadsztywego.

Pozostałą część struktury nadsztywnej, tj. niezależną od struktury jądra, możemy obliczyć precyzyjnie. W zestawieniu ze znanymi danymi eksperymentalnymi otwiera to szansę na zbadanie struktury jądra metodami niezależnymi od teoretycznych modeli jądrowych. Odpowiednie obliczenia jesteśmy w stanie wykonać w ramach NRQED z wykorzystaniem baz funkcji jawnie skorelowanych. W wiodącym rzędzie $m\alpha^4$ jedynym elementem dającym

niezerowy wkład jest oddziaływanie kontaktowe Fermiego. Wykorzystując wysokiej precyzji funkcję falową reprezentowaną w bazie Hylleraasa, wyznaczyliśmy wartość średnią δ -Fermiego z błędem 2×10^{-9} , co dało podstawę do uwzględnienia poprawek wyższych rzędów. Efektów $m\alpha^6$ nie jesteśmy w stanie obliczyć opierając się wyłącznie na metodach Hylleraasa. Pojawiają się pewne całki, dla których nie opracowano jak dotąd efektywnych algorytmów znajdowania wartości liczbowych. Całki te są niezbędne do obliczeń wartości średnich kilku operatorów oznaczonych jako "G" w Tabeli II w pracy [H8]. Kolejnym wyzwaniem były obliczenia nietrywialnych elementów drugiego rzędu ze stanami pośrednimi o symetriach S , P^e oraz D , dla których trudno jest dobrze wyreprezentować pseudostany w bazie Hylleraasa ze stosunkowo małą liczbą parametrów wariacyjnych. Jest to szczególnie widoczne, gdy spektrum odpowiadające istotnym wkładom ma szeroki zakres. Z takim przypadkiem mamy do czynienia obliczając poprawkę od hamiltonianu Breit-Pauliego do oddziaływania kontaktowego Fermiego. Skutecznym rozwiązaniem w powyższych sytuacjach okazało się zastosowanie metod ECG, które pozwoliły uzupełnić obliczenia z funkcjami Hylleraasa. Punktem wyjścia były koncepcje zrealizowane w projekcie [H2]. Niezbędnym było wykorzystanie transformacji technikami Drachmana, które oprócz poprawiania zbieżności obliczeń numerycznych, pozwalają także wyeliminować rozbieżności w elementach drugiego rzędu na poziomie operatorowym. Rozwinięte metody ECG znacznie wykraczają poza dotychczasowe ich zastosowania omówione w najnowszych pracach przeglądowych [4, 5]. Zrealizowaliśmy unikatową metodę wyznaczania struktury jądra oraz przedstawiliśmy przewidywania dla stabilnych izotopów Li oraz Be^+ [H7, H8]. Wyniki cząstkowe dają podstawę do otrzymania analogicznych rezultatów także dla izotopów niestabilnych. Niezbędne jest dostarczenie dwóch parametrów z eksperymentów, tj. momentu magnetycznego jądra oraz stałej struktury nadsubtelnej. Takie parametry mogą być uzyskiwane, czego dowodem jest niedawny dokładny pomiar stałej struktury nadsubtelnej niestabilnego izotopu $^{11}\text{Be}^+$ z halo neutronowym [60].

Struktura subtelna w układach litopodobnych [H4, H5, H6, H9, H10]. Pomiar rozszczepienia subtelnego poziomu $2P$ w atomie Li były kilkukrotnie powtarzane przez różne grupy eksperymentalne [46, 47, 50–54]. Na poziomie podawanej dokładności $\sim 0.1 - 0.01$ MHz wartości pomiarowe były istotnie niespójne, co dawało motywację do ich weryfikacji metodami teoretycznymi. Wkład wiodącego rzędu $m\alpha^4$ dla atomu Li został obliczony metodą Hylleraasa w 1997 przez Yana i Drake'a [55]. Jednak bez uwzględnienia efektów wyższych rzędów, otrzymana wartość rozszczepienia subtelnego posiada niepewność rzędu kilku MHz.

Poprawki $m\alpha^6$ dla atomu helu były wyprowadzone w 1974 w podejściu Salpetera przez Douglasa i Krolla [12]. Postać operatorowa została potwierdzona w ramach NRQED przez Pachuckiego, który rozwinął ostatnio teorię efektywną w kolejnym rzędzie $m\alpha^7$ [3]. Nietrywialne rozszerzenie takich obliczeń na atom Li oraz jon Be^+ z uwzględnieniem efektów $m\alpha^6$ oraz logarytmicznych $m\alpha^7 \ln \alpha$ było wyzwaniem, które podjęliśmy się zrealizować.

W oparciu o opracowane przez nas metody Hylleraasa poprawiliśmy dokładność numeryczną wyników w wiodącym rzędzie $m\alpha^4$ [H4, H5, H6]. Obliczyliśmy także mało znany efekt drugiego rzędu mieszania ze strukturą nadsubtelną, który daje istotny wkład do przesunięcia izotopowego struktury subtelnej [H5]. Przewidywania teoretyczne takiego przesunięcia są krytycznym testem dokładności starszych eksperymentów, gdy zestawiamy ze sobą wyniki dla różnych izotopów [50–54]. Dopiero najnowsze eksperymenty z 2011 i 2013 roku wykonane przez Sansonetti *et al.* w NIST (Stany Zjednoczone) [46, 47] okazały się zgodne z naszymi przewidywaniami teoretycznymi. Podobnie dla szeregu izotopów jonu Be^+ nasze wartości zostały potwierdzone eksperymentalnie w 2015 roku przez Nörtershäusera *et al.* [58].

Obliczenia efektów wyższych rzędów $m\alpha^6$ oraz $m\alpha^7 \ln \alpha$ dla atomu Li oraz jonu Be^+ przedstawiliśmy w pracach [H9, H10]. Z powodów analogicznych do omówionych w obliczeniach struktury nadsubtelnej, konieczne było wykorzystanie metod ECG. Struktura operatorów w tym przypadku jest jednak bardziej skomplikowana, czego przykładem mogą być elementy drugiego rzędu ze stanami pośrednimi o symetriach S^o , P , D^o oraz F . Istotnym osiągnięciem było opracowanie oryginalnych technik algebry momentu pędu, pozwalających m.in. na eliminację spinowych stopni swobody w drugim rzędzie rachunku zaburzeń i otrzymanie szeregu nowych wzorów redukcyjnych w konwencji sumacyjnej dla różnych struktur tensorowych. Nie sposób znaleźć w literaturze rozwiązania analogicznego problemu standardowymi metodami kwantowej teorii momentu pędu. Przeprowadzając obliczenia niezbędnym było wyprowadzenie dla elementów drugiego rzędu szeregu nowych reguł regularyzacji technikami Drachmana [38]. Jedynymi operatorami, które zostały obliczone metodami Hylleraasa są D_1 , D_2 i D_3 , które zawierają operatory δ -Diraca (patrz Tabela I [11]). W takich przypadkach całki trójelektronowe redukują się do znanych dwuelektronowych całek wykładniczych [H1]. Otrzymane przewidywania teoretyczne rozszczepienia subtelnego zarówno dla Li jak i Be^+ są spójne z najnowszymi pomiarami [47, 58].

STAŁE PRZESŁANIANA NMR

Kiedy układ zostanie umieszczony w jednorodnym polu magnetycznym, jądra atomowe odczuwają to pole jako częściowo ekranowane przez otaczające elektrony. W przypadku molekuł ekranowanie dodatkowo zależy od konfiguracji jąder atomowych, co daje podstawę do wykorzystania magnetycznego rezonansu jądrowego (z ang. NMR) jako narzędzia do badania struktury cząsteczek. Do opisu teoretycznego zjawisk NMR wykorzystujemy stałe ekranowania oraz stałe sprzężenia spin-spin wprowadzone przez Ramseya [61]. Dokładne obliczenia tych parametrów są istotne dla spektroskopii NMR, ponieważ pozwalają one zrozumieć pochodzenie obserwowanych przesunięć chemicznych. Wyniki teoretyczne mogą także wyznaczać standardy bezwzględnych stałych ekranowania, co jest istotne dla spójności danych NMR.

Stała ekranowania ^3He [H11] Bezwymiarowa stała ekranowania σ zgodnie z podejściem NRQED może zostać rozwinięta w stałej struktury subtelnej α oraz dodatkowo w potęgach stosunku mas elektron-jądro

$$\sigma = \sigma\left(\alpha, \frac{m}{m_N}\right) = \alpha^2\sigma^{(2)} + \alpha^4\sigma^{(4)} + \alpha^5\sigma^{(5)} + \alpha^2\frac{m}{n_N}\sigma^{(2,1)} + \dots \quad (3)$$

gdzie pierwszy człon rozwinięcia odpowiada nierelatywistycznej teorii Ramseya [61]. W pracy [H6] przedstawiliśmy obliczenia stałej ekranowania dla ^3He uwzględniające pełną poprawkę relatywistyczną $\sigma^{(4)}$. W stosunku do prac opublikowanych wcześniej przez innych autorów wskazaliśmy, że ich obliczenia nie były kompletne. Uwzględniliśmy także istotny efekt odrzutu jądra $\sigma^{(2,1)}$ oraz poprawki logarytmiczne QED $\sigma^{(5)}$. Otrzymana bardzo dokładna wartość stałej przesłaniania $\sigma = 59.96743(10) \cdot 10^{-6}$ daje możliwość jej wykorzystywania jako standardu NMR. Błąd wyniku końcowego rzędu 1 ppm pochodzi od pominiętych poprawek nielogarytmicznych QED. Obliczenia numeryczne oparto o jawnie skorelowane funkcje Slatera [H1].

Momenty magnetyczne z widma NMR wodoru molekularnego [H12] Obliczenia struktury molekularnej oraz dokładne pomiary widma NMR mogą być wykorzystane do wyznaczenia względnej wagi momentów magnetycznych. [62]. Mianowicie, stosunek momentów magnetycznych jest proporcjonalny do stosunku mierzonych częstotliwości odpowiadających odwróceniu spinów jądrowych

$$\frac{\mu_A(1 - \sigma_A)}{\mu_B(1 - \sigma_B)} = \frac{f_A I_A}{f_B I_B}. \quad (4)$$

Dokładność z jaką znane jest μ_B może być przeniesiona na μ_A , jeżeli z dostateczną precyzją jesteśmy w stanie podać różnicę stałych ekranowania $\delta\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B$.

W pracy [H12] przedstawiliśmy obliczenia $\delta\sigma$ dla molekuł HD oraz HT. Wyznaczyliśmy momenty magnetyczne deuteronu $\mu_d = 0.857\,438\,234\,6(53)\,\mu_N$ oraz trytonu $\mu_t = 2.978\,962\,471(10)\,\mu_N$ używając jako odniesienia momentu magnetycznego protonu [63] oraz wykorzystując znane z literatury pomiary odpowiednich częstotliwości NMR [64–67]. Wynik dla μ_d jest dokładniejszy i zgodny z obecnie akceptowaną wartością przez CODATA [69], która została otrzymana na podstawie nieopublikowanych pomiarów z 1984 roku wykonanych w MIT przez Philipsa *et al.*

Różnica stałych ekranowania pomiędzy protonem oraz deuteronom (trytonem) w molekule HD (HT) znika w przybliżeniu Born-Oppenheimera. Zatem chcąc ją wyznaczyć, musimy wyjść poza to przybliżenie oraz włączyć w obliczenia efekty skończonej masy jądra w sprzężeniu do zewnętrznego pola magnetycznego. W pracy [H12] przedstawiliśmy teorię stałej przesłaniania molekuly wodoru z uwzględnieniem poprawek skończonych mas jąder wyznaczonych w ramach nieadiabatyicznego rachunku zaburzeń (NAPT) [13, 14, 68]. Otrzymanie wartości liczbowych wymagało opracowania metod i wykonania od podstaw oprogramowania w oparciu o dwucentrowe funkcje ECG w postaci

$$\phi_{\Sigma^+} = e^{-a_{1A} r_{1A}^2 - a_{1B} r_{1B}^2 - a_{2A} r_{2A}^2 - a_{2B} r_{2B}^2 - a_{12} r_{12}^2}. \quad (5)$$

Wymagającym znacznego nakładu pracy były obliczenia elementów drugiego i trzeciego rzędu rachunku zaburzeń, co wymagało wygenerowania kilku poprawek do funkcji falowych dla kilkudziesięciu punktów w zakresie odległości między jądrami $R \in (0, 6)$ a.u. Ponieważ eksperymenty były wykonywane w temperaturze $T = 300$ K, koniecznym było też uśrednienie wyników po rotacyjnych stanach wzbudzonych do $J = 9$ zgodnie z rozkładem Boltzmana. Istotnym referencyjnym wynikiem jest także wyznaczenie stałej ekranowania Ramseya w pobliżu punktu równowagi $R = 1.4$ a₀, gdzie wartość $\sigma^{(0)} = 26.672\,387(35)\,10^{-6}$ jest najdokładniejszą obecnie w literaturze.

PODSUMOWANIE

Głównym nurtem w chemii kwantowej jest rozwijanie metod teoretycznych i obliczeniowych do opisu atomów i cząsteczek. Dominującym od wielu lat kierunkiem jest tu wytwarzanie narzędzi do tzw. modelowania molekularnego, które mają możliwie szerokie zastosowania dla różnej wielkości układów. Narzędzia te opierają się na metodach przybliżonych, które często stanowią kompromis między dokładnością a kosztami obliczeniowymi. Kierunek ten jest uzasadniony faktem, że większość aspektów chemii można opisać jakościowym

lub przybliżonym ilościowo schematem. Takie badania można prowadzić jako towarzyszące eksperymentom w celu znalezienia punktu startowego dla syntez laboratoryjnych, aby ułatwić zrozumienie danych eksperymentalnych lub przy poszukiwaniu nowych obiektów badawczych. Natomiast obliczenia, które mają na celu uzyskanie możliwie dokładnych przewidywań teoretycznych prowadzą nas do głębszego zrozumienia fundamentalnej roli oddziaływań elektromagnetycznych w strukturze atomów i cząsteczek, czy w powstawaniu wiązań chemicznych. Szczególne miejsce zajmują małe układy, jak te w przedstawionym w cyklu publikacji, do opisu których możemy zastosować najbardziej fundamentalne metody teoretyczne, a w obliczeniach numerycznych wykorzystać metody z funkcjami jawnie skorelowanymi. Otrzymywane wyniki są także punktem odniesienia dla obliczeń z bardziej złożonymi układami, określając standardy dokładności. Ponadto, wysoka precyzja przewidywań teoretycznych pozwala na wykorzystanie układów chemicznych do nietrywialnych zastosowań, które mają fundamentalne znaczenie do poznania budowy materii.

Andrzej Puchalski

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Pachucki, Phys. Rev. A **74**, 022512 (2006); *ibid.* **74**, 062510, (2006); *ibid.* **76** 059906(E) (2007).
- [2] V.A. Yerokhin and K. Pachucki, Phys. Rev. A. **81**, 022507 (2010).
- [3] K. Pachucki, Phys. Rev. Lett. **97**, 013002 (2006).
- [4] J. Mitroy *et al.* Rev. Mod. Phys. **85**, 693 (2013).
- [5] S. Bubin *et al.*, Chem. Rev., **113** (1), 36 (2013).
- [6] W. Kutzelnigg, Chem. Phys. **395**, 12 (2012).
- [7] W.E. Caswell, G.P. Lepage, Phys. Rev. Lett. **167B**, 437 (1986).
- [8] K. Pachucki, Phys. Rev. A **71**, 012503 (2005).
- [9] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum mechanics of One- and Two-electron Atoms* (Springer, Berlin, 1957).
- [10] *Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics*, edited by G. W. F. Drake, (Springer, New York, 2006).
- [11] A. Yelkhovsky, Phys. Rev. A **64**, 062104 (2001).
- [12] M. Douglass, N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) **82**, 89 (1974).
- [13] K. Pachucki, and J. Komasa, J. Chem. Phys. **129**, 034102 (2008).
- [14] K. Pachucki, and J. Komasa, J. Chem. Phys. **130**, 164113 (2009).
- [15] G. W. F. Drake, M. M. Cassar, and R. A. Nistor, Phys. Rev. A **65**, 054501 (2002).
- [16] L. M. Wang, Z.-C. Yan, H. X. Qiao, and G. W. F. Drake, Phys. Rev. A **85**, 052513 (2012).
- [17] M. Puchalski, K. Pachucki, Phys. Rev. A **73**, 022503 (2006).
- [18] W. Kolos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965).
- [19] K. Pachucki, Phys. Rev. A **82**, 032509 (2010).
- [20] S. F. Boys, Proc. R. Soc. A **258**, 402 (1960).
- [21] K. Singer, Proc. R. Soc. A **258**, 412 (1960).
- [22] J. Rychlewski and J. Komasa, *Explicitly correlated functions in variational calculations in: Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, J. Rychlewski (ed.), Kluwer Academic Publishers (2003), p. 91.

- [23] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, and G. G. J. Ryzhikh, Phys. B 35, R81 (2002).
- [24] P. Ball, Nature 412, 764 (2001).
- [25] J. A. Wheeler, Ann. N.Y. Acad. Sci. 48, 219 (1946).
- [26] A. P. Mills, Jr., Phys. Rev. Lett. 46, 717 (1981).
- [27] F. Fleischer et al., Phys. Rev. Lett. 96, 063401 (2006).
- [28] A. K. Bhatia and R. J. Drachman, Phys. Rev. A 28, 2523 (1983).
- [29] H. Ceeh, *et al.* Phys. Rev. A 84 062508 (2011)
- [30] Y. Nagashima, Phys. Reports 545, 95 (2014).
- [31] V. I. Korobov, J. Phys. B 35, 1959 (2002).
- [32] F. E. Harris, A. M. Frolov and V. H. Smith, Jr., J. Chem. Phys. 121, 6323 (2004).
- [33] E. A. Hylleraas and A. Ore, Phys. Rev. 71, 493 (1947).
- [34] D. B. Cassidy and A. P. Mills, Jr. Nature (London) 449, 195 (2007).
- [35] D. B. Cassidy, T. H. Hisakado, H. W. K. Tom, and A. P. Mills, Phys. Rev. Lett. 108 133402 (2012).
- [36] W. B. Bierestecki, J. M. Lifszyc, L. P. Pitajewski, *Elektrodynamika kwantowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013
- [37] S. Bubin, M. Stanke, D. Kędziera, and L. Adamowicz, Phys. Rev. A 75, 062504 (2007).
- [38] R. J. Drachman, J. Phys. B 14, 2733 (1981).
- [39] K. Pachucki and J. Komasa, Phys. Rev. A 70, 022513 (2004)
- [40] Z.-C. Yan, J. Phys. B 33, 2437 (2000)
- [41] C. Schwartz, Phys. Rev. 123, 1700 (1961).
- [42] K. Pachucki and J. Komasa, Phys. Rev. A 68, 042507 (2003).
- [43] Z.-C. Yan, W. Nörtershäuser, and G. W. F. Drake, Phys. Rev. Lett. 100, 243002 (2008).
- [44] G.W.F. Drake and S.P. Goldman, Can. J. Phys. 77: 835–845 (1999).
- [45] ECT* workshop, Trento (Włochy), 24-27 Sierpnia 2015 : *The interplay between atomic and nuclear physics to study exotic nuclei*, <http://www.ectstar.eu/node/1224>
- [46] C. J. Sansonetti, C. E. Simien, J. D. Gillaspay, J. N. Tan, S. M. Brewer, R. C. Brown, S. Wu, and J. V. Porto, Phys. Rev. Lett. 107, 023001 (2011); 109, 259901(E) (2012).
- [47] R. C. Brown, S. Wu, J. V. Porto, C. J. Sansonetti, C. E. Simien, S. M. Brewer, J. Tan, and J. D. Gillaspay, Phys. Rev. A 87, 032504 (2013).
- [48] A. Beckmann, K. D. Boklen, and D. Elke, Z. Phys. 270, 173 (1974).

- [49] D. J. Wineland, J. J. Bollinger, and W. M. Itano, Phys. Rev. Lett. 50, 628 (1983).
- [50] K.C. Brog, T.G. Eck, H. Wieder, Phys. Rev. **153**, 91 (1967).
- [51] H. Orth, H. Ackermann, E. Otten, Z. Phys. A **273**, 173 (1975).
- [52] G.A. Noble, B.E. Schultz, H. Ming, W.A. van Wijngaarden, Phys. Rev. A **74**, 012502 (2006).
- [53] J. Walls, R. Ashby, J. Clarke, B. Lu, and W. van Wijngaarden, Eur. Phys. J. D **22**, 159 (2003).
- [54] D. Das and V. Natarajan, Phys. Rev. A **75**, 052508 (2007).
- [55] Z.-C. Yan and G. W. F. Drake, Phys. Rev. Lett. 79, 1646 (1997).
- [56] K. Pachucki, Phys. Rev. Lett. 97, 013002 (2006).
- [57] K. Pachucki, Phys. Rev. A 71, 012503 (2005).
- [58] W. Nörtershäuser, Ch. Geppert, A. Krieger, K. Pachucki, M. Puchalski, K. Blaum, M. L. Bissell, N. Frömmgen, M. Hammen, M. Kowalska, J. Krämer, K. Kreim, R. Neugart, G. Neyens, R. Sánchez, D. T. Yordanov, Phys. Rev. Lett. 115, 033002 (2015)
- [59] V. A. Yerokhin, Phys. Rev. A 78, 012513 (2008).
- [60] A. Takamine, M. Wada, K. Okada, T. Sonoda, P. Schury, T. Nakamura, Y. Kanai, T. Kubo, I. Katayama, S. Ohtani, H. Wollnik, and H. A. Schuessler, Phys. Rev. Lett. 112, 162502 (2014).
- [61] N. F. Ramsey, Phys. Rev. 79, 699 (1950).
- [62] M. Jaszuński and K. Jackowski, in *Precision Physics of Simple Atoms and Molecules*, edited by S. G. Karshenboim, Lecture Notes in Physics Vol. 745 (Springer, Berlin, 2008), p. 233
- [63] A. Mooser, S. Ulmer, K. Blaum, K. Franke, H. Kracke, C. Leiteritz, W. Quint, C. C. Rodegheri, C. Smorra, and J. Walz, Nature **509**, 596 (2014).
- [64] P. Garbacz, K. Jackowski, W. Makulski, and R. E. Wasylishen, J. Phys. Chem. A **116**, 11896 (2012).
- [65] Yu. I. Neronov and A. E. Barzakh, Sov. Phys. JETP **45**, 871 (1977).
- [66] Yu. I. Neronov and S. G. Karshenboim, Phys. Lett. A **318**, 126 (2003).
- [67] Yu. I. Neronov and V. S. Aleksandrov, JETP Lett. **94**, 418 (2011).
- [68] K. Pachucki, Phys. Rev. A 81, 032505 (2010).
- [69] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, Rev. Mod. Phys. 84, 1527 (2012).