

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
Katedra Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej

Ewelina Grabowska

Rozprawa doktorska

Precyzyjne obliczenia widm
oscylacyjno-rotacyjnych
dla różnych izotopologów kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$

Praca wykonana pod kierunkiem
dr hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK
Katedra Chemii Kwantowej
i Spektroskopii Atomowej

TORUŃ 2024

SPIS TREŚCI

I. Wstęp	5
II. Informacje wstępne	8
A. Uwagi formalne	8
B. Odmiany spinowe cząsteczki wodoru	9
C. Parametryzacja geometrii kompleksu	11
III. Powierzchnia energii oddziaływania	13
A. Pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania	16
B. Powierzchnie energii oddziaływania o zredukowanym wymiarze	18
IV. Obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych	23
A. Obliczenia oscylacyjno-rotacyjne dla stanów związanych	23
B. Znajdowanie stanów rezonansowych	26
C. Dokładność obliczeń dynamicznych	28
D. Intensywności przejść i generowanie widm	29
E. Kształt linii widmowych	30
V. Podstawienia izotopowe	31
VI. Kompleks <i>para</i> H ₂ –CO	33
VII. Kompleks <i>orto</i> H ₂ –CO	41
VIII. Kompleks <i>orto</i> D ₂ –CO	51
IX. Kompleks <i>para</i> D ₂ –CO	71
X. Kompleks HD–CO	98
XI. Widma izotopologów H ₂ –CO – résumé	109
XII. Analiza dokładności powierzchni energii oddziaływania	112
A. Wpływ zaawansowanych efektów korelacyjnych na dokładność widm H ₂ –CO	112
B. Niepewność obliczeń energii oddziaływania	126
XIII. Podsumowanie	132

I. WSTĘP

Oddziaływania międzymolekularne decydują o strukturze i właściwościach klasterów molekularnych różnej wielkości, gazów czy fazy skondensowanej, w tym układów o znaczeniu biologicznym. Charakteryzują się przede wszystkim tym, że energia oddziaływania jest znacznie mniejsza od energii typowego wiązania chemicznego [1]. Efekty występowania oddziaływań międzymolekularnych znano od dawna, ale dopiero rozwój mechaniki kwantowej pozwolił na ich pełne jakościowe zrozumienie [2], a rozwój metod numerycznych i ogromny wzrost mocy obliczeniowych komputerów pozwolił na obliczanie właściwości fizykochemicznych ilościowo zgodnych z doświadczeniem. Z kolei spektroskopia należy do najważniejszych i najbardziej precyzyjnych metod badania materii. Nie dziwi więc, że była i jest wykorzystywana również do badania słabo oddziałujących kompleksów, nazywanych też kompleksami van der Waals. Na przykład, pierwsze doniesienie o spektroskopowym pomiarze dla dimeru cząsteczek wodoru pojawiło się w roku 1964 [3], a dla omawianego w tej pracy kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$ trzy lata później [4]. Dokładność tych wyników była jednak daleka od obecnych standardów i potrzeba było trzech dekad intensywnego rozwoju technik pomiarowych, aby otrzymać widmo $\text{H}_2\text{--CO}$ o dokładności umożliwiającej wyciąganie ilościowych wniosków o tym kompleksie.

Ktoś, kto pierwszy raz spotka się z kompleksem $\text{H}_2\text{--CO}$ może się zastanawiać, dlaczego warto zająć się właśnie tym kompleksem i czy w ogóle ktoś wcześniej się nim interesował. Większość z nas wie, że cząsteczkowy wodór jest najpowszechniejszą molekułą we Wszechświecie, ale znacznie mniej znanym faktem jest to, że druga w tej klasyfikacji jest cząsteczka tlenku węgla. To właśnie zainteresowanie ze strony astrofizyki i astrochemii stymulowało przez ostatnie dziesięciolecia badania nad kompleksem $\text{H}_2\text{--CO}$. Nie udało się jednak, pomimo podjętych prób [5, 6], zaobserwować tego kompleksu w stanie związanym, ale niewątpliwie kolejne próby będą podejmowane w związku z nowymi możliwościami rejestrowania zjawisk spektroskopowych występujących w Kosmosie. Ogromne znaczenie dla astrofizyki ma badanie zderzeń H_2 i CO . Wiemy na przykład, że zderzenia tych cząsteczek powodują ich wzbudzenia rotacyjne, ale potem następuje deekscytacja i wypromieniowanie energii. Stanowi to główny mechanizm schładzania obłoków molekularnych.

Znajomość oddziaływań H_2 i CO jest też ważna na przykład w kontekście określania ilości wodoru w zimnych obłokach molekularnych, w których spektroskopowe obserwowanie cząsteczki H_2 jest praktycznie niemożliwe, ponieważ nie posiada trwałego momentu dipolowego. Tymczasem cząsteczka CO jest stosunkowo łatwa do obserwacji, dlatego służy jako wskaźnik obecności i ilości H_2 . Wymaga to założenia, że stosunek gęstości CO do H_2 jest stały w prze-

strzeni i wynosi 10^{-4} , co jest przedmiotem ożywionej dyskusji [7–9]. Inny ciekawy problem, to badanie powstawania wiązań C-H w wyniku reakcji małych cząsteczek nieorganicznych, takich jak H_2 i CO, które ma szczególne znaczenie, ponieważ dostarcza wiedzy o fundamentalnym przejściu od materii nieorganicznej do organicznej, a w konsekwencji o pojawieniu się życia [10].

Zrozumienie oddziaływania cząsteczek H_2 i CO może być wykorzystane w innych obszarach wiedzy, np. może dać wgląd w technologie separacji i magazynowania gazów. Badając właściwości kompleksu H_2 -CO, badacze mogą potencjalnie opracować bardziej wydajne metody wychwytywania, przechowywania i oddzielania gazów, co jest ważne w zastosowaniach takich jak magazynowanie paliwa wodorowego i wychwytywanie dwutlenku węgla [11]. Kompleksy van der Waalsa, takie jak H_2 -CO, mogą też odgrywać rolę w procesach katalitycznych. Badanie interakcji między cząsteczkami H_2 i CO na powierzchniach katalitycznych może pomóc w optymalizacji reakcji katalitycznych w różnych procesach przemysłowych, w tym w reakcjach uwodornienia oraz syntezie chemikaliów i paliw [12].

W mojej pracy rozważam podstawienie izotopowe, konkretnie w cząsteczce H_2 , gdzie izotop wodoru 1H jest zastąpiony przez izotop 2H , czyli deuter (D). Wiemy, że na skutek podstawienia izotopowego może dojść do zmian właściwości fizykochemicznych związków chemicznych, np. temperatury topnienia czy wrzenia ciężkiej wody. W chemii wykorzystuje się podstawienie izotopowe na przykład do badania mechanizmów reakcji. Jednak największe różnice widoczne są we właściwościach spektroskopowych, co też można wykorzystać np. do badania struktury złożonych cząsteczek. Zatem znaczenie deuteru w laboratoriach jest bardzo duże i jest on powszechnie wykorzystywany. Ilość deuteru w stosunku do wodoru 1H można dość precyzyjnie oszacować w wodzie oceanicznej, gdzie na 1 atom deuteru przypada 6420 atomów wodoru 1H , czyli stosunek D/H ilości deuteru do wodoru 1H wynosi 1.5576×10^{-4} . Ta niewielka ilość deuteru sprawia, że jego znaczenie w procesach, które zachodzą wokół nas nie jest duże. Skąd więc bierze się tak duże zainteresowanie deuterem w astrofizyce i astrochemii? Okazuje się, że stosunek D/H bardzo zależy od miejsca we Wszechświecie, i może być znacznie większy niż w naszym bezpośrednim sąsiedztwie. Na przykład, w atmosferze Wenus ten stosunek wynosi 1.6×10^{-2} [13], a w bardzo chłodnych chmurach molekularnych wartości D/H mogą wynosić od 10^{-2} do 10^{-1} [14]. Zatem obecność deuteru jest znacznie większa, stąd jego udział w wielu procesach jest bardziej zauważalny niż w warunkach ziemskich. Poza tym na podstawie stosunku D/H można wnioskować o warunkach panujących w badanych obszarach czy o historii zachodzących procesów, ale ma też istotne

znaczenie w teoriach kosmologicznych, takich jak Wielki Wybuch.

Badania teoretyczne pomagają w zrozumieniu wszystkich wymienionych zjawisk angażujących cząsteczki CO oraz H₂ i jej izotopologów. Prowadząc je na odpowiednio wysokim poziomie możemy modelować różne procesy, w tym te ważne w astrofizyce, które zachodzą często w warunkach anomalnych w porównaniu z ziemskimi, i które trudno jest stworzyć w laboratoriach. Ponadto H₂-CO, z racji już istniejącej bazy wyników eksperymentalnych i teoretycznych, jest ważnym układem modelowym do testowania i ulepszania metod chemii obliczeniowej. Naukowcy wykorzystują wyrafinowane techniki obliczeniowe, aby dokładnie modelować strukturę, energetykę i dynamikę kompleksów van der Waalsa, w tym H₂-CO, co przyczynia się do powstawania coraz bardziej wiarygodnych podejść teoretycznych.

Z uwag przedstawionych powyżej wiemy, że kompleks H₂-CO jest ważny i interesujący z wielu powodów, dlatego zajęcie się nim w ramach pracy doktorskiej było uzasadnione. Najważniejszym celem mojej pracy było stworzenie bazy informacji teoretycznych o widmach oscylacyjno-rotacyjnych dla różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu H₂-CO, mianowicie *para*H₂-CO, *orto*H₂-CO, *orto*D₂-CO, *para*D₂-CO i HD-CO. Dla części z tych układów istnieje już obszerna baza danych doświadczalnych i teoretycznych, które będą prezentowane przy okazji omawiania kolejnych przypadków, jednak dla innych dane są szczątkowe albo ich w ogóle nie ma. Moje obliczenia dla układów z pierwszej grupy posłużyły do walidacji powierzchni energii oddziaływania oraz przybliżonych metod obliczania widm oscylacyjno-rotacyjnych. Po nabyciu tej wiedzy wykonałam obliczenia dla tych kompleksów, dla których nie było do tej pory ani danych teoretycznych, ani doświadczalnych. Szczególnie ważne są wyniki uzyskane dla kompleksów HD-CO i *para*D₂-CO. Dla pierwszego z nich zmierzono do tej pory tylko kilka linii widmowych, a dla drugiego danych eksperymentalnych nie ma w ogóle. W obu przypadkach otrzymane przeze mnie wyniki teoretyczne są pierwszymi w literaturze. Uzyskane wyniki pozwolą na zaplanowanie ewentualnych eksperymentów dostarczających informacji jeszcze dokładniejszej niż moje obliczenia.

Przy okazji dążenia do głównego celu pracy, pracowałam jeszcze nad kilkoma zagadnieniami, które są ciekawe nie tylko w kontekście badania oddziaływania H₂-CO, ale także innych kompleksów. Po pierwsze, sprawdziłam, czy powszechnie stosowane w obliczeniach widm oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksów van der Waalsa przybliżenie sztywnych rotatorów pozwala osiągnąć spektroskopową dokładność obliczeń. Pełne obliczenia dynamiczne polegają na rozwiązaniu równania Schrödingera dla ruchu jąder w potencjale opisującym energię całkowitą kompleksu. W przybliżeniu sztywnych monomerów problem dynamiczny

jest zredukowany do ruchu dwóch sztywnych rotatorów na powierzchni energii potencjalnej zależnej jedynie od współrzędnych międzycząsteczkowych. Testy były możliwe dzięki wykorzystaniu nowej powierzchni energii oddziaływania oraz wykonanych na niej pełnowymiarowych obliczeniach dynamiki kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$. W ten sposób mieliśmy punkt odniesienia dla naszych obliczeń przybliżonych. Szczególną uwagę poświęciliśmy dokładności powierzchni otrzymanej przez uśrednienie powierzchni pełnowymiarowej po drganiach oddziałujących cząsteczek. To ona była zastosowana w obliczeniach widm dla wszystkich badanych przypadków. Po drugie, badałam, czy ta sama powierzchnia oddziaływania może być używana dla różnych izotopologów, czy też powinniśmy stosować dla każdego przypadku powierzchnie dedykowane. Po trzecie, sondowałam, czy możliwe jest w najbliższej przyszłości takie udoskonalenie powierzchni energii oddziaływania, które pozwoliłoby jeszcze bardziej zbliżyć wyniki teoretyczne do doświadczalnych, poprawiając w ten sposób predyktywność obliczeń teoretycznych.

II. INFORMACJE WSTĘPNE

A. Uwagi formalne

W niniejszej pracy będę używała kropki jako separatora w liczbie dziesiętnej. Jest to notacja anglosaska, która obowiązuje w informatyce i jest standardowo używana do zapisu liczb rzeczywistych w programach komputerowych. Zamiana wszystkich liczb w tabelach i w tekście na takie z separatorem w postaci przecinka byłoby oczywiście możliwa, ale wydaje się niepotrzebna.

Niektóre symbole nawiązują do angielskich nazw wielkości czy pojęć, których dotyczą. Stosuję więc oznaczenie 4D czy 6D w nawiązaniu do angielskiego określenia „four-dimensional” czy „six-dimensional”. Podobnie wielkości otrzymane z danych eksperymentalnych oznaczone są jako „expt”, a otrzymane z obliczeń teoretycznych jako „theo”.

W pracy wielokrotnie zachodzi potrzeba podania wartości błędu średniokwadratowego. Będziemy korzystać wtedy ze skrótu RMSE (od ang. root mean square error).

Istotną częścią tej pracy są obszerne tabele i rysunki, w niektórych przypadkach rozciągające się na kilka kolejnych stron. Najkorzystniejsze byłoby, aby tekst dotyczący tych tabel i rysunków był w bezpośrednim ich sąsiedztwie, ale to bardzo skomplikowałoby edycję całości i wygenerowałoby sporo „dziur” w tekście. W związku z tym zdecydowałam, aby w rozdziałach, gdzie ten problem występuje, czyli od VI do XII, umieścić tabele i rysunki na końcu

każdego rozdziału, w kolejności pierwszego odwołania do nich.

B. Odmiany spinowe cząsteczki wodoru

Wodór cząsteczkowy występuje w dwóch odmianach, zwanych też czasem izomerami spinowymi, *para*-H₂ i *orto*-H₂. Podobnie, gdy cząsteczka powstanie z dwóch deuterów, możemy otrzymać *para*-D₂ i *orto*-D₂. Fakt ten ma zasadniczy wpływ na widma, które badamy w tej pracy, wyjaśnijmy więc krótko te terminy.

Niezależnie od tego, czy rozważamy H₂ czy D₂, całkowitą funkcję falową cząsteczki dwuatomowej homojądrowej można zapisać z dobrym przybliżeniem w postaci [15]

$$\Psi = \psi_{\text{el}} \chi_{\text{osc}} y_{\text{rot}} \psi_{\text{sj}}, \quad (1)$$

gdzie ψ_{el} jest funkcją elektronową zależącą od współrzędnych elektronowych, χ_{osc} jest funkcją opisującą oscylacje cząsteczki i zależy od odległości pomiędzy jądrami, y_{rot} opisuje obroty cząsteczki traktowanej jako sztywny rotator i zależy od kątów definiujących orientację cząsteczki w ustalonym układzie współrzędnych, natomiast ψ_{sj} opisuje część spinową układu jąder. Przybliżenie, które zostało zastosowane przy zapisie (1), polega na zaniedbaniu sprzężeń pomiędzy efektami o różnym charakterze, np. rotacjami i oscylacjami, albo ruchem elektronów i spinami jąder. Przeanalizujemy, jaka będzie symetria funkcji falowej Ψ oraz funkcji ją tworzących ze względu na zamianę jąder w rozważanej cząsteczce.

Jądra wodoru ¹H mają spin $I = 1/2$, więc są fermionami, natomiast jądra ²H ciężkiego wodoru, oznaczanego dalej D, mają spin $I = 1$, czyli są bozonami. Z podstawowych praw fizyki wiemy, że całkowita funkcja falowa Ψ dla H₂ musi być antysymetryczna ze względu na zamianę jąder H, ponieważ są fermionami, natomiast dla D₂ symetryczna ze względu na zamianę jąder D, gdyż są bozonami. Funkcje ψ_{el} i χ_{osc} są symetryczne ze względu na zamianę jąder. Funkcja y_{rot} jest symetryczna dla parzystych wartości liczby kwantowej momentu pędu j lub antysymetryczna dla nieparzystych wartości j . Funkcja spinowa ψ_{sj} może być symetryczna lub antysymetryczna w zależności od sposobu sprzężenia spinów jądrowych. W przypadku H₂ mamy sprzężenie dwóch spinów $1/2$, które dają spin wypadkowy $S = 0$ lub 1 . Pierwszy z nich jest singletem i jest antysymetryczny ze względu na zamianę jąder, a drugi trypletem i jest symetryczny ze względu na zamianę jąder. Mamy więc jedną możliwą antysymetryczną funkcję falową i trzy możliwe funkcje symetryczne, czyli degeneracja tych stanów wynosi odpowiednio 1 i 3. Dla D₂ mamy sprzężenie dwóch spinów 1 , którego wynik daje spiny $S = 0, 1$, lub 2 . Mamy więc sześć możliwych symetrycznych jądrowych funkcji

falowych, jedną dla $S = 0$ i pięć dla $S = 2$, oraz trzy funkcje antysymetryczne gdy $S = 1$. O tym, czy Ψ jest symetryczna czy antysymetryczna ze względu na zamianę jąder w cząsteczce, decyduje iloczyn y_{rot} i ψ_{sj} , a o nazwie symetria części spinowej. Gdy ψ_{sj} jest symetryczna, to mówimy o przypadku *orto*, a gdy ψ_{sj} jest antysymetryczna, to mówimy o przypadku *para*. Zestawienie wszystkich możliwych przypadków symetrii dla H_2 i D_2 przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Różne przypadki symetrii funkcji falowej Ψ , opisującej cząsteczki homojądrowe H_2 i D_2 , ze względu na zamianę jąder. Symetria Ψ wynika z symetrii definiujących ją funkcji spinowej ψ_{sj} i funkcji rotacyjnej y_{rot} . Dla każdej odmiany spinowej rozważanych cząsteczek podano dozwolone przez symetrię wartości liczby kwantowej j . Stopień degeneracji funkcji spinowej określony jest przez g_S .

	Ψ	ψ_{sj}	y_{rot}	j	g_S
H_2					
<i>ortoH₂</i>	antysymetryczna	symetryczna	antysymetryczna	nieparzyste	3
<i>paraH₂</i>	antysymetryczna	antysymetryczna	symetryczna	parzyste	1
D_2					
<i>paraD₂</i>	symetryczna	antysymetryczna	antysymetryczna	nieparzyste	3
<i>ortoD₂</i>	symetryczna	symetryczna	symetryczna	parzyste	6

W temperaturze pokojowej wodór H_2 , tzw. normalny, występuje w postaci mieszaniny parawodoru i ortowodoru, gdzie tylko około 25% cząsteczek występuje w formie *para*, czyli proporcje *para:orto* są zbliżone do 1:3, stosunku wynikającego z proporcji degeneracji spinowej g_S dla przypadków *paraH₂* i *ortoH₂* (tabela I). Wraz ze spadkiem temperatury, równowaga przesuwą się w stronę większej ilości parawodoru ze względu na jego niższą średnią energię rotacyjną. Blisko temperatury skraplania, czyli ok. 20.4 K, gdy zostanie osiągnięty stan równowagi termodynamicznej, 99.8% cząsteczek występuje w formie *para*. Wtedy większość cząsteczek H_2 znajduje się w rotacyjnym stanie kwantowym $j = 0$, której to wartości odpowiada forma *para*. Co prawda samoistna konwersja *orto*–*para* zachodzi bardzo wolno w fazie gazowej i wolno w fazie ciekłej, ale można zastosować katalizatory, aby wydatnie przyspieszyć ten proces. W praktyce jest więc możliwe otrzymanie parawodoru o bardzo wysokiej czystości. Technika taką wykorzystano między innymi w pracy doświadczalnej [16], z której wynikami będziemy porównywać nasze obliczenia w rozdziale VI. Badanie ortowodoru jest nieco trudniejsze, gdyż nie można otrzymać jego próbki o wysokiej czystości, zawsze występuje z towarzyszeniem formy *para*. W związku z tym, w doświadczalnym badaniu wid-

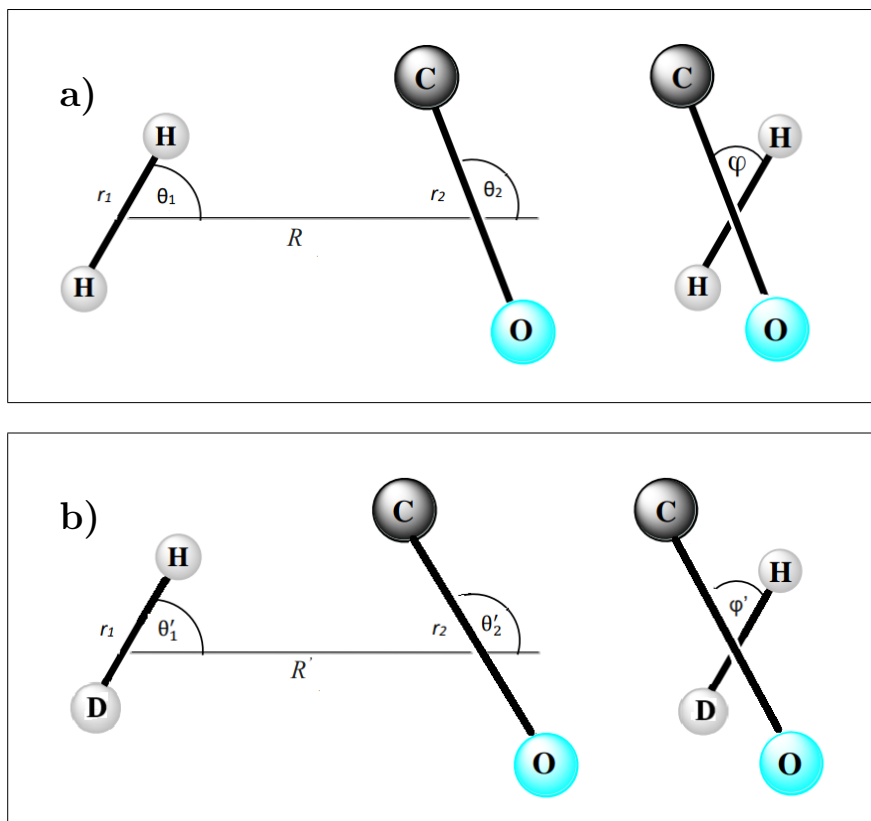
ma *orto*H₂–CO [17] dyskutowanego w tej pracy, zastosowano technikę odjęcia od widma zarejestrowanego dla normalnego H₂, widma zarejestrowanego dla *para*H₂.

W badaniach z użyciem cząsteczek D₂ można zastosować rozumowanie i procedury dyskutowane powyżej dla H₂. Trzeba jednak pamiętać, że w tym przypadku *orto*D₂ dominuje ilościowo nie tylko w temperaturze pokojowej, gdy tych cząsteczek jest około 2 razy więcej niż *para*D₂, ale również gdy zmniejszamy temperaturę. Wtedy czynnik ten rośnie, a w bardzo niskich temperaturach prawie wszystkie cząsteczki mogą być w formie *orto*, bo związany jest z nią najniższy stan rotacyjny tej cząsteczki odpowiadający $j = 0$.

Rozróżnienie stanów spinowych cząsteczek jest istotne w różnych kontekstach, w tym w fizyce niskich temperatur, reakcjach chemicznych, spektroskopii rotacyjnej, czy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Nas będzie interesowało jak zmieniają się widma kompleksu H₂–CO w zależności od użytego izomeru spinowego cząsteczki wodoru lub jej izotopologu.

C. Parametryzacja geometrii kompleksu

W układzie laboratoryjnym potrzebujemy $3N$ współrzędnych aby opisać położenie N jąder wchodzących w skład cząsteczki. Jednak w opisywanym przypadku opisujemy geometrię w układzie związanym z cząsteczką. Wówczas redukujemy liczbę niezbędnych współrzędnych do $3N - 6$ dla cząsteczki nieliniowej, co w przypadku H₂–CO liczbę 6. Do opisu geometrii słabo oddziałujących kompleksów van der Waalsa używa się najczęściej współrzędnych Jacobiego. Uwzględniają one fakt, że oddziałujące podukłady zachowują swoją integralność. Współrzędne Jacobiego dla kompleksu H₂–CO przedstawiono w górnej części rysunku (1).



Rysunek 1. Definicja współrzędnych Jacobiego dla kompleksów (a) $\text{H}_2\text{-CO}$ i (b) HD-CO

Geometrię kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$ charakteryzujemy w tej pracy przez odległości R , r_1 , r_2 oraz kąty θ_1 , θ_2 i ϕ . Nawiasem mówiąc, w dalszej części pracy wszystkie wielkości związane z cząsteczką H_2 będą oznaczane indeksem dolnym 1, a z cząsteczką CO , indeksem dolnym 2. Parametr R oznacza odległość między środkami mas H_2 i CO , r_1 i r_2 są to odległości międzyatomowe w podukładach, odpowiednio H_2 i CO . Aby zdefiniować kąty θ_1 , θ_2 i ϕ należy wyobrazić sobie oś z poprowadzoną od środka masy H_2 do środka masy CO . Kąty pomiędzy osią z a wektorami poprowadzonymi od środka masy H_2 do atomu H oraz od środka masy CO do atomu C oznaczono odpowiednio jako θ_1 i θ_2 , natomiast ϕ jest to odpowiedni kąt dwuścienny. Zgodnie z nomenklaturą obowiązującą dla słabo związanych kompleksów, których przykładem jest $\text{H}_2\text{-CO}$, współrzędne R , θ_1 , θ_2 i ϕ nazywamy współrzędnymi międzymolekularnymi, a r_1 i r_2 wewnątrzatomowymi. Będziemy też używać zbiorczego symbolu dla współrzędnych międzymolekularnych $\mathbf{X} = (R, \theta_1, \theta_2, \phi)$.

W pracy rozważamy różne izotopologi kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$. W przypadku $\text{D}_2\text{-CO}$, środek masy cząsteczki D_2 leży nadal w środku wiązania D-D, więc definicja współrzędnych Jacobiego nie zmienia się i wygląda jak na rys. 1a. W przypadku HD-CO , środek masy

cząsteczce HD przesuwa się w stronę jądra deuteru, jak schematycznie zaprezentowano na rys. 1b. Znaczenie r_1 i r_2 się nie zmieni, nadal będą opisywać odległości między atomami odpowiednio w pierwszej i drugiej cząsteczce. Natomiast tej samej wartości numerycznej zestawu odległości międzymolekularnej i kątów $(R', \theta'_1, \theta'_2, \phi')$ i $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ odpowiadają inne odległości pomiędzy atomami w kompleksie. Programy do obliczeń dynamicznych, których używamy, wymagają zadania powierzchni energii oddziaływania w odpowiednich dla układu współrzędnych Jacobiego, które dla HD–CO są inne, niż dla H₂–CO i D₂–CO. Tymczasem potencjał energii oddziaływania V_{23} zdefiniowany jest we współrzędnych Jacobiego dla H₂–CO. Dlatego jeśli korzystamy z niego do obliczeń dla HD–CO, wartości $(R', \theta'_1, \theta'_2, \phi')$, dla których program wymaga potencjału, musimy „przetłumaczyć” na odpowiedni zestaw $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$. Operacja ta może być wykonana w różny sposób. My skorzystaliśmy z dostępnej w naszej grupie procedur i najpierw przeliczaliśmy $(R', \theta'_1, \theta'_2, \phi')$ na odpowiedni zestaw współrzędnych kartezjańskich, a potem z tych współrzędnych otrzymywaliśmy $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$.

III. POWIERZCHNIA ENERGII ODDZIAŁYWANIA

Przybliżenie Borna-Oppenheimera to fundamentalna koncepcja w chemii kwantowej i spektroskopii, która upraszcza złożony problem mechaniki kwantowej molekuł poprzez rozdzielanie ruchu elektronów i jąder w cząsteczce [18]. Ze względu tę różnicę masy elektronów i jąder atomowych można przyjąć, że elektrony niemal natychmiast dostosowują się do pozycji jąder i przebywają w jednym z możliwych stanów stacjonarnych określonych przez funkcje elektronową wyznaczoną dla ustalonych położenia jąder. Przy takim założeniu, całkowitą funkcję falową można przedstawić jako iloczyn funkcji zależnej tylko od współrzędnych położenia elektronów oraz funkcji zależnej tylko od współrzędnych położenia jąder. Takie przybliżenie nazywamy adiabatycznym. Jeśli dodatkowo zaniedbamy człon określający wpływ ruchu jąder na energię elektronową, to otrzymamy przybliżenie Borna-Oppenheimera, które stosowaliśmy w badaniach opisanych w tej pracy. Znaczenie zaniedbanego członu zbadaliśmy w rozdziale XII B obliczając tzw. poprawkę adiabatyczną. Przybliżenie Borna-Oppenheimera działa dobrze dla większości praktycznych przypadków, chociaż czasem musimy wyjść poza to przybliżenie, np. gdy potrzebujemy bardzo wysokiej precyzji obliczeń (np. dla cząsteczki H₂ [19]) lub gdy ruchy elektronowe i jądrowe są silnie sprzężone. Przybliżenie to stanowi punkt wyjścia do zrozumienia struktury molekularnej i dynamiki. W wyniku zastosowania przybliżenia Borna-Oppenheimera pojawia się koncepcja powierzchni energii potencjalnej,

czyli funkcji zależnej tylko od współrzędnych jądrowych. To ona stanowi potencjał, w którym poruszają się jądra atomowe.

W pracy będzie nas interesowała nie energia potencjalna układu, ale energia oddziaływania dwóch cząsteczek A i B. Definiujemy ją jako [20]

$$E_{\text{int}}(R, \omega_A, \omega_B; \Xi_A, \Xi_B) = E_{AB}(R, \omega_A, \omega_B; \Xi_A, \Xi_B) - E_A(\Xi_A) - E_B(\Xi_B), \quad (2)$$

gdzie E_{AB} jest energią całkowitą kompleksu A–B, a E_X jest energią cząsteczki X (A lub B). Zmienna R określa odległości pomiędzy środkami mas A i B, pod symbolem ω_X kryją się kąty określające orientację cząsteczki X w przestrzeni, natomiast Ξ_X reprezentuje współrzędne wewnętrzne opisujące geometrię cząsteczki X. R , ω_A i ω_B to współrzędne międzymolekularne, a Ξ_A i Ξ_B wewnątrz-molekularne. Funkcję opisującą zależność energii oddziaływania od geometrii kompleksu zdefiniowanej przez $(R, \omega_A, \omega_B, \Xi_A, \Xi_B)$ będziemy oznaczać symbolem V . Z powierzchni energii oddziaływania możemy otrzymać powierzchnię energii potencjalnej układu A–B, jeśli dodamy do niej potencjały $V_A(\Xi_A)$ i $V_B(\Xi_B)$, opisujące odpowiednio energie podukładów A i B. Taki zabieg jest potrzebny gdy wykonujemy pełnowymiarowe obliczenia dynamiczne i będziemy go stosować w tej pracy.

W ogólności powierzchnia energii oddziaływania zależy od wszystkich współrzędnych i wtedy nazywamy ją pełnowymiarową. Ponieważ drgania cząsteczek charakteryzują się znacznie większymi energiami niż drgania międzymolekularne, więc zaczęto stosować przybliżenie polegające na zamrożeniu współrzędnych wewnątrz-molekularnych i operowaniu powierzchnią energii oddziaływania zależną tylko od współrzędnych międzymolekularnych. Takie podejście pozwalało ograniczyć kosztowne obliczenia energii oddziaływania. Dostyć szybko próbowano jednak wyjść poza ten schemat, gdyż nie wszystkie efekty fizyczne daje się opisać stosując przybliżenie sztywnych rotorów. Jednym z przykładów jest rozszczepienie poziomów energetycznych pojawiające się dla kompleksu dwóch jednakowych cząsteczek, np. HF–HF, a będące efektem tunelowania kwantowego (tzw. tunnelling splitting). Efekt taki zaobserwowano eksperymentalnie i starano się opisać jakościowo i ilościowo metodami teoretycznymi. Okazuje się, że w niektórych przypadkach, np. gdy jedna cząsteczka HF znajduje się w podstawowym stanie wibracyjnym, a druga w stanie wzbudzonym, opis taki wymagał podejścia pełnowymiarowego, czyli uwzględnienia w obliczeniach wszystkich stopni swobody rozważanego kompleksu. Doprowadziło to do opracowania pierwszych pełnowymiarowych powierzchni energii oddziaływania oraz obliczeń dynamicznych. Te ostatnie były na tyle trudne, że w celu ich uproszczenia stosowano uśrednianie odpowiednich wyrażeń po drganiach podukładów [21, 22]. Zabiegi te były jednak integralną częścią obliczeń i nie prowadziły do powstania

niezależnych od obliczeń dynamicznych powierzchni energii oddziaływania.

Z drugiej strony, starano się udoskonalać powierzchnie energie oddziaływania o ograniczonym wymiarze, zależne tylko od współrzędnych międzymolekularnych. Wraz ze wzrostem dokładności obliczeń energii oddziaływania zaczęto poszukiwać optymalnego wyboru geometrii cząsteczek, dla których należy obliczyć powierzchnię energii oddziaływania. Pierwszą pracę poświęconą temu zagadnieniu opublikowali Tennyson i Sutcliffe w roku 1983 [23]. Zauważyli, że, dla kompleksu He–HF, obliczenia dynamiczne w przybliżeniu sztywnego rotatora z powierzchnią energii oddziaływania otrzymaną dla długości wiązania H–F uśrednionej po drganiach, dają wyniki bardzo zbliżone do tych otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych. Warto zauważyć, że w latach 1980-tych, a nawet 1990-tych, niedokładności obliczania energii oddziaływania były większe niż efekty związane z mniej czy bardziej optymalnym wyborem geometrii monomerów. Zazwyczaj wybierano albo geometrie równowagowe otrzymane z obliczeń, albo geometrie eksperymentalne. W 1996 roku Mas i Szalewicz zwrócili uwagę na problem wyboru geometrii cząsteczek w dimerze H₂O–H₂O [24] i zarekomendowali wybór geometrii cząsteczek wody uśrednionej po ich drganiach. Pierwsza praca, która w sposób wyczerpujący zajęła się tematem wyboru geometrii monomerów do konstruowania powierzchni energii oddziaływania ze sztywnymi monomerami, została opublikowana dopiero w roku 2000 [25] i zawierała nie tylko testy numeryczne dla kompleksu Ar–HF, ale także teoretyczne uzasadnienie dlaczego geometria cząsteczki uśredniona po drganiach powinna prowadzić do powierzchni energii oddziaływania znacznie bardziej wiarygodnej, niż gdy użyjemy geometrii równowagowej. Testy numeryczne pokazały jednak, że widmo oscylacyjno-rotacyjne obliczone dla powierzchni z „optymalną” geometrią cząsteczki HF ciągle jest dość odległe od widma uzyskanego z obliczeń pełnowymiarowych. Okazało się jednak, że bardzo wysoką zgodność z wynikami obliczeń pełnowymiarowych można uzyskać, gdy w obliczeniach w przybliżeniu sztywnego rotatora użyjemy powierzchni energii oddziaływania uśrednionej po drganiach cząsteczki HF. Co prawda takie podejście wymaga obliczenia pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania, ale obliczenia dynamiczne można wykonać znacznie taniej dzięki temu, że uśredniona powierzchnia energii oddziaływania nie zależy od współrzędnej wewnątrz-molekularnej i można zastosować przybliżenie sztywnego rotatora.

Uśrednianie drgań kompleksu po współrzędnych opisujących geometrie kompleksów pojawiło się już wcześniej w literaturze, np. [21, 22, 26], ale było integralną częścią procesu rozwiązywania równań oscylacyjno-rotacyjnych i nie prowadziło do niezależnej powierzchni uśrednionej po drganiach. Tymczasem powierzchnia uśredniona po drganiach energii od-

działywania może być wykorzystana nie tylko do obliczeń widm oscylacyjno-rotacyjnych, ale także do uzyskania innych właściwości fizykochemicznych, np. współczynników wirialnych. Samo uśrednienie po drganiach cząsteczek nie jest operacją trudną, ale kłopotliwy jest fakt, że musimy dysponować pełnowymiarową powierzchnią, a uzyskanie takowej na wysokim poziomie obliczeń *ab initio* jest kosztowne. Pewne nadzieje na pokonanie tej bariery daje metoda przybliżonego generowania powierzchni uśrednionej [27], która pozwala uniknąć konstruowania powierzchni pełnowymiarowej. Oparta jest ona na rozwinięciu powierzchni energii oddziaływania w szereg Taylora względem współrzędnych wewnątrzcząsteczkowych. Szczegóły tej metody, nazwijmy ją metodą rozwinięcia w szereg Taylora (TE - Taylor expansion method), zostaną podane w rozdziale III B. Metoda ta została zastosowana do otrzymania powierzchni energii oddziaływania dla kompleksów $\text{H}_2\text{-CO}$ [17, 28] czy $\text{N}_2\text{-HF}$ [29]. Jej połączenie z wysokim poziomem obliczeń *ab initio* energii oddziaływania pozwoliło otrzymać powierzchnię, która była z dużym powodzeniem stosowana do obliczeń widm $\text{H}_2\text{-CO}$ [17, 30] oraz właściwości rozproszeniowych [31]. Zgodność uzyskanych wyników z doświadczeniem była bardzo wysoka, co pozwoliło zresztą na pionierską interpretację danych doświadczalnych w przypadku widma *ortho* $\text{H}_2\text{-CO}$ [17]. Zatem metoda TE zdała egzamin w konfrontacji z doświadczeniem dla jednego kompleksu. Nigdy jednak, dla układu bardziej skomplikowanego niż atom-cząsteczka dwuatomowa, nie przeprowadzono testów tej metody polegających na porównaniu z obliczeniami pełnowymiarowymi. Takie porównanie było jednym z celów opisywanych tu badań. W tym celu opracowano nową, bardzo dokładną, pełnowymiarową powierzchnię energii oddziaływania dla $\text{H}_2\text{-CO}$. Dysponując powierzchnią pełnowymiarową można wykonać pełnowymiarowe obliczenia dynamiczne, ale także możemy wygenerować dowolną powierzchnię przybliżoną i to na bieżąco, a więc unikając błędów dopasowania tych powierzchni do postaci analitycznej. Możemy zatem prowadzić badania modelowe, traktując wyniki pełnowymiarowe jako punkt odniesienia dla wyników otrzymanych z metod przybliżonych.

A. Pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania

Pierwszym krokiem w naszych badaniach było opracowanie pełnowymiarowej, co w przypadku kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$ oznacza sześciowymiarowej (6D), powierzchni energii oddziaływania. W chwili rozpoczynania tych badań istniały dwie powierzchnie pełnowymiarowe dla tego kompleksu. Chronologicznie pierwsza, opublikowana przez Yanga i współpracowników [32],

była zdecydowanie zbyt mało dokładna do naszych celów. Jakość drugiej [31, 33] była znacznie wyższa i świetnie sprawdziła się w badaniach rozproszeniowych cząsteczek H_2 i CO . Niemniej jednak, przybliżony sposób traktowania w niej zależności energii oddziaływania od geometrii monomerów mógłby generować trudne do kontrolowania niedokładności. Aby wyeliminować potencjalne niedokładności wynikające z jakości powierzchni 6D postanowiliśmy obliczyć nową powierzchnię, wykorzystującą najwyższy dostępny praktycznie poziom obliczeń *ab initio* energii oddziaływania. Wskazówka, jaki musi być poziom tych obliczeń, pochodziła z powstałych w naszej grupie prac prezentujących najdokładniejsze opublikowane do tej pory widma teoretyczne dla H_2 -CO [17, 30]. Wykorzystana tam powierzchnia, nazywana V_{12} , była co prawda czterowymiarowa, ale odpowiadała powierzchni uśrednionej po drganiach cząsteczek, otrzymanej w ramach tzw. metody rozwinięcia Taylora [27], która będzie szczegółowo dyskutowana w następnym rozdziale. Wiodący składnik energii oddziaływania w tej metodzie obliczony został na bardzo zaawansowanym stopniu teorii. Ten sam poziom teorii zastosowaliśmy do stworzenia powierzchni 6D.

Energia oddziaływania została obliczona dla siatki punktów w przestrzeni sześciowymiarowej z użyciem metody supermolekularnej [34], czyli obliczone zostały energie kompleksu H_2 -CO (E_{H_2-CO}), cząsteczki H_2 (E_{H_2}) i cząsteczki CO (E_{CO}), a z nich energia oddziaływania $E_{int} = E_{H_2-CO} - E_{H_2} - E_{CO}$. W praktyce, w celu wykorzystania do maksimum dostępnej dokładności obliczeń, ostateczna energia oddziaływania otrzymana została w następującym przybliżeniu

$$E_{int} = E_{int}^{HF}[5] + \delta E_{int}^{CCSD(T)}[Q5] + \delta E_{int}^{T(Q)}[D], \quad (3)$$

gdzie $E_{int}^{HF}[5]$ jest supermolekularną energią oddziaływania obliczoną na poziomie metody Hartree-Focka (HF) z użyciem bazy aug-cc-pV5Z [bazy typu aug-cc-pVXZ były wzięte z [35], dla liczby kardynalnej X przyjmującej wartości 2 (D), 3 (T), 4 (Q) i 5]. $\delta E_{int}^{CCSD(T)}[Q5]$ jest wkładem korelacyjnym do energii oddziaływania otrzymanym z użyciem metody CCSD(T) (sprzężonych klasterów z pojedynczymi i podwójnymi wzbudzeniami oraz nieiteracyjnymi potrójnymi) [36] dla wszystkich elektronów skorelowanych i wartościami ekstrapolowanymi do granicy bazy nieskończonej z wyników dla baz aug-cc-pVQZ i aug-cc-pV5Z ze wzoru $1/X^3$ [37]. Z kolei

$$\delta E_{int}^{T(Q)}[D] = E_{int}^{CCSDT(Q)}[D] - E_{int}^{CCSD(T)}[D], \quad (4)$$

jest wkładem do energii oddziaływania opisującym efekty poza przybliżeniem CCSD(T), a konkretnie na poziomie metody CCSDT(Q) (sprzężonych klasterów z pojedynczymi, po-

dwójnymi i potrójnymi wzbudzeniami oraz nieiteracyjnymi poczwórnymi) [38], który został obliczony dla bazy aug-cc-pVDZ. Niepewność tak obliczonej energii oddziaływania dla geometrii minimum globalnego została oszacowana w pracy [30] na 0.6 cm^{-1} , co stanowi 0.8% tej energii.

Energia oddziaływania była obliczona dla 34559 geometrii kompleksu. Do nich dopasowano postać analityczną powierzchni. Składa się ona z części krótko- i dalekozasięgowej, które zespolone są w gładki sposób za pomocą funkcji przełączającej zaproponowanej w pracy [39]. Część krótkozasięgowa decyduje o wartości potencjału dla $R \leq 10$ bohr, następnie w zakresie od 10 do 12 bohr jest „mieszana” z częścią dalekozasięgową za pomocą funkcji przełączającej, a powyżej 12 bohr o wartości potencjału decyduje część dalekozasięgowa. Postać analityczna części dalekozasięgowej została wzięta z pracy [31] i została dopasowana do geometrii z $R \geq 10$ bohr. Podstawą konstrukcji części krótkozasięgowej potencjału są iloczyny funkcji wykładniczych $e^{\alpha r_{ab}}$, gdzie r_{ab} są odległościami atom-atom, a α to współczynniki liczbowe. Z tych iloczynów utworzone są wielomiany niezmiennicze ze względu na permutacje równoważnych atomów [40, 41]. Z powstałych wielomianów zbudowana jest kombinacja liniowa, która tworzy ostateczną reprezentację analityczną części krótkozasięgowej. 1198 współczynniki liniowe tej kombinacji oraz 4 współczynniki nieliniowe α zostały zoptymalizowane tak, aby część krótkozasięgowa jak najlepiej odtwarzała energię *ab initio* dla $R \leq 12$ bohr. Otrzymaną powierzchnię energii oddziaływania oznaczamy w tej pracy V_{23} .

W pełnowymiarowych obliczeniach dynamiki $\text{H}_2\text{--CO}$ zastosowano potencjał energii całkowitej kompleksu $U = V_{23} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{CO}}$, gdzie $V_{\text{H}_2}(r_1)$ i $V_{\text{CO}}(r_2)$ są potencjałami odpowiednio dla cząsteczek H_2 i CO , zaczerpniętymi z prac [42–44].

W ramach pracy doktorskiej wykonałam część obliczeń *ab initio* potrzebnych do stworzenia powierzchni V_{23} , ale szczególnie zaangażowałam się w badanie możliwości zwiększenia dokładności kolejnego potencjału, który będzie „następcą” V_{23} . Wyniki tych badań opisane są w rozdziale XII B.

B. Powierzchnie energii oddziaływania o zredukowanym wymiarze

Dysponując pełnowymiarową powierzchnią energii oddziaływania dla $\text{H}_2\text{--CO}$, czyli zależną od współrzędnych międzymolekularnych $\mathbf{X}$ oraz wewnątrz-molekularnych r_1 i r_2 , możemy rozważać różne przybliżone podejścia do opisu dynamiki kompleksów van der Waalsa. W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się na połączeniu metody sztywnych rotatorów z róż-

nymi powierzchniami o zredukowanym wymiarze, zależnymi wyłącznie od współrzędnych międzymolekularnych.

Na początku tego rozdziału przypomnieliśmy wyniki z pracy [25] dla kompleksu Ar-HF, które pokazały, że powierzchnia energii oddziaływania uśredniona po drganiach HF, użyta w obliczeniach dynamicznych w przybliżeniu sztywnego rotatora (2D), dawała poziomy energetyczne bardzo zbliżone do tych otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych (3D). Zastosowanie takiego podejścia dla kompleksu H₂-CO wymaga uśrednienia potencjału pełnowymiarowego po drganiach obu cząsteczek

$$\langle V_{23} \rangle_{v_1 v_2} = \langle \chi_{v_1} \chi_{v_2} | V_{23} | \chi_{v_1} \chi_{v_2} \rangle, \quad (5)$$

gdzie $\chi_{v_1}(r_1)$ jest oscylacyjną funkcją falową cząsteczki H₂ odpowiadającą stanowi kwantowemu v_1 , a $\chi_{v_2}(r_2)$ jest analogiczną funkcją dla cząsteczki CO odpowiadającą stanowi kwantowemu v_2 . W obu przypadkach te funkcje falowe obliczamy dla izolowanych cząsteczek. Całkowanie po prawej stronie równania (5) przebiega po zmiennych r_1 i r_2 .

Otrzymanie powierzchni uśrednionej ze wzoru (5) wymaga oczywiście znajomości powierzchni pełnowymiarowej, której opracowanie na wysokim poziomie obliczeń *ab initio* wymaga zazwyczaj dużych zasobów komputerowych i odpowiednio dużo czasu. Dla tego powstała koncepcja przybliżonego otrzymywania $\langle V_{23} \rangle_{v_1 v_2}$ [28]. Aby wprowadzić to przybliżenie spójrzmy na pełnowymiarową powierzchnię energii oddziaływania jak na funkcję sześciu zmiennych $V(\mathbf{X}, r_1, r_2)$, gdzie $\mathbf{X} = \{R, \theta_1, \theta_2, \phi\}$, i rozwińmy ją w szereg Taylora względem zmiennych r_1 i r_2 wokół punktów r_{1c} i r_{2c} . Jeśli ograniczymy rozwinięcie do wyrazów drugiego rzędu włącznie, to otrzymamy funkcję

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{23}(\mathbf{X}, r_1, r_2) = & f_{00}^c(\mathbf{X}) + f_{10}^c(\mathbf{X})(r_1 - r_{1c}) + f_{01}^c(\mathbf{X})(r_2 - r_{2c}) \\ & + f_{11}^c(\mathbf{X})(r_1 - r_{1c})(r_2 - r_{2c}) \\ & + \frac{1}{2} f_{20}^c(\mathbf{X})(r_1 - r_{1c})^2 + \frac{1}{2} f_{02}^c(\mathbf{X})(r_2 - r_{2c})^2, \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie $f_{ij}^c(\mathbf{X})$ są pochodnymi cząstkowymi rzędu i i j odpowiednio względem współrzędnych r_1 i r_2 w punkcie (r_{1c}, r_{2c}) , dla geometrii międzymolekularnej określonej przez $\mathbf{X}$, a wyraz wiodący $f_{00}^c(\mathbf{X})$ jest równy $V(\mathbf{X}, r_{1c}, r_{2c})$. Jeśli następnie funkcję $\tilde{V}_{23}$ uśrednimy, podobnie

jak w równaniu (5), po drganiach cząsteczek, to otrzymamy

$$\begin{aligned}
\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2} &= \langle \chi_{v_1} \chi_{v_2} | \tilde{V}_{23} | \chi_{v_1} \chi_{v_2} \rangle \\
&= f_{00}^c(\mathbf{X}) + f_{10}^c(\mathbf{X})(\langle r_1 \rangle_{v_1} - r_{1c}) + f_{01}^c(\mathbf{X})(\langle r_2 \rangle_{v_2} - r_{2c}) \\
&\quad + f_{11}^c(\mathbf{X})(\langle r_1 \rangle_{v_1} - r_{1c})(\langle r_2 \rangle_{v_2} - r_{2c}) \\
&\quad + \frac{1}{2} f_{20}^c(\mathbf{X})(\langle r_1^2 \rangle_{v_1} - 2r_{1c}\langle r_1 \rangle_{v_1} + r_{1c}^2) + \frac{1}{2} f_{02}^c(\mathbf{X})(\langle r_2^2 \rangle_{v_2} - 2r_{2c}\langle r_2 \rangle_{v_2} + r_{2c}^2),
\end{aligned} \tag{7}$$

gdzie średnie wartości zmiennych wewnątrz-molekularnych obliczone są ze wzoru $\langle r_k^n \rangle_{v_k} = \langle \chi_{v_k} | r_k^n | \chi_{v_k} \rangle$, dla $k = 1$ (cząsteczka H_2) i $k = 2$ (cząsteczka CO). Dysponując wzorem (7) możemy obliczyć przybliżoną wartość uśrednionej energii oddziaływania bez znajomości powierzchni pełnowymiarowej. Zostało to w praktyce zastosowane przy tworzeniu powierzchni V_{12} w pracy [17]. Powierzchnia ta, użyta w obliczeniach dynamicznych w przybliżeniu sztywnych rotatorów, dała widma, które świetnie zgadzały się z doświadczalnymi [17, 30]. W tworzeniu V_{12} zastosowano następującą strategię. Najpierw przygotowano wartości $\langle r_k^n \rangle_{v_k}$, które nie zależą od $\mathbf{X}$ i mogą być obliczone raz. Dla wyznaczonej siatki punktów w zmiennych $\mathbf{X}$ obliczono wyraz wiodący $f_{00}^c(\mathbf{X}) = V(\mathbf{X}, r_{1c}, r_{2c})$ oraz numeryczne pochodne $f_{ij}^c(\mathbf{X})$. Następnie otrzymane wartości podstawiono do wzoru (7) otrzymując w ten sposób ostateczną energię oddziaływania. Dla tak wyznaczonego zbioru energii dopasowano powierzchnię energii oddziaływania. Warto zaznaczyć, że taki sposób konstruowania powierzchni uśrednionej ma bardzo ważną cechę, którą wykorzystano w przypadku V_{12} , mianowicie człon wiodący w rozwinięciu, $f_{00}^c(\mathbf{X})$, obliczono na bardzo zaawansowanym poziomie teorii, natomiast pochodne $f_{ij}^c(\mathbf{X})$, $i + j > 0$, na nieco niższym poziomie teorii, aby obniżyć koszty. Takie podejście pozwala znacznie obniżyć koszty obliczania powierzchni uśrednionych i może stanowić o atrakcyjności tej metody. W przypadku naszych badań modelowych strategia otrzymywania $\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2}$ była nieco inna, ponieważ dysponowaliśmy powierzchnią pełnowymiarową. Mogliśmy więc obliczać pochodne $f_{ij}^c(\mathbf{X})$ w locie, czyli gdy program dynamiczny potrzebował wartość $\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2}$, to były obliczane stosowne pochodne i ostateczna wartość uśredniona ze wzoru (7). Takie postępowanie eliminowało potrzebę dopasowania powierzchni $\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2}$ i w ten sposób ograniczało wprowadzenie związanych z tym niedokładności.

Aby obliczyć wartości $\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2}$ ze wzoru (7), musimy znać wartości średnie potęg r_1 i r_2 , $\langle r_1^n \rangle_{v_1}$ i $\langle r_2^n \rangle_{v_2}$. Te, których użyliśmy w obecnych obliczeniach, zostały wzięte z literatury lub otrzymane z wykorzystaniem stosownych funkcji falowych obliczonych dla krzywych energii potencjalnych. Odpowiednie odnośniki podane są w tabeli II prezentującej wartości $\langle r_1^n \rangle_{v_1}$ i $\langle r_2^n \rangle_{v_2}$. Z kolei wartości współrzędnych wewnątrz-molekularnych, wokół których następuje

rozwiniecie w szereg Taylora, wybraliśmy jako $r_{1c} = 1.44874$ bohra i $r_{2c} = 2.13989$ bohra.

Używane powyżej oznaczenie $\langle \tilde{V}_{23} \rangle_{v_1 v_2}$ dość precyzyjnie przekazuje informację, co się za nim kryje, ale jednocześnie jest dość rozbudowane. Aby zwiększyć przejrzystość tekstu, w dalszej części pracy będziemy stosować zapis symboliczny $\langle V \rangle$. Zawsze uśrednianiu będzie podlegał potencjał V_{23} , przedstawiony w postaci rozwinięcia (7), więc indeks „23” oraz tylda są oczywiste i nie trzeba ich zapisywać. Wartość v_1 we wszystkich rozważanych przez nas przypadkach będzie równa 0, stąd też nie musimy jej podawać. Jedynie v_2 będzie przyjmować wartości 0 lub 1, więc albo będzie wynikała z kontekstu, albo będziemy ją dodatkowo precyzować. Podobnie, tam gdzie jest to możliwe, zredukujemy oznaczenia $\langle r_1^n \rangle_{v_1}$ i $\langle r_2^n \rangle_{v_2}$, pozbawiając je indeksów v_1 i v_2 . Stąd np., zamiast $\langle r_1^2 \rangle_{v_1}$ będzie się pojawiać $\langle r_1^2 \rangle$.

W tabeli II znajdują się wartości $\langle r_i \rangle$ oraz $\langle r_i^2 \rangle$, $i = 1, 2$, dla różnych przypadków kompleksu H_2 -CO pojawiających się w pracy. Zostały one użyte do generowania uśrednionej powierzchni energii oddziaływania $\langle V \rangle$ specyficznych dla poszczególnych przypadków. Warto zwrócić uwagę na fakt, że wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ w tabeli II są nieco różne nie tylko dla różnych izotopologów, ale także dla różnych odmian spinowych. Problem ten będzie dyskutowany sukcesywnie w rozdziałach VII i IX. Omówione będą tam też testy sprawdzające jak taki specyficzny wybór wartości uśrednionych wpływa na wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych z użyciem $\langle V \rangle$.

Korzystając z faktu, że dysponujemy wynikami 6D dla kompleksów *para* H_2 -CO i *orto* H_2 -CO, mogliśmy przeprowadzić testy nie tylko powierzchni $\langle V \rangle$, ale też innych powierzchni o ograniczonym wymiarze. Najbardziej popularnymi powierzchniami tego typu w literaturze są takie, które zostały obliczone dla wybranych geometrii wewnątrzcząsteczkowych. Przybliżenie takie, nazywane przybliżeniem sztywnych cząsteczek, nie jest jednoznaczne, bo zależy od wyboru konkretnych geometrii cząsteczek. Jedną z możliwości, to wybór geometrii długości wiązań i kątów oszacowany z doświadczenia. Inna, to użycie wartości obliczonych z optymalizacji geometrii, czyli odpowiadających położeniom równowagowym. Jeszcze inna możliwość, która zyskuje w ostatnich latach na popularności, to wykorzystanie geometrii uśrednionych po drganiach cząsteczek. Problem ten był szczegółowo dyskutowany np. dla kompleksu Ar-HF w pracy [25]. Teraz możemy wykonać podobne testy dla kompleksu H_2 -CO. Sprawdzimy, jak w porównaniu do energii oscylacyjno-rotacyjnych 6D wypadną energie otrzymane z obliczeń 4D wykonanych dla dwóch typów powierzchni, które symbolicznie oznaczymy $V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$. Pierwszą z nich otrzymujemy, gdy weźmiemy długości równowagowe H_2 i CO, czyli

Tabela II. Wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ dla różnych izotopologów cząsteczki H_2 oraz $\langle r_2 \rangle$ i $\langle r_2^2 \rangle$ dla różnych wzbudzeń wibracyjnych cząsteczki CO, użyte w konstrukcji powierzchni $\langle V \rangle$ według wzoru (7). Dla przypadków *para* H_2 i *orto* D_2 wartości uśrednione zostały obliczone dla stanów kwantowych opisanych liczbami $v_1 = 0$ i $j_1 = 0$, natomiast dla *orto* H_2 i *para* D_2 dla stanów kwantowych opisanych przez $v_1 = 0$ i $j_1 = 1$. W przypadku CO liczba kwantowa $j_2 = 0$. Jednostką długości jest bohr.

	$\langle r_1 \rangle$	$\langle r_1^2 \rangle$
H_2 (<i>para</i>)	1.44874 ^a	2.12705 ^a
H_2 (<i>orto</i>)	1.45092 ^b	2.13342 ^b
HD	1.44223 ^b	2.10432 ^b
D_2 (<i>orto</i>)	1.43456 ^b	2.07767 ^b
D_2 (<i>para</i>)	1.43564 ^b	2.08080 ^b
	$\langle r_2 \rangle$	$\langle r_2^2 \rangle$
CO ($v_2 = 0$)	2.13989 ^c	4.58320 ^c
CO ($v_2 = 1$)	2.15543 ^c	4.65817 ^c

^a wartości z pracy [45]

^b obliczone z potencjału z pracy [46]

^c obliczone z potencjału z pracy [47]

odpowiednio r_{1e} i r_{2e} . Ponieważ dysponujemy powierzchnią pełnowymiarową V , to

$$V(r_e)(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = V(R, \theta_1, \theta_2, \phi, r_{1e}, r_{2e}), \quad (8)$$

gdzie przyjęliśmy $r_{1e} = 1.4011$ bohr i $r_{2e} = 2.1322$ bohr. Z kolei powierzchnię $V(\langle r \rangle)$ możemy otrzymać z pełnowymiarowej przyjmując

$$V(\langle r \rangle)(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = V(R, \theta_1, \theta_2, \phi, \langle r_1 \rangle, \langle r_2 \rangle), \quad (9)$$

gdzie $\langle r_2 \rangle$ jest długością wiązania w CO uśrednioną po drganiach tej cząsteczki, w stanie podstawowym wynosi ona 2.13989 bohr, a wzbudzonym 2.15543 bohr, natomiast wartość $\langle r_1 \rangle$ przyjmujemy równą 1.44874 bohr dla obliczeń z *para* H_2 i 1.45092 bohr dla obliczeń z *orto* H_2 . Pierwsza z wartości $\langle r_1 \rangle$ została otrzymana dla stanu kwantowego cząsteczki H_2 opisanego liczbami $v_1 = 0$ i $j_1 = 0$, natomiast drugą wartość otrzymamy, gdy przyjmimy $v_1 = 0$ i $j_1 = 1$ (tabela (II)).

Warto podkreślić, że choć powierzchnia uśredniona po drganiach cząsteczek $\langle V \rangle$ jest dla H_2 –CO funkcją czterech zmiennych międzymolekularnych, w czym przypomina powierzchnie

$V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$, to nie można jej otrzymać bezpośrednio z obliczeń dla jednej wybranej geometrii monomerów. Energie oddziaływania, na podstawie których jest stworzona $\langle V \rangle$, zawierają pewną efektywną informację o zależności od współrzędnych wewnątrz-molekularnych.

IV. OBLICZENIA WIDM OSCYLACYJNO-ROTACYJNYCH

Dla wszystkich kompleksów rozważanych w pracy obliczono widma oscylacyjno-rotacyjne. W tym rozdziale zaprezentowano krótki opis metod zastosowanych w tym celu.

A. Obliczenia oscylacyjno-rotacyjne dla stanów związanych

Gdy chcemy znaleźć z rozważań teoretycznych drgania cząsteczki, np. CO, to rozwiązujemy odpowiednie równanie Schrödingera dla ruchu jąder w potencjale opisującym zmianę energii całkowitej tej cząsteczki w zależności od odległości pomiędzy jądrami. Jednocześnie wiemy, że cząsteczka może obracać się, więc też musimy uwzględnić ten fakt, w najprostszym przybliżeniu traktując CO jak sztywny rotator. Te dwa efekty są zazwyczaj sprzężone i mówimy o problemie oscylacyjno-rotacyjny. W większości energie związane z drganiami cząsteczki są znacznie większe niż energie związane z obrotami, więc widma oscylacyjno-rotacyjne przyjmują charakterystyczną postać, w której występują duże regularności. Oczywiście, gdy złożoność cząsteczki rośnie, to rośnie również złożoność widm, ale w drugiej połowie XX wieku opracowano szereg tzw. hamiltonianów modelowych dla różnych typów cząsteczek, które pozwalają zrozumieć widma oscylacyjno-rotacyjne takich cząsteczek i opisać je za pomocą parametrów spektroskopowych, takich jak stałe rotacji, dystorsji, itd.. Na kompleks $\text{H}_2\text{-CO}$ można byłoby spojrzeć jak na zwykłą cząsteczkę, i zastosować jeden ze wspomnianych wyżej modeli. Próbę taką podjął McKellar [16], ale okazało się, że bez sukcesu. Głównym tego powodem jest fakt, że energia oddziaływania jest bardzo mała i cząsteczki w kompleksie mogą wykonywać drgania o bardzo dużej amplitudzie albo wręcz obroty. W związku z tym nie są adekwatne zwykle stosowane modele, które zakładają, że cząsteczka (w tym wypadku byłby to cały kompleks) co prawda nie musi być sztywna, ale amplitudy drgań nie są zbyt duże (semi-rigid molecule). Zatem trzeba użyć metody, która uwzględnia wspomniane efekty. Dla kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$, konieczne jest rozwiązanie odpowiedniego równania Schrödingera dla ruchu jąder atomowych cząsteczek H_2 i CO w kompleksie. Kompleks $\text{H}_2\text{-CO}$ jest układem 4 jąder, więc aby opisać ich drgania potrzebujemy 6 współrzędnych wewnętrznych, w naszym przypadku są to $(R, \theta_1, \theta_2, \phi, r_1, r_2)$. Aby znaleźć pełne rozwiązanie takiego problemu, trzeba

rozwiązać równanie Schrödingera w sześciu wymiarach z potencjałem, który opisuje nie tylko energię oddziaływania międzymolekularnego, ale także energię wiązań w cząsteczkach H_2 i CO . Realizacja takich obliczeń z odpowiednią precyzją jest bardzo trudna, więc poprosiliśmy o ich wykonanie Tuckera Carringtona Jr. i Xiao-Gang Wang, którzy specjalizują się w tego typu obliczeniach. Nieco więcej informacji na temat tych obliczeń znajduje się w rozdziale IV C.

Większość obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych w tej pracy przeprowadzono w ramach przybliżenia sztywnych rotatorów, tzn. przy założeniu, że nie wszystkie jądra poruszają się niezależnie, lecz są parami związane, czyli wiązania H_2 i CO są sztywne, a ich długości nie zmieniają się w trakcie ruchu. W takim przypadku do opisu dynamiki układu wystarczą zmienne $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$, czyli nasz problem redukuje się do czterech wymiarów i odpowiednie równanie Schrödingera jest prostsze. W dalszej części pracy takie obliczenia i ich wyniki będziemy oznaczać 4D, natomiast obliczenia pełnowymiarowe będziemy nazywać 6D. Potencjał, w którym odbywa się ruch w przybliżeniu sztywnych rotatorów zadany jest przez powierzchnię energii oddziaływania. Hamiltonian dla ruchu jąder omawianego kompleksu ma postać

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + B_{v_1}^{\text{H}_2} \mathbf{j}_1^2 + B_{v_2}^{\text{CO}} \mathbf{j}_2^2 + V(R, \theta_1, \theta_2, \phi), \quad (10)$$

gdzie μ to masa zredukowana dimeru, $\mathbf{j}_1$ i $\mathbf{j}_2$ to operatory momentu pędu odpowiednio H_2 i CO , $B_{v_1}^{\text{H}_2}$ i $B_{v_2}^{\text{CO}}$ oznaczają stałe rotacji dla H_2 i CO , odpowiednio w stanach oscylacyjnych v_1 i v_2 [28, 48]. Operator $\mathbf{l}$ opisuje moment pędu sztywnego rotatora zbudowanego z mas dwóch cząsteczek, a długość tego rotatora to odległość R między środkami mas tych cząsteczek. Pierwszy człon równania odpowiada za ruch podukładów względem siebie, drugi za obrót całego kompleksu, natomiast dwa kolejne – za obroty cząsteczek. $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ jest potencjałem energii oddziaływania zależnym tylko od współrzędnych międzymolekularnych. Wszystkie wyrazy w naszym hamiltonianie są więc znane.

Niech $\hat{\mathbf{R}}_1$ i $\hat{\mathbf{R}}_2$ będą wersorami opisującymi orientację w przestrzeni odpowiednio cząsteczek H_2 i CO . Z kolei jeśli $\mathbf{R}$ jest wektorem łączącym środki mas podukładów, a R jest długością tego wektora, to można zdefiniować wersor $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$ [28, 49]. Wówczas funkcję falową można zapisać w postaci

$$\Psi(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \mathbf{R}) = \sum_{\Lambda} R^{-1} f_{\Lambda}(R) I_{\Lambda}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}), \quad (11)$$

gdzie $\Lambda \equiv \{JMj_1j_2j_{12}l\}$ oznacza zbiór indeksów definiujących znormalizowane funkcje bazowe I_{Λ} , gdzie J i M są wartościami własnymi operatora całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}^2$, oraz

jego rzutu na oś z $\mathbf{J}_z$, natomiast j_1 , j_2 , j_{12} i l są wartościami własnymi operatorów odpowiednio $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$, $\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2$ i $\mathbf{l}$. Funkcje I_Λ , zbudowane są z posprzęganych harmonik sferycznych i przyjmują postać

$$I_\Lambda(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}) = \sum_{m_{12}m} (j_{12}m_{12}lm|JM)Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \times \sum_{m_1m_2} (j_1m_1j_2m_2|j_{12}m_{12})Y_{j_1m_1}(\hat{\mathbf{R}}_1)Y_{j_2m_2}(\hat{\mathbf{R}}_2), \quad (12)$$

gdzie m , m_1 , m_2 i m_{12} są liczbami kwantowymi rzutów operatorów, odpowiednio, $\mathbf{l}$, $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ i $\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2$, a $(l_1m_1l_2m_2|lm)$ to współczynniki Clebscha-Gordana. Wstawienie zdefiniowanego wyżej Hamiltonianu (10) i funkcji falowej (11) do równania Schrödingera prowadzi do układu sprzężonych równań różniczkowych, gdzie niewiadomymi są współczynniki $f_\Lambda(R)$ numerowane zbiorami indeksów I_Λ . Każdy współczynnik $f_\Lambda(R)$ jest funkcją zmiennej R i w naszych obliczeniach znajdowaliśmy jego wartości na siatce punktów w tej zmiennej. Rozwiązanie numeryczne tego problemu dla stanów związanych można znaleźć metodą sprzężonych kanałów używając propagatorów pochodnych logarytmicznych (ang. coupled channel method using log-derivative propagators) [50]. Metoda ta została zaimplementowana w programie BOUND [51, 52], którego używaliśmy.

Nazwa metody sprzężonych kanałów wynika z faktu, że pojawiają się w niej elementy macierzowe $\langle I_{\Lambda'}|V|I_\Lambda \rangle$. Okazuje się, że te elementy macierzowe znikają jeśli $I_{\Lambda'}$ i I_Λ różnią się liczbą kwantową całkowitego momentu pędu J lub wartością parzystości spektroskopowej $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l}$. Zatem nie wszystkie równania są sprzężone, można wydzielić podukłady, różniące się wartościami J i P , i rozwiązywać niezależnie każdy z nich. Możemy więc uznać J i P za liczby kwantowe dla rozwiązywanego przez nas problemu, ponieważ każda z funkcji falowych ma ustaloną dokładną wartość tych liczb. Pojawienie się w obliczeniach podukładów równań ma też znaczenie praktyczne, ponieważ pozwala na redukcję rozmiaru rozwiązywanego problemu. Kolejne uproszczenie wynika z faktu, że układ równań dla danej wartości J nie zależy od wartości M . Zatem, w ramach bloku równań o ustalonych wartościach J i P , występują funkcje bazowe I_Λ różniące się zestawem indeksów $\{j_1j_2j_{12}l\}$ i są one sprzężone poprzez elementy macierzowe $\langle I_{\Lambda'}|V|I_\Lambda \rangle$. Oczywiście, dla danej funkcji falowej suma j_1+j_2+l jest parzysta albo nieparzysta, w związku z dobrze określoną wartością P . Jednak żadna z liczb j_1 , j_2 i l nie jest liczbą kwantową dla oscylacyjno-rotacyjnych stanów własnych całego kompleksu. Niemniej, mogą one mieć charakter przybliżonych liczb kwantowych i problem ten będziemy dyskutować dla kolejno rozważanych kompleksów.

Dla każdego oscylacyjno-rotacyjnego stanu kwantowego funkcja falowa Ψ jest kombinacją liniową funkcji kątowych I_Λ (11), gdzie współczynniki $f_\Lambda(R)$ mówią nam, jaki jest udział

danej funkcji kątowej w całkowitej funkcji falowej. W praktyce, dla H₂–CO funkcja falowa każdego stanu zdominowana jest przez jedną lub kilka funkcji kątowych. Znajomość struktury całkowitej funkcji falowej, w szczególności jej dominujących wkładów, jest ważna w jakościowej analizie drgań kompleksu. Warto więc znać tę strukturę, a możemy to osiągnąć obliczając wartości współczynnika $\lambda(\Lambda)$, mierzącego względny wkład funkcji bazowej I_Λ [48],

$$\lambda(\Lambda) = \frac{\sum_i f_\Lambda^2(R_i)}{\sum_i \sum_{\Lambda'} f_{\Lambda'}^2(R_i)} , \quad (13)$$

gdzie i przebiega przez wszystkie punkty siatki używane do obliczenia współczynnika promieniowego f_Λ [50, 51], a Λ' przebiega po wszystkich kątowych funkcjach bazowych. Współczynniki $\lambda(\Lambda)$ zostaną wykorzystane w późniejszych rozdziałach do charakteryzowania stanów własnych kompleksów *ortho*D₂–CO, *para*D₂–CO oraz HD–CO.

Warto poświęcić uwagę problemowi parzystości funkcji falowej opisującej ruch jąder. Wprowadzona powyżej parzystość spektroskopowa P może mieć wartość $+1$ i wtedy oznaczana jest symbolem e , lub wartość -1 gdy oznaczana jest przez f . Trzeba pamiętać, że termin parzystość spektroskopowa nie jest tożsamy z terminem parzystości powszechnie stosowanym w fizyce, który oznaczmy symbolem p . Według tej ostatniej, stany mogą być albo parzyste (even, $+1$), albo nieparzyste (odd, -1). Pomiedzy wielkościami P i p istnieje związek $P = (-1)^J p$. W pewnych sytuacjach wygodnie jest używać pojęcia pierwszego (np. przy oznaczaniu funkcji falowych), a w innych drugiego (np. przy definiowaniu reguł wyboru), co też będziemy czynić w niniejszej pracy, ale istnienie jednoznacznego związku pomiędzy tymi pojęciami pozwala na takie postępowanie.

B. Znajdowanie stanów rezonansowych

W opublikowanych wcześniej pracach na temat kompleksu H₂–CO [17, 30] pokazano, że uwzględnienie niskoenergetycznych rezonansów, zwanych też stanami kwazizwiązanymi, jest niezbędne, aby mieć pełny obraz widm angażujących przejścia pomiędzy stanami van der Waalsa w kompleksie. Na przykład, dla *ortho*H₂–CO przejścia z lub do stanów rezonansowych stanowią 28% wszystkich przejść o intensywności względnej większej niż 0.01 [53] i nie sposób jest zinterpretować widma doświadczalne bez uwzględnienia w rozważaniach rezonansów.

W niniejszej pracy do znajdowania rezonansów zastosowano metodę stabilizacji. Kluczowym przybliżeniem w tym przypadku jest zastosowanie funkcji normowalnych do opisu stanów rezonansowych, o których wiadomo, że są nienormowalne. Rozważany układ umieszczamy w pudle, w którym stany własne możemy unormować. Zakładamy, że jeśli pudło

jest wystarczająco duże, to fakt jego wprowadzenia nie ma istotnego wpływu na układ, a położenie rezonansów będzie odpowiadało sytuacji fizycznej. Problem rozwiązujemy tak samo, jak dla stanów związanych. Wśród rozwiązań mamy stany, które odpowiadają rezonansom, oraz takie, które odpowiadają stanom rozproszeniowym z widma ciągłego. Energie tych pierwszych nie powinno zależeć od długości pudła, natomiast te, należące do drugiej kategorii, zmieniają swoje wartości. Stąd wykonanie obliczeń dla kilku długości pudła potencjału pozwala znaleźć poziomy energetyczne, które nie zmieniają położenia i powiązać je z rezonansami.

W naszym przypadku procedura polegała na wykonaniu obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych takich, jak dla stanów związanych, czyli z wykorzystaniem programu BOUND, ale dla energii wyższej niż granica dysocjacji dla danego przypadku. Rozwiązań poszukiwaliśmy w przedziale, którego dolną granicę stanowiła energia dysocjacji, a górna była wyższa o 10 cm^{-1} . Propagacja funkcji falowej odbywa się dla odległości międzymolekularnej R , pomiędzy wartościami minimalną $R_{\min}$ i maksymalną $R_{\max}$. Ich ustalenie wyznacza długość pudła, w którym rozważamy problem. Obliczenia wykonywaliśmy dla kilku wartości $R_{\max}$, dla każdej otrzymując zbiór energii własnych. Te energie, które z dużą dokładnością powtarzały się w każdym zbiorze, interpretowaliśmy jako energie stanów rezonansowych.

Niestety, wadą metody stabilizacji jest to, że kontrolując jedynie obliczone energie oscylacyjno-rotacyjne, trudno jest zidentyfikować stany kwazizwiązane o stosunkowo dużej szerokości i wyłowić je z gęszcza stanów odpowiadającym rozpraszaniom elastycznym. Poza tym, nawet jeśli uda się wytypować taki stan, to trudno jest oszacować położenie środka takiej szerokiej linii. W takim wypadku w sukurs przychodzą nam obliczenia rozproszeniowe. Dla potrzeb projektu badania izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$, obliczenia takie programem Molscat [52] wykonał Marcin Stachowiak z naszej grupy badawczej [54] i otrzymany przez niego wartości energii znajdują się w tabelkach. Nie oznacza to jednak, że wykonane przeze mnie obliczenia metodą stabilizacji są bezużyteczne. Przeciwnie, spełniły dwa ważne zadania. Po pierwsze, pomogły w znajdowaniu bardzo wąskich rezonansów. Znalezienie takich rezonansów metodami rozproszeniowymi jest kosztowne, gdyż aby je wykryć trzeba podczas poszukiwań zmieniać energię z bardzo małym krokiem. Tymczasem znalezienie takich rezonansów metodą stabilizacji jest najprostsze, gdyż w obliczeniach dla kolejnych szerokości przedziału propagowania funkcji falowej położenie poziomu energetycznego się nie zmienia. W praktyce poszukiwaliśmy więc rezonansów dwiema metodami, stabilizacji i rozproszeniową, i w dwóch etapach. W pierwszym etapie typowaliśmy tylko dość oczywiste, czyli

stosunkowo wąskie, rezonanse metodą stabilizacji. Metoda rozproszeniowa stosowana była z krokiem pozwalającym na stosunkowo szybkie obliczenia i w efekcie wykrywaliśmy wszystkie rezonanse, których szerokość była orientacyjnie większa od długości kroku. W drugim etapie porównywaliśmy wyniki obu obliczeń. Część z rezonansów pojawiała się w obu przypadkach i nie wymagała dalszych działań. Część rezonansów pojawiała się tylko w wynikach z metody stabilizacji. Wokół otrzymanych energii przeprowadzone były z bardzo małym krokiem obliczenia rozproszeniowe, które pozwalały wyznaczyć dokładne położenie i szerokość tych wąskich rezonansów. Z kolei znajomość położenia energii stosunkowo szerokich rezonansów, uzyskana z rozproszeń, pozwalała zidentyfikować mało oczywiste rozwiązania pojawiające się w metodzie stabilizacji. To ostatnie działanie było szczególnie istotne w kontekście wspomnianego powyżej ważnego zadania metody stabilizacji. Funkcje falowe odpowiadające stanom związanym i rezonansowym otrzymane metodą stabilizacji reprezentowane były w taki sam sposób, bo w obu przypadkach stosowaliśmy ten sam program. Wobec tego można je było wykorzystać do obliczania elementów macierzowych operatora momentu dipolowego, które są potrzebne do obliczenia intensywności (rozdział IV D). Zatem zidentyfikowanie w obliczeniach metodą stabilizacji rezonansów pozwoliło na obliczenie intensywności przejść z takich kwazistacjonarnych albo do takich stanów, a w efekcie obliczyć widma.

C. Dokładność obliczeń dynamicznych

Jednym z celów niniejszej pracy było zbadanie dokładności obliczeń dynamicznych 4D z użyciem potencjału uśrednionego po drganiach monomerów. Dokładność chcieliśmy oszacować poprzez porównanie wyników 4D z wynikami obliczeń pełnowymiarowych 6D. Wobec tego oba typy obliczeń, 4D i 6D, musiały być przeprowadzone ze szczególną starannością, tak, aby poziom ich niedokładności, które zawsze się pojawiają, był tak mały, by nie zaburzyć porównania. Jak wspomniano wcześniej, obliczenia pełnowymiarowe stanów oscylacyjno-rotacyjnych zostały wykonane przez T. Carringtona Jr. i X.-G. Wanga. Zastosowali oni swoją autorską metodę o akronimie DSL [55–57]. Parametry w tych obliczeniach, np. rozmiary baz kątowych czy położenia punktów kwadratur, zostały tak dobrane, aby dokładność obliczanych energii oscylacyjno-rotacyjnych była zbliżona do 0.0001 cm^{-1} [53]. Testy przeprowadzone przez autorów pokazały, że zamierzony cel został osiągnięty i tylko w wypadku stanów związanych położonych tuż pod granicą dysocjacji dokładność wyznaczonych energii może być nieznacznie niższa od założonego progu. Szczególnym wyzwaniem

było wykonanie obliczeń dla przypadku, gdy $v_2 = 1$, czyli cząsteczka CO znajduje się w pierwszym stanie oscylacyjnie wzbudzonym. W obliczeniach 6D stany, które są związane dla $v_2 = 1$, leżą wśród bardzo wielu stanów rozproszonych odpowiadających molekuł CO w stanie $v_2 = 0$. Powoduje to wzrost wymiaru problemu i czyni go bardzo wymagającym numerycznie, a w obliczeniach konieczne jest zaangażowanie dużych zasobów komputerowych. W dalszej dyskusji przyjmujemy, że otrzymane wyniki obliczeń 6D są dokładne co do 0.0001 cm^{-1} i będziemy je traktować jako numerycznie ściśle. Będą stanowiły dla nas punkt odniesienia w badaniu dokładności metod przybliżonych.

Wysoka precyzja obliczeń 6D wyznaczyła również docelową dokładność obliczeń 4D. Przeprowadzone przez nas testy pokazały, że energie stanów oscylacyjno-rotacyjnych obliczone w poprzednich pracach na temat kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$, wyznaczone były z dokładnością 0.001 cm^{-1} , ale dla kilku najwyższych stanów związanych dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ niedokładności mogły sięgać 0.002 cm^{-1} . Ściśle rzecz biorąc, taka dokładność osiągnięta została dla różnic energii liczonych względem stanu podstawowego, ale to właśnie różnice energii są potem porównywane z wartościami doświadczalnymi lub wynikami obliczeń 6D. Wobec wysokiego standardu dokładności obliczeń 6D, staraliśmy się tak dobrać parametry w obliczeniach 4D, by zredukować niedokładności tych ostatnich do 0.0001 cm^{-1} . Aby osiągnąć taką dokładność, baza kątowna, zdefiniowana w równaniu (12), została zbudowana z funkcji kątowych określonych przez wartości $0 \leq j_2 \leq 10$ oraz $j_1 = 0, 2$ dla przypadku *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i $j_1 = 1, 3$ dla przypadku *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$. Propagacja funkcji falowej odbywała się z krokiem $0.03 \text{ \AA}$. Podobnie do omawianych obliczeń 4D, obliczenia energii rezonansów przeprowadzone metodą rozproszeniową [54], wykonane były w taki sposób, aby ich dokładność była zbliżona do 0.0001 cm^{-1} .

D. Intensywności przejść i generowanie widm

Ostateczne energie stanów kwazizwiązanych zostały uzyskane z obliczeń rozproszonych, natomiast aby uzyskać funkcje falowe odpowiadające tym stanom wykorzystaliśmy metodę stabilizacji używając programu BOUND [52]. Wtedy funkcje falowe opisujące rezonanse mają tę samą formę jak w przypadku stanów związanych, więc obliczenie intensywności dla przejść angażujących rezonanse jest takie samo jak dla przejść pomiędzy dwoma stanami związanymi. Intensywność przejścia między dwoma stanami oscylacyjno-rotacyjnymi, opisanymi przez funkcje falowe Ψ_i i Ψ_f stanów początkowego i końcowego, została obliczona

zgodnie ze standardowym wzorem [58]:

$$I(f \leftarrow i) \propto E_{if} e^{-E_i/k_B T} (1 - e^{-E_{if}/k_B T}) |\langle \Psi_f | \boldsymbol{\mu} | \Psi_i \rangle|^2, \quad (14)$$

gdzie E_{if} to energia przejścia, E_i to energia stanu początkowego, k_B - stała Boltzmanna, a T oznacza temperaturę. Elementy macierzowe operatora momentu dipolowego kompleksu $\langle \Psi_f | \boldsymbol{\mu} | \Psi_i \rangle$ zostały obliczone przy użyciu oscylacyjno-rotacyjnych funkcji falowych dla $\text{H}_2\text{-CO}$, uzyskanych za pomocą programu BOUND [52], z użyciem procedury opracowanej wcześniej w naszej grupie badawczej. Moment dipolowy kompleksu został przybliżony przez moment dipolowy molekuly CO, co zdeterminowało jego kierunek. Warto zaznaczyć, że wartość momentu dipolowego nie była istotna, bo rozważaliśmy tylko intensywności względne. W kontekście dyskusji widm $\text{H}_2\text{-CO}$ w podczerwieni należy wspomnieć o dwóch ścisłych regułach wyboru. Po pierwsze, podczas przejścia całkowity moment pędu stanu początkowego i końcowego muszą spełniać warunek $\Delta J = 0, \pm 1$. Po drugie, parzystość p stanów, pomiędzy którymi następuje przejście, musi być różna.

Najbardziej wartościowe dane eksperymentalne dla rozważanych kompleksów uzyskano z pomiarów widm absorpcyjnych w podczerwieni [16, 17, 59]. Aby porównać z nimi nasze wyniki teoretyczne, musimy obliczyć odpowiednie widma. W tym przypadku przejścia w kompleksie nie są mierzone bezpośrednio, ale jako przejścia towarzyszące przejściu $v_2 = 1 \leftarrow v_2 = 0$ w cząsteczce CO. Gdy cząsteczka CO znajduje się w kompleksie, to podczas zmiany wzbudzenia wibracyjnego zmienia się też stan kwantowy kompleksu i w ten sposób próbkowane są poziomy energetyczne kompleksu. Obliczenia dynamiczne dla kompleksu trzeba więc wykonać dla dwóch przypadków. Po pierwsze, gdy cząsteczka CO jest w stanie $v_2 = 0$. W ten sposób otrzymujemy energie i funkcje falowe dla stanu początkowego. Po drugie, aby otrzymać informacje o stanie końcowym, musimy wykonać obliczenia dla kompleksu z CO w stanie $v_2 = 1$. Energia przejścia fundamentalnego w CO wynosi $2142.2711 \text{ cm}^{-1}$, stąd musimy ją dodać do naszych energii przejść otrzymanych z obliczeń 4D, aby móc porównać je z przejściami w widmie eksperymentalnym.

E. Kształt linii widmowych

Linie w widmie eksperymentalnym, odpowiadające przejściu pomiędzy dwoma stanami kwantowymi układu, posiadają niezerową szerokość i charakterystyczny kształt. Są trzy źródła poszerzenia linii: poszerzenie naturalne, dopplerowskie i ciśnieniowe. Dokładna analiza kształtu linii jest zagadnieniem niebanalnym i przedmiotem badań wyspecjalizowanych

grup [60, 61]. Kształt linii widmowych zależy od warunków, w których przeprowadzany jest eksperyment (poszerzenie dopplerowskie i ciśnieniowe) oraz od kwantowej natury układu (poszerzenie naturalne).

W pracy [53], podczas badania widma doświadczalnego dla *orto*H₂–CO, zaszła konieczność dość precyzyjnego opisu kształtu linii widmowych, aby dokładnie określić położenie niektórych przejść eksperymentalnych, więc wykorzystano profil Voigta. W obecnej pracy obliczyliśmy, jak wyglądają widma teoretyczne w podczerwieni dla trzech przypadków, *orto*D₂–CO, *para*D₂–CO i HD–CO, dla których nie były jeszcze nigdy publikowane (rozdziały VIII do X). Tylko dla pierwszego z nich mamy odpowiednie widma doświadczalne, z których moglibyśmy dowiedzieć się, jak dobrać parametry profilu Voigta. Jednak te widma doświadczalne są już w dużym stopniu zinterpretowane i służą nam głównie do testu dokładności obliczeń. Nie ma więc potrzeby używać zaawansowanego modelu linii widmowej. W dwóch pozostałych przypadkach nie ma odpowiednich doświadczeń i nie wiadomo w jakich warunkach będą przeprowadzone, więc również nie można wiele powiedzieć o kształcie linii widmowych, które powinny być użyte. Chcemy jednak, aby ostateczne widma teoretyczne wizualnie przypominały realne widma doświadczalne, więc zastosowaliśmy prosty profil Lorentza określony funkcją

$$L(x; \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + x^2}, \quad (15)$$

gdzie γ jest szerokością połówkową piksu. Wartość tego parametru $\gamma = 0.005$ przyjęliśmy taką jak w pracy [17]. Doświadczenie dla *orto*D₂–CO [59] było przeprowadzone w podobnych warunkach, jak doświadczenie opisywane w [17], więc wybrany profil powinien sensownie opisywać linie również w widmie *orto*D₂–CO. Ostatecznie każdą linię modelujemy funkcją

$$V_I(x) = \eta \cdot I \cdot L(x; \gamma), \quad (16)$$

gdzie I jest obliczoną intensywnością, a η czynnikiem skalującym pozwalającym powiązać teoretyczne intensywności względne z intensywnościami doświadczalnymi. Warto podkreślić, że parametry γ i η wybieramy raz dla całego widma.

V. PODSTAWIENIA IZOTOPOWE

Gdybyśmy uwzględnili wszystkie możliwe podstawienia izotopowe w kompleksie H₂–CO, to nawet ograniczając się jedynie do stabilnych izotopów wodoru, węgla oraz tlenu otrzymalibyśmy 18 możliwości. Skoncentrujmy się więc tylko na izotopach ¹²C i ¹⁶O, oraz na

^1H i ^2H (oznaczanym D). W ten sposób mamy trzy kompleksy, $\text{H}_2\text{-CO}$, HD-CO i $\text{D}_2\text{-CO}$, ale jeśli uwzględnimy ich odmiany spinowe, to otrzymamy aż pięć przypadków: *para* $\text{H}_2\text{-CO}$, *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$, HD-CO , *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$. Aby otrzymać oscylacyjno-rotacyjne widma teoretyczne tych kompleksów, musimy rozwiązać równanie Schrödingera dla ruchu jąder atomowych. Gdy stosujemy przybliżenie sztywnych rotatorów, to cała informacja o układzie zawarta jest w hamiltonianie (10). Informację tę wprowadzamy poprzez podanie odpowiednich wartości stałych rotacji $B_{v_1}^{\text{H}_2}$ oraz $B_{v_2}^{\text{CO}}$, a także masy zredukowanej kompleksu μ . Wartości tych parametrów, które użyliśmy w obliczeniach, znajdują się w tabeli III.

Tabela III. Wartości stałych rotacji (w cm^{-1}) dla cząsteczek H_2 i CO oraz ich izotopologów używane w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych w tej pracy. Zostały otrzymane z doświadczalnych stałych spektroskopowych [62]. Wykorzystane w obliczeniach wartości mas zredukowanych dla poszczególnych kompleksów zostały obliczone z mas atomowych i są podane w jednostkach atomowych masy.

	stała rotacji
H_2	59.322
HD	44.662
D_2	29.9037
$\text{CO } (v_2 = 0)$	1.9225
$\text{CO } (v_2 = 1)$	1.9050
	masa zredukowana
$\text{H}_2\text{-CO}$	1.88027
HD-CO	2.72750
$\text{D}_2\text{-CO}$	3.52149

Warto zaznaczyć, że wartości stałych rotacji zależą nie tylko od składu izotopowego cząsteczek, ale także od stanów oscylacyjnych, w których się znajdują. Do obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych w podczerwieni musimy znać poziomy energetyczne dla kompleksu gdy cząsteczka CO jest w stanach oscylacyjnych $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$, więc równanie Schrödingera musimy rozwiązać dwukrotnie, z odpowiednimi dla danego v_2 wartościami stałej rotacji $B_{v_2}^{\text{CO}}$. Używane przez nas stałe rotacji zostały obliczone z danych eksperymentalnych, ale bardzo zbliżone wartości otrzymalibyśmy z obliczeń teoretycznych.

W hamiltonianie (10) jest jeszcze jedna wielkość charakterystyczna dla rozważanego kompleksu, mianowicie powierzchnia energii oddziaływania $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$. Zależy ona tylko od współrzędnych międzymolekularnych, ponieważ zakładamy, że cząsteczki są sztywnymi rota-

torami. Jeśli stosujemy przybliżenie Borna-Oppenheimera, to postać V nie zależy od tego, z jakich izotopów zbudowane są cząsteczki. Jednak jeśli chcemy użyć powierzchni uśrednionej po drganiach cząsteczek $\langle V \rangle$, to ta powierzchnia zależy od składu izotopowego, gdyż zależy od tego drgania cząsteczek, a co za tym idzie odpowiadające im funkcje falowe, których używamy do uśredniania potencjału oddziaływania. Standardowo w literaturze stosuje się ten sam potencjał energii oddziaływania niezależnie od badanych izotopologów. W tej pracy po raz pierwszy zbadaliśmy, czy takie podejście jest słuszne, czy też powinno się stosować powierzchnie energii oddziaływania dedykowane danemu składowi izotopowemu kompleksu. Testy przeprowadziliśmy dla *orto*D₂-CO, a ich wyniki opisaliśmy w rozdziale VIII.

W kolejnych rozdziałach opiszę wyniki testów różnych metod obliczania widm oscylacyjno-rotacyjnych oraz uzyskane widma kolejno dla przypadków *para*H₂-CO, *orto*H₂-CO, *orto*D₂-CO, *para*D₂-CO oraz HD-CO.

VI. KOMPLEKS *para*H₂-CO

Kompleks *para*H₂-CO jest stosunkowo najprostszy do badania, zarówno eksperymentalnego jak i teoretycznego, spośród wszystkich izotopologów i odmian spinowych. Mimo to, dopiero w 1998 roku McKellar opublikował wyniki doświadczenia [16], które było przełomowe dla gruntownego poznania właściwości spektroskopowych tego kompleksu. Uzyskane wyniki były od tego czasu traktowane jako punkt odniesienia dla badań teoretycznych [17, 28, 30], ale też były wykorzystane jako punkt wyjścia w innych, wysoce precyzyjnych badaniach doświadczalnych [63, 64]. My wykorzystaliśmy znany układ poziomów eksperymentalnych dla *para*H₂-CO do testów nowej powierzchni energii oddziaływania V_{23} .

Zanim przejdziemy do omawiania wyników, warto poświęcić trochę uwagi strukturze funkcji falowej dla kompleksu *para*H₂-CO. Zgodnie z wiadomościami z rozdziału IV wiemy, że oscylacyjno-rotacyjna funkcja falowa Ψ (11) jest kombinacją liniową kątowych funkcji bazowych I_Λ (12), gdzie zbiór indeksów Λ możemy, dla każdego bloku symetrii J^P , ograniczyć do $\{j_1 j_2 j_{12} l\}$. Jeśli w naszym kompleksie cząsteczka H₂ jest w stanie *para*, to j_1 może przyjmować tylko wartości parzyste 0, 2, itd.. Wkłady do funkcji falowej I_Λ z $j_1 \geq 2$ są bardzo odległe energetycznie od wkładów z $j_1 = 0$, ponieważ duża stała rotacji dla H₂, $B_0^{\text{H}_2} = 59.322 \text{ cm}^{-1}$, powoduje, że człon $B_{v_1}^{\text{H}_2} j_1^2$ w hamiltonianie (10) generuje np. dla $j_1 = 2$ przyczynek do energii $j_1(j_1 + 1)B_0^{\text{H}_2} = 6 \cdot 59.322 \text{ cm}^{-1} = 355.932 \text{ cm}^{-1}$. Dla stanów leżących w studni o głębokości ok. 90 cm^{-1} oraz tuż ponad nią takie wkłady mogą mieć jedynie bardzo mały

udział w funkcji falowej Ψ . Dla wkładów z $j_1 = 4$ energie są jeszcze większe i wkłady z taką wartością j_1 nie mają już żadnego praktycznego znaczenia w naszych obliczeniach. Dlatego, zadając bazę I_Λ dla obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych, mogliśmy ograniczyć wartości j_1 do 0 i 2. Przy tym wkłady z $j_1 = 2$, chociaż mają bardzo niewielki wpływ na wartości poziomów energetycznych, to jednak są niezbędne, aby osiągnąć zamierzoną dokładność obliczeń umożliwiającą porównanie z energiami eksperymentalnymi. Bardzo małe wkłady do Ψ pochodzące od funkcji bazowych I_Λ z $j_1 = 2$ i zanedbywalne od funkcji z $j_1 \geq 4$, mają jeszcze jedną ważną konsekwencję. Wiemy, że wszystkie kluczowe składowe Ψ mają $j_1 = 0$, a w konsekwencji wartości j_{12} , które w ogólności mogą przyjmować wartości $|j_1 - j_2| \leq j_{12} \leq j_1 + j_2$, będą równe j_2 . Zatem dla kluczowych składowych funkcji falowej, zbiór indeksów $\Lambda = \{j_1 j_2 j_{12} l\}$ można ograniczyć do $\{j_2 l\}$, gdyż $j_1 = 0$ i $j_{12} = j_2$. Oczywiście, wartości j_2 i l są związane z wartością całkowitego momentu pędu J , gdyż wszystkie momenty pędu w układzie, w tym j_2 i l , sprzęgają się do całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$. Jeśli funkcja falowa Ψ jest dla danego stanu zdominowana przez jeden wkład I_Λ , to odpowiadające mu indeksy j_2 i l mogą służyć do jednoznacznej identyfikacji takiego stanu, mogą więc spełniać rolę przybliżonych liczb kwantowych. Przybliżonych, ponieważ w funkcji Ψ mamy też wkłady z innymi wartościami $\{j_2 l\}$. McKellar [16] użył j_2 i l , wraz z J i P , do oznaczania poziomów energetycznych wydedukowanych z eksperymentu, a poprawność takiego podejścia została potwierdzona przez analizę funkcji falowej w pracach [28, 48]. W zasadzie do oznaczania wystarczy zestaw $\{J j_2 l\}$, gdyż wyznacza on jednoznacznie wartość parzystości spektroskopowej $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l}$ gdy wartości j_1 mają określoną parzystość (w sensie liczb), jak w przypadku *para*H₂-CO.

Powyższa analiza pokazała, dlaczego możemy znacząco ograniczyć rozmiar bazy kątowej I_Λ ze względu na indeks j_1 przyjmujący tylko wartości 0 i 2. Niestety, podobnie dużego ograniczenia nie możemy wprowadzić dla wartości j_2 . Po pierwsze, mogą być one zarówno parzyste jak i nieparzyste, a po drugie, niewielka wartość stałych rotacji, $B_0^{\text{CO}} = 1.9225 \text{ cm}^{-1}$ lub $B_1^{\text{CO}} = 1.9050 \text{ cm}^{-1}$, powoduje, że aby osiągnąć założoną dokładność obliczeń musieliśmy uwzględnić w bazie kątowej funkcje I_Λ z indeksami j_2 zmieniającymi się od 0 do 10.

Zanim przejdziemy do analizy wyników obliczeń, warto zauważyć, że dla *para*H₂-CO stany o parzystości spektroskopowej e i f mają różne granice dysocjacji. Przede wszystkim ustalmy, że w naszych oscylacyjno-rotacyjnych obliczeniach 4D przyjmujemy, że zero na skali energetycznej wyznaczone jest przez cząsteczki H₂ i CO oddalone do nieskończoności i będące w podstawowych stanach oscylacyjnych i rotacyjnych, czyli $v_1 = v_2 = 0$ i $j_1 = j_2 = 0$. Rozważmy funkcję kątową I_Λ (12). Jeśli przyjmimy $j_1 = 0$, to parzystość spektroskopowa

takiej funkcji $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{J+0+j_2+l}$. Z drugiej strony, ponieważ $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 + \mathbf{l}$, to jeśli $j_1 = 0$ i $j_2 = 0$, to $J = l$, a stąd $P = (-1)^{J+0+0+J} = 1$. Zatem, jeśli $(j_1, j_2) = (0, 0)$, to I_Λ ma parzystość e . Oznacza to, że w przypadku $paraH_2$ -CO funkcja falowa o parzystości f ($P = -1$), które jest kombinacją liniową funkcji kątowych I_Λ , nie zawiera składowych z indeksami $(j_1, j_2) = (0, 0)$, ale pojawiają się składowe z $j_2 \geq 1$. Stąd granica dysocjacji dla stanów o parzystości f wyznaczona jest przez energię cząsteczki $paraH_2$ z $j_1 = 0$ i cząsteczki CO z $j_2 = 1$. Dla stanów o parzystości e cząsteczki CO mogą mieć moment pędu $j_2 = 0$, więc granica dysocjacji wyznaczona jest przez $paraH_2$ z $j_1 = 0$ i CO z $j_2 = 0$. Zatem granica dysocjacji dla stanów f jest podniesiona o $j_2(j_2 + 1)B_{v_2}^{CO} = 2B_{v_2}^{CO}$, czyli 3.845 cm^{-1} (3.810 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$).

Jak wspomnieliśmy, dla $paraH_2$ -CO zestaw indeksów $\{Jj_2l\}$ wystarcza do jednoznacznego oznaczania stanów związanych. Zobaczymy, że dla innych izotopologów sytuacja jest bardziej złożona. W związku z tym w tej pracy użyjemy uniwersalnego i jednoznacznego zbioru indeksów $(J, P, n_{J,P})$, gdzie J i P , ściśle liczby kwantowe dla naszego problemu, już zdefiniowaliśmy, natomiast $n_{J,P}$ to numer stanu w danym bloku symetrii J^P , gdzie o kolejności decydują rosnące energie, a stan o najniższej energii ma numer 1. W związku z tym, że interesują nas funkcje falowe i poziomy energetyczne dla kompleksów z cząsteczką CO w dwóch możliwych stanach wibracyjnych v_2 , możemy uzupełnić zbiór indeksów o wartość v_2 i otrzymamy rozszerzony zbiór indeksów $(J, P, n_{J,P}, v_2)$. W pracy będziemy stosować albo pełny zbiór indeksów $(J, P, n_{J,P}, v_2)$, albo tylko $(J, P, n_{J,P})$ jeśli z kontekstu będzie jednoznacznie wynikało jaką wartość ma v_2 .

W tabeli IV prezentujemy poziomy energetyczne otrzymane z obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych 4D dla powierzchni energii oddziaływania V_{23} uśrednionej po drganiach cząsteczek, $\langle V \rangle$, przy czym wykorzystaliśmy dwie powierzchnie, dla $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$. Otrzymane energie $E_{av}^{v_2}$ podano względem najniższej energii dla danego v_2 , która odpowiada stanowi $(J, P, n_{J,P}) = (0, e, 1)$. Wartości $E_{av}^{v_2}$ mogliśmy porównać z wartościami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$ z pracy [16]. Zgodność z doświadczeniem możemy scharakteryzować wartościami średnich kwadratowych błędów (RMSE), które wynoszą 0.0051 cm^{-1} dla przypadku $v_2 = 0$ i 0.0089 cm^{-1} dla $v_2 = 1$. Największa różnica energii teoretycznej i doświadczalnej zachodzi dla stanu $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (4, e, 2, v_2)$ wynosi -0.0147 cm^{-1} (-0.0219 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Warto porównać te wartości do analogicznych uzyskanych dla poziomów energetycznych obliczonych z V_{12} w pracy [17]. Dla tamtych wyników RMSE był równy 0.0052 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i 0.0072 cm^{-1} dla $v_2 = 1$, natomiast największe rozbieżności energii ob-

liczonych i eksperymentalnych wynosiły odpowiednio 0.013 cm^{-1} i 0.015 cm^{-1} (dla innych stanów niż w obecnych obliczeniach). Widać, że w przypadku $v_2 = 0$ energie otrzymane dla powierzchni $\langle V \rangle$ i V_{12} są równie dokładne w porównaniu z eksperymentalnymi, natomiast dla $v_2 = 1$ porównanie z eksperymentem wypada nieco lepiej dla wyników dla powierzchni V_{12} . Warto przypomnieć, że podstawą otrzymania obu powierzchni uśrednionych był wzór (7), natomiast szczegóły realizacji były nieco inne, co przedstawiono w rozdziale III B. Niemniej, wyraz wiodący w rozwinięciu (7) był w obu przypadkach obliczony na tym samym poziomie metod *ab initio*, co tłumaczy podobną dokładność obu powierzchni teoretycznych, odpowiadających uśrednionej po drganiach cząsteczek energii oddziaływania. Zatem nowa powierzchnia pełnowymiarowa V_{23} nie poprawia dokładności wyników uzyskanych po jej uśrednieniu, ale pozwala na wykonanie pełnowymiarowych obliczeń dynamicznych oraz obliczeń z powierzchnią uśrednioną dla izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$.

Kolejnym etapem numerycznego eksplorowania kompleksu *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ było wykonanie bardzo ważnych testów numerycznych mających pokazać jak dokładne są obliczenia 4D, w przybliżeniu sztywnych rotatorów, dla różnych powierzchni o zredukowanym wymiarze. Punktem odniesienia są dla nas energie otrzymane z obliczeń pełnowymiarowych przeprowadzonych we współpracującej z nami grupie i opisanych w pracy [53]. Energie te znajdują się w tabeli V i są oznaczone E_{6D}^0 . Obliczenia 4D wykonałam dla trzech powierzchni: otrzymanej dla geometrii równowagowych cząsteczek, $V(r_e)$, otrzymanej dla geometrii cząsteczek uśrednionych po ich drganiach, $V(\langle r \rangle)$, oraz otrzymanej przez uśrednienie energii oddziaływania po drganiach cząsteczek, $\langle V \rangle$. Energie otrzymane w tych obliczeniach oznaczone są w tabeli V odpowiednio E_{re}^0 , $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 . To, co przykuwa uwagę, to wartości Δ_{av}^0 , czyli różnicy pomiędzy energiami E_{av}^0 i E_{6D}^0 . Największa z nich wynosi 0.0013 cm^{-1} , a wartość RMSE dla wszystkich stanów związanych to tylko 0.0006 cm^{-1} . W pracy prezentujemy szczegółowe wyniki tylko dla $v_2 = 0$, ale warto podkreślić, że dla $v_2 = 1$ zachowana jest podobna dokładność, gdyż największa różnica energii wynosi 0.0014 cm^{-1} , a RMSE jest równe 0.0005 cm^{-1} . Tak wysoka zgodność oznacza, że obliczenia 4D z potencjałem $\langle V \rangle$ dają poziomy energetyczne, a w konsekwencji widma, które tylko minimalnie różnią się od widm uzyskanych ze znacznie bardziej kosztownych obliczeń pełnowymiarowych. Prawie idealna zgodność poziomów energetycznych 6D i 4D otrzymanych z $\langle V \rangle$, uprawnia nas do twierdzenia, że $\langle V \rangle$ jest optymalną powierzchnią 4D do opisu kompleksu *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i do niej będziemy porównywać inne powierzchnie 4D, ponieważ bezpośrednie porównanie z powierzchnią 6D jest niemożliwe.

Energie otrzymane z obliczeń 4D dla pozostałych dwóch powierzchni, $V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$,

znacząco słabiej zgadzają się z wynikami 6D. Największa różnica energii $E_{r_e}^0$ i odpowiedniej E_{6D}^0 wynosi -0.0618 cm^{-1} , a RMSE jest równy 0.0263 cm^{-1} . Różnice dla energii $E_{\langle r \rangle}^0$ są nieco mniejsze, bo największa z nich wynosi 0.0448 cm^{-1} , a RMSE ma wartość 0.0236 cm^{-1} . Pewne tendencje w zachowaniu błędów generowanych przez powierzchnie $V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$ łatwiej jest zaobserwować na rysunku (2). Widać, że energie $E_{\langle r \rangle}^0$ są zawsze większe od swoich odpowiedników E_{6D}^0 , czyli są bardziej odległe od stanu podstawowego. Jednocześnie energia stanu podstawowego obliczona z $V(\langle r \rangle)$ wynosi -19.5376 cm^{-1} i jest niższa od energii stanu podstawowego -19.4317 cm^{-1} otrzymanej dla $\langle V \rangle$, a to ostatnie przybliżenie daje bardzo wysoką zgodność z wynikami 6D. Powyższe relacje sugerują, że potencjał $V(\langle r \rangle)$ jest zbyt głęboki. Z kolei energia stanu podstawowego w przypadku potencjału $V(r_e)$ jest znacznie wyższa od tej dla $\langle V \rangle$ i wynosi -18.8333 cm^{-1} . Świadczy to o tym, że potencjał $V(r_e)$ jest istotnie płytszy niż dwa pozostałe potencjały 4D. Potwierdzeniem tego jest też fakt, że trzy stany oscylacyjno-rotacyjne, które są związane dla potencjałów $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$, są rezonansami dla $V(r_e)$. Poza tym różnice energii $\Delta_{r_e}^0 = E_{r_e}^0 - E_{6D}^0$ zachowują się dość chaotycznie, dla niektórych stanów energie są bardziej odległe od energii stanu podstawowego niż to ma miejsce dla wyników E_{6D}^0 , a dla innych są bliższe. Wszystkie te efekty świadczą o tym, że anizotropia powierzchni $V(r_e)$ znacznie odbiega od optymalnej. Rysunek (2) pokazuje też, jak małe w stosunku do błędów energii $E_{r_e}^0$ czy $E_{\langle r \rangle}^0$, są błędy energii E_{av}^0 .

Wiemy już, że powierzchnia $V(\langle r \rangle)$ daje znacznie mniej dokładne poziomy energetyczne niż powierzchnia $\langle V \rangle$, a z drugiej strony potrafimy prześledzić jakie są formalne różnice pomiędzy nimi. Powierzchnia $\langle V \rangle$ powstała zgodnie ze wzorem (7), gdzie rozwinięcie robimy wokół punktów $r_{1c} = 1.44874 \text{ bohr}$ i $r_{2c} = 2.13989 \text{ bohr}$. Z tabeli II widać, że są to wartości odpowiednio równe $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_2 \rangle$. Przy takim wyborze wiodący wkład w rozwinięciu (7) $f_{00}^c(\mathbf{X}) = V(\mathbf{X}, r_{1c}, r_{2c}) = V(\mathbf{X}, \langle r_1 \rangle, \langle r_2 \rangle)$, czyli zgodnie z definicją (9) jest równy $V(\langle r \rangle)$. Co więcej, przy wyborze $r_{ic} = \langle r_i \rangle$, $i = 1, 2$, znikają we wzorze (7) również wkłady zawierające pochodne f_{10}^c , f_{01}^c i f_{11}^c . Stąd o różnicach pomiędzy powierzchniami $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$ decydują tylko dwa wkłady zawierające pochodne f_{20}^c i f_{02}^c . Wielkość tych wkładów drugiego rzędu jest niewielka w stosunku do wkładu wiodącego $V(\langle r \rangle)$, ale zasadniczo zmieniają właściwości powierzchni, która w efekcie powstaje, czyli $\langle V \rangle$.

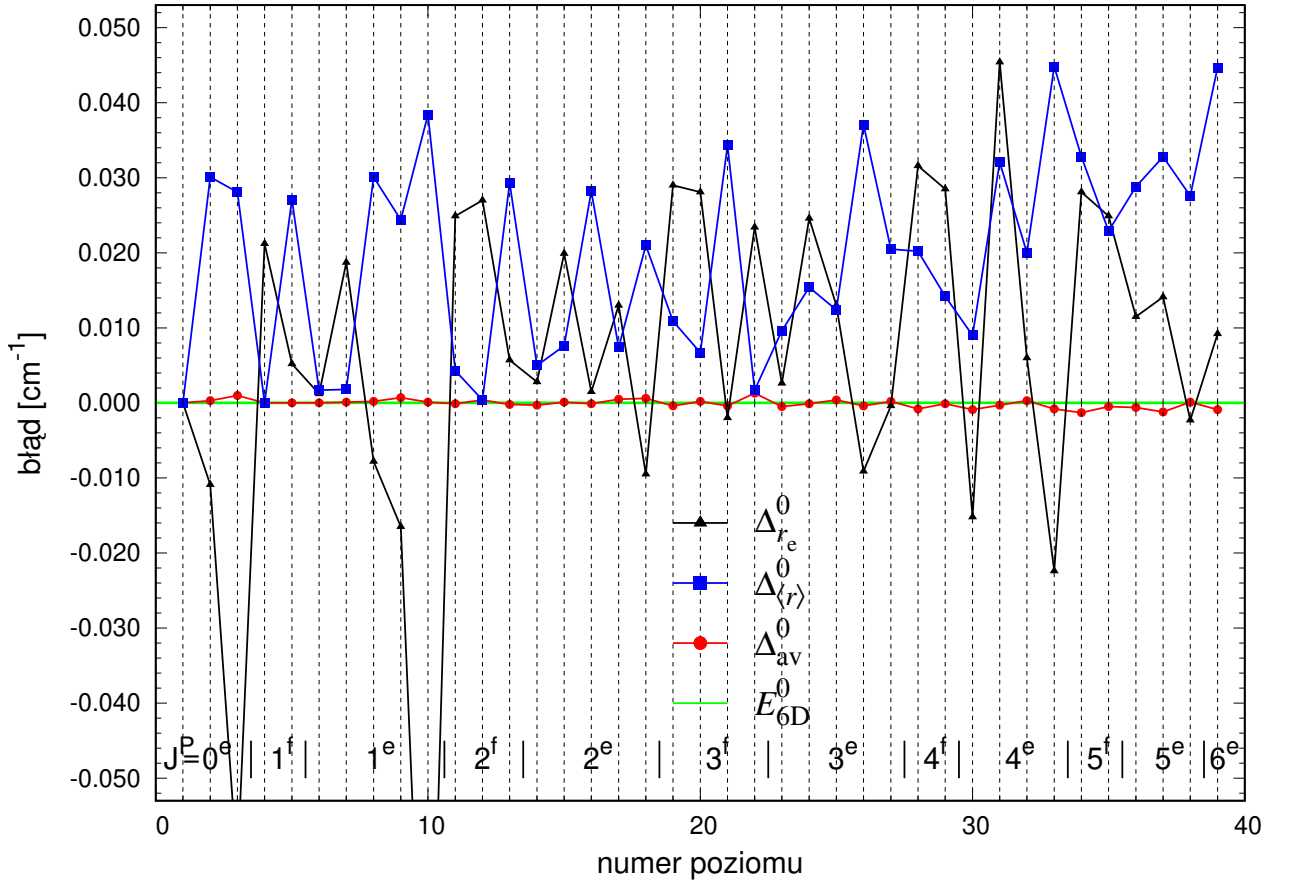
Podobne testy jak opisywane powyżej dla *para*H₂-CO, przeprowadziliśmy też dla *orto*H₂-CO i ich wyniki zostaną przedstawione w następnym rozdziale. Stąd ostateczne wnioski dotyczące dokładności obliczeń 4D z powierzchniami $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$ zostaną przedstawione później.

Tabela IV. Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych $E_{\text{av}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$, dla kompleksu *para*H₂–CO, otrzymanych z obliczeń dla powierzchni $\langle V \rangle$ z energiami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$ [16]. Obliczone energie podane są względem energii stanu podstawowego $(J, P, n_{J,P}) = (0, e, 1)$ dla każdego przypadku v_2 , czyli -19.4317 cm^{-1} i -19.6028 cm^{-1} odpowiednio dla E_{av}^0 i E_{av}^1 . Wartości różnic energii oznaczone są jako $\Delta_{\text{av,expt}}^{v_2} = E_{\text{av}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Podano tylko stany związane. Jednostką energii jest cm^{-1} .

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{av}^0	$\Delta_{\text{av,expt}}^0$	E_{expt}^1	E_{av}^1	$\Delta_{\text{av,expt}}^1$
0	<i>e</i>	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0	<i>e</i>	2	7.0794	7.0833	0.0039	7.0557	7.0550	-0.0007
0	<i>e</i>	3	15.1685	15.1681	-0.0004	15.1206	15.1147	-0.0059
1	<i>f</i>	1	4.0901	4.0830	-0.0071	4.0674	4.0554	-0.0120
1	<i>f</i>	2	15.6649	15.6653	0.0004	15.5703	15.5662	-0.0041
1	<i>e</i>	1	1.0538	1.0547	0.0009	1.0592	1.0552	-0.0040
1	<i>e</i>	2	3.6179	3.6117	-0.0062	3.5958	3.5838	-0.0120
1	<i>e</i>	3	8.4852	8.4889	0.0037	8.4632	8.4618	-0.0014
1	<i>e</i>	4	13.6603	13.6607	0.0004	13.5826	13.5772	-0.0054
1	<i>e</i>	5	17.9132	17.9126	-0.0006	17.8716	17.8653	-0.0063
2	<i>f</i>	1	6.2657	6.2592	-0.0065	6.2456	6.2337	-0.0119
2	<i>f</i>	2	11.6901	11.6819	-0.0082	11.6002	11.5863	-0.0139
2	<i>f</i>	3	18.3415	18.3419	0.0004	18.2522	18.2475	-0.0047
2	<i>e</i>	1	3.1478	3.1493	0.0015	3.1533	3.1505	-0.0028
2	<i>e</i>	2	5.0143	5.0081	-0.0062	4.9937	4.9821	-0.0116
2	<i>e</i>	3	11.0968	11.1005	0.0037	11.0589	11.0574	-0.0015
2	<i>e</i>	4	11.3665	11.3589	-0.0076	11.2959	11.2835	-0.0124
2	<i>e</i>	5	14.8066	14.8051	-0.0015	14.7313	14.7244	-0.0069
3	<i>f</i>	1	9.4899	9.4843	-0.0056	9.4734	9.4623	-0.0111
3	<i>f</i>	2	14.0790	14.0722	-0.0068	13.9896	13.9777	-0.0119
3	<i>f</i>	3	22.1106	22.1111	0.0005	22.0292	22.0244	-0.0048
3	<i>f</i>	4	23.1637	23.1561	-0.0076	22.9718	22.9589	-0.0129
3	<i>e</i>	1	6.2482	6.2516	0.0034	6.2539	6.2532	-0.0007
3	<i>e</i>	2	7.2927	7.2862	-0.0065	7.2772	7.2646	-0.0126
3	<i>e</i>	3	12.9333	12.9304	-0.0029	12.8447	12.8362	-0.0085
3	<i>e</i>	4	14.8213	14.8233	0.0020	14.8114	14.8082	-0.0032
3	<i>e</i>	5	17.5013	17.4991	-0.0022	17.4273	17.4194	-0.0079
4	<i>f</i>	1	13.7090	13.7039	-0.0051	13.6979	13.6872	-0.0107
4	<i>f</i>	2	17.4032	17.3985	-0.0047	17.3168	17.3064	-0.0104
4	<i>e</i>	1	10.2717	10.2839	0.0122	10.2602	10.2693	0.0091
4	<i>e</i>	2	10.5174	10.5027	-0.0147	10.5267	10.5048	-0.0219
4	<i>e</i>	3	15.2555	15.2544	-0.0011	15.1715	15.1649	-0.0066
4	<i>e</i>	4	19.4112	19.4129	0.0017	19.4108	19.4070	-0.0038
5	<i>f</i>	1	18.8312	18.8264	-0.0048	18.8287	18.8181	-0.0106
5	<i>f</i>	2	21.6497	21.6468	-0.0029	21.5674	21.5589	-0.0085
5	<i>e</i>	1	14.5240	14.5230	-0.0010	14.5096	14.5045	-0.0051
5	<i>e</i>	2	15.2730	15.2717	-0.0013	15.2974	15.2894	-0.0080
5	<i>e</i>	3	18.4259	18.4274	0.0015	18.3473	18.3433	-0.0040
6	<i>e</i>	1	19.4006	19.3962	-0.0044	19.4021	19.3921	-0.0100
RMSE					0.0051			0.0089

Tabela V. Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych dla *para*H₂–CO otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych E_{6D}^0 z energiami $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 , otrzymanymi z obliczeń w przybliżeniu sztywnego rotatora z użyciem trzech powierzchni o zredukowanym wymiarze, odpowiednio $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$. Wartości różnic energii otrzymanych w przybliżeniu oraz energii E_{6D}^0 oznaczone są jako $\Delta_{r_e}^0 = E_{r_e}^0 - E_{6D}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0 = E_{\langle r \rangle}^0 - E_{6D}^0$ i $\Delta_{av}^0 = E_{av}^0 - E_{6D}^0$. Obliczone energie podane są względem energii stanu podstawowego $(J, P, n_{J,P}) = (0, e, 1)$ dla każdego przypadku, czyli 3242.1957 cm⁻¹ dla E_{6D}^0 , oraz -18.8333 cm⁻¹, -19.5376 cm⁻¹ i -19.4317 cm⁻¹, odpowiednio dla $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 . W porównaniu przedstawiono tylko stany związane dla obliczeń 6D z $v_2 = 0$, $n_{J,P}$ numeruje kolejne stany w każdym bloku symetrii J^P . Wartości $\Delta_{r_e}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0$ i Δ_{av}^0 są też przedstawione graficznie na Rys. 2. Energie $E_{r_e}^0$ oznaczone gwiazdką odpowiadają stanom rezonansowym. Jednostką energii jest cm⁻¹.

J	P	$n_{J,P}$	E_{6D}^0	$E_{r_e}^0$	$\Delta_{r_e}^0$	$E_{\langle r \rangle}^0$	$\Delta_{\langle r \rangle}^0$	E_{av}^0	Δ_{av}^0
0	<i>e</i>	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0	<i>e</i>	2	7.0830	7.0721	-0.0109	7.1131	0.0301	7.0833	0.0003
0	<i>e</i>	3	15.1671	15.1053	-0.0618	15.1952	0.0281	15.1681	0.0010
1	<i>f</i>	1	4.0830	4.1042	0.0212	4.0830	0.0000	4.0830	0.0000
1	<i>f</i>	2	15.6654	15.6706	0.0052	15.6925	0.0271	15.6654	0.0000
1	<i>e</i>	1	1.0548	1.0560	0.0012	1.0565	0.0017	1.0548	-0.0000
1	<i>e</i>	2	3.6116	3.6303	0.0187	3.6134	0.0018	3.6117	0.0001
1	<i>e</i>	3	8.4887	8.4809	-0.0078	8.5188	0.0301	8.4889	0.0002
1	<i>e</i>	4	13.6600	13.6435	-0.0165	13.6844	0.0244	13.6607	0.0007
1	<i>e</i>	5	17.9125	17.8107	-0.1018	17.9509	0.0384	17.9126	0.0001
2	<i>f</i>	1	6.2594	6.2843	0.0249	6.2637	0.0043	6.2593	-0.0001
2	<i>f</i>	2	11.6815	11.7085	0.0270	11.6819	0.0004	11.6819	0.0004
2	<i>f</i>	3	18.3421	18.3478	0.0057	18.3714	0.0293	18.3419	-0.0002
2	<i>e</i>	1	3.1496	3.1524	0.0028	3.1546	0.0050	3.1493	-0.0003
2	<i>e</i>	2	5.0081	5.0280	0.0199	5.0157	0.0076	5.0082	0.0001
2	<i>e</i>	3	11.1006	11.1021	0.0015	11.1288	0.0282	11.1005	-0.0001
2	<i>e</i>	4	11.3584	11.3714	0.0130	11.3658	0.0074	11.3589	0.0005
2	<i>e</i>	5	14.8046	14.7951	-0.0095	14.8256	0.0210	14.8052	0.0006
3	<i>f</i>	1	9.4848	9.5138	0.0290	9.4957	0.0109	9.4844	-0.0004
3	<i>f</i>	2	14.0721	14.1002	0.0281	14.0788	0.0067	14.0723	0.0002
3	<i>f</i>	3	22.1116	22.1096	-0.0020	22.1459	0.0343	22.1112	-0.0004
3	<i>f</i>	4	23.1549	23.1783*	0.0234	23.1566	0.0017	23.1562	0.0013
3	<i>e</i>	1	6.2522	6.2548	0.0026	6.2618	0.0096	6.2517	-0.0005
3	<i>e</i>	2	7.2863	7.3109	0.0246	7.3017	0.0154	7.2862	-0.0001
3	<i>e</i>	3	12.9300	12.9430	0.0130	12.9424	0.0124	12.9304	0.0004
3	<i>e</i>	4	14.8237	14.8146	-0.0091	14.8608	0.0371	14.8233	-0.0004
3	<i>e</i>	5	17.4989	17.4985	-0.0004	17.5194	0.0205	17.4991	0.0002
4	<i>f</i>	1	13.7047	13.7363	0.0316	13.7249	0.0202	13.7039	-0.0008
4	<i>f</i>	2	17.3986	17.4271	0.0285	17.4128	0.0142	17.3985	-0.0001
4	<i>e</i>	1	10.2848	10.2696	-0.0152	10.2938	0.0090	10.2839	-0.0009
4	<i>e</i>	2	10.5030	10.5484	0.0454	10.5351	0.0321	10.5027	-0.0003
4	<i>e</i>	3	15.2542	15.2602	0.0060	15.2742	0.0200	15.2545	0.0003
4	<i>e</i>	4	19.4137	19.3913*	-0.0224	19.4585	0.0448	19.4129	-0.0008
5	<i>f</i>	1	18.8277	18.8558	0.0281	18.8605	0.0328	18.8264	-0.0013
5	<i>f</i>	2	21.6474	21.6723	0.0249	21.6703	0.0229	21.6469	-0.0005
5	<i>e</i>	1	14.5237	14.5352	0.0115	14.5525	0.0288	14.5231	-0.0006
5	<i>e</i>	2	15.2729	15.2870	0.0141	15.3057	0.0328	15.2717	-0.0012
5	<i>e</i>	3	18.4274	18.4251	-0.0023	18.4550	0.0276	18.4275	0.0001
6	<i>e</i>	1	19.3971	19.4063*	0.0092	19.4418	0.0447	19.3962	-0.0009
RMSD					0.0263		0.0236		0.0006



Rysunek 2. Porównanie wartości energii oscylacyjno-rotacyjnych $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 , otrzymanych w obliczeniach w przybliżeniu sztywnego rotatora dla *para*H₂-CO, z użyciem trzech powierzchni 4D, odpowiednio $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$. Wartości energii są zaznaczone względem energii E_{6D}^0 otrzymanych z obliczeń pałnowymiarowych: $\Delta_{r_e}^0 = E_{r_e}^0 - E_{6D}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0 = E_{\langle r \rangle}^0 - E_{6D}^0$ i $\Delta_{av}^0 = E_{av}^0 - E_{6D}^0$. Uwzględniono tylko stany związane. Wartości numeryczne poziomów energetycznych są podane w Tabeli V, a "numer poziomu" na osi poziomej oznacza kolejną pozycję energii w tej tabeli. Linie służą tylko łatwiejszemu śledzeniu rysunku. Energie podane są w cm^{-1} .

VII. KOMPLEKS *orto*H₂–CO

Kompleks *orto*H₂–CO jest układem znacznie bardziej skomplikowanym spektroskopowo niż *para*H₂–CO i *orto*D₂–CO. Wynika to z faktu, że *orto*H₂–CO opisywane jest oscylacyjno-rotacyjną funkcją falową z liczbą kwantową j_1 przyjmującą wartości nieparzyste, w praktyce dominują wkłady z $j_1 = 1$. Moment pędu o takiej wartości może sprzęgać się z pozostałymi momentami pędu w rozważanym układzie na znacznie więcej sposobów niż ma to miejsce dla *para*H₂–CO, gdzie $j_1 = 0$. Stąd też, dla *orto*H₂–CO, pojawia się znacznie więcej oscylacyjno-rotacyjnych stanów związanych niż dla *para*H₂–CO. Dla kompleksu *orto*H₂–CO istnieją bogate dane doświadczalne i teoretyczne [17, 30], ale mimo bardzo dużej zgody tych wyników, nie udało się zbudować pełnego układu poziomów energetycznych dla tego kompleksu.

Podobnie jak to zrobiliśmy dla *para*H₂–CO, warto najpierw zastanowić się, jakie funkcje bazowe I_Λ (12) mogą występować w oscylacyjno-rotacyjnej funkcji falowej Ψ (1) dla *orto*H₂–CO i jakie są tego konsekwencje. Przede wszystkim, w związku z tym, że rozważamy odmianę spinową *orto* cząsteczki H₂, wartości j_1 są nieparzyste, stąd tylko funkcje bazowe I_Λ z nieparzystymi wartościami j_1 pojawią się w Ψ . Używając podobnych argumentów jak dla *para*H₂–CO można pokazać, że dominujące wkłady do Ψ dadzą I_Λ z najniższą możliwie wartością j_1 , czyli $j_1 = 1$. Stąd kompleks będzie dysocjował na cząsteczkę H₂ z $j_1 = 1$ i cząsteczkę CO z dowolną wartością j_2 . Zatem granica dysocjacji kompleksu *orto*H₂–CO będzie przesunięta w stosunku do granicy dla *para*H₂–CO o wartość $j_1(j_1 + 1)B_0^{\text{H}_2} = 2 \cdot 59.322 \text{ cm}^{-1} = 118.644 \text{ cm}^{-1}$. Tym razem, w przeciwieństwie do *para*H₂–CO, stany o parzystościach spektroskopowych e i f mają tę samą granicę dysocjacji, ale z jednym wyjątkiem. Otóż jeśli $J = 0$ i $j_1 = 1$, to $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{0+1+j_2+l}$, ale jeśli przyjąlibyśmy $j_2 = 0$, to aby wykładnik w tej potęgzie mógł być nieparzysty (dający parzystość spektroskopową f), to l musiałoby być równe 0 lub innej liczbie parzystej. Takie wartości są jednak niemożliwe zgodnie z regułami sprzęgania momentów pędów $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ i $\mathbf{l}$ do całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$. Zatem gdy $J = 0$, wartość j_2 jest równa co najmniej 1, a stąd stany o parzystości f mają granicę dysocjacji przesuniętą o wartość $j_2(j_2 + 1)B_{v_2}^{\text{CO}} = 2B_{v_2}^{\text{CO}}$, czyli 3.845 cm^{-1} (3.810 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Podkreślimy jednak jeszcze raz, że to przesunięcie dotyczy tylko bloku symetrii $J^P = 0^f$, a nie wszystkich bloków J^f , jak to miało miejsce dla *para*H₂–CO.

Wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych odpowiadających stanom związanym znajdują się w tabelach VI i VII. Energia stanu podstawowego $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (1, e, 1, 0)$ wynosi 97.9364 cm^{-1} , czyli jest dodatnia, ale pamiętajmy, że jest to 20.7076 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji, która dla *orto*H₂–CO wynosi 118.644 cm^{-1} , czyli jest to stan związany. Analogiczny podstawowy dla v_2 ma energię 97.7633 cm^{-1} . Obliczone energie, oznaczone $E_{\text{av}}^{v_2}$, podano względem odpowiednich stanów podstawowych. Porównujemy je do energii eksperymentalnych

z pracy [53]. Tutaj pojawia się jednak pewna komplikacja, gdyż w związku ze specyfiką przejść w podczerwieni w kompleksie, które zachodzą pomiędzy stanami o różnej parzystości p (nie P), poziomy energetyczne możemy wyznaczyć w dwóch blokach, dla $p = 1$ i dla $p = 0$. Stąd porównanie energii obliczonych z energiami eksperymentalnymi rozbiliśmy na dwie tabele, VI dla stanów nieparzystych ($p = -1$) i VII dla stanów parzystych ($p = +1$). W drugiej z tych tabeli, aby porównać do wartości eksperymentalnych, musieliśmy energie $E_{av}^{v_2}$ wyrazić względem najniższej energii stanu z parzystością $p = +1$, czyli $(1, f, 1, v_2)$. W pracy [53] wyznaczono 84% wszystkich stanów związanych (ich liczbę znamy z obliczeń), więc oczywiście porównanie dotyczy tylko tych stanów. Dla stanów nieparzystych, największa rozbieżność z eksperymentem wynosi 0.0576 cm^{-1} (0.0592 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), a wartości RMSE są równe 0.0144 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i 0.0164 cm^{-1} dla $v_2 = 1$. Dla stanów parzystych maksymalne rozbieżności są nieco mniejsze. 0.0308 cm^{-1} (0.0431 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), podobnie jak mniejsze są wartości RMSE, 0.0120 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i 0.0139 cm^{-1} dla $v_2 = 1$. Wartości RMSE bez rozbicia na stany parzyste i nieparzyste wynoszą 0.0154 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i 0.0130 cm^{-1} dla $v_2 = 1$. Nietrudno zauważyć, że te rozbieżności z eksperymentem są znacząco większe, od dwóch do trzech razy, niż w analogicznym porównaniu, które zrobiliśmy dla przypadku *para*H₂–CO, gdy największy błąd był równy 0.0147 cm^{-1} (0.0219 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), a RMSE wynosił odpowiednio 0.0051 cm^{-1} (0.0089 cm^{-1}). Oznacza to, że teoretyczny opis kompleksu *orto*H₂–CO jest trudniejszy niż *para*H₂–CO i efekt ten jest znany w literaturze. Tłumaczy się to specyfiką opisu samej cząsteczki H₂ w kompleksie. W przypadku *para*H₂–CO w całkowitej funkcji falowej Ψ (11) dominują wkłady I_Λ (12) z $j_1 = 0$, dla których czynnik zależny bezpośrednio od orientacji cząsteczki H₂ w kompleksie, $Y_{j_1 m_1}(\hat{\mathbf{R}}_1)$, jest funkcją sferycznie symetryczną $Y_{00}(\hat{\mathbf{R}}_1)$. Tymczasem w przypadku *orto*H₂–CO, w dominujących wkładach I_Λ z $j_1 = 1$, $Y_{j_1 m_1}(\hat{\mathbf{R}}_1)$ jest równy $Y_{1 m_1}(\hat{\mathbf{R}}_1)$, $m_1 = -1, 0, 1$, czyli ma „wygląd” orbitalu typu p , z wyraźnymi preferencjami kierunku. Stąd uważa się, że w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych dla *para*H₂–CO ewentualne niedokładności potencjału energii oddziaływania są „uśredniane” po orientacjach cząsteczki H₂, natomiast w obliczeniach dla *orto*H₂–CO potencjał jest próbkowany w sposób kierunkowy i ewentualne błędy powierzchni, szczególnie jeśli chodzi o opis anizotropii oddziaływania, mają większy wpływ na wynik dla stanów, w których próbkowane są gorzej opisane obszary potencjału. Z powyższej analizy wynika więc, że chociaż zgodność naszych wyników, uzyskanych w oparciu o nową powierzchnię V_{23} , z wynikami eksperymentalnymi jest bezprecedensowo wysoka w porównaniu z innymi wynikami literaturowymi dla kompleksów o podobnym rozmiarze, to ciągle jest jeszcze pole do poprawy potencjału energii oddziaływania i pewne badania w tym kierunku wykonane w ramach moich badań opisałam w dalszej części rozprawy.

Dla *para*H₂–CO możemy zbiór indeksów funkcji kątowych I_Λ ograniczyć dla każdego bloku syme-

trii J^P z $\{j_1 j_2 j_{12} l\}$ do $\{j_2 l\}$, co pokazaliśmy w rozdziale VI. Podobna redukcja nie jest możliwa dla *orto*H₂–CO, ponieważ dominujące wkłady do funkcji falowej mają wartości $j_1 = 1$, stąd sprzęganie się momentów pędu $\mathbf{j}_1$ i $\mathbf{j}_2$ może zachodzić na więcej sposobów niż to miało miejsce w przypadku *para*H₂–CO, gdy wartość $j_1 = 0$ determinowała $j_{12} = j_2$. Zatem, jeśli przyjmiemy, że dominujące wkłady mają $j_1 = 1$, to ciągle musimy posługiwać się zbiorem indeksów $\{j_2 j_{12} l\}$ w etykietowaniu istotnych wkładów do funkcji falowej. W naszych tabelach prezentujących poziomy energetyczne dla *orto*H₂–CO nie będziemy prezentować wartości $\{j_2 j_{12} l\}$ dla największych składowych funkcji falowej dla poszczególnych stanów, gdyż podobna informacja została już zamieszczona w pracy [17], ale musimy pamiętać, że dla niektórych stanów znaczące wkłady mają dwie lub nawet więcej funkcji kątowych. W oparciu o analizę możliwych sposobów sprzęgania $\mathbf{j}_1$ i $\mathbf{j}_2$, których jest więcej dla przypadku *orto*H₂–CO niż *para*H₂–CO, można też wytłumaczyć znacznie większą liczbę stanów związanych dla pierwszego z tych kompleksów, w porównaniu z drugim. Do problemu tego powrócimy analizując wyniki dla kompleksu *para*D₂–CO, którego dynamika przypomina tę dla *orto*H₂–CO.

W rozdziale VII zaprezentowałam wyniki testów efektywności trzech powierzchni czterowymiarowych $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$, użytych w obliczeniach 4D, w odtworzeniu wyników pełnowymiarowych dla kompleksu *para*H₂–CO. Podobne testy wykonaliśmy dla *orto*H₂–CO, a ich wyniki znajdują się w tabeli VIII. Najpierw porównajmy wyniki obliczeń dla powierzchni $\langle V \rangle$, czyli energie E_{av}^0 , z energiami E_{6D}^0 otrzymanymi z obliczeń pełnowymiarowych. Podobnie jak dla *para*H₂–CO, różnice tych energii są bardzo małe, a największa z nich wynosi 0.0039 cm⁻¹ ($v_2 = 0$) oraz 0.0024 cm⁻¹ ($v_2 = 1$), czyli odpowiednio trzy i dwa razy więcej niż dla *para*H₂–CO. Wartości RMSE wynoszą 0.0009 cm⁻¹ dla obu przypadków v_2 , co stanowi wprawdzie wzrost w porównaniu z *para*H₂–CO, ale jest on mniejszy niż dwukrotny. Określenia „mały” czy „duży” są niejednoznaczne i dobrze mieć jakiś punkt odniesienia, który wyznaczy nam kryterium, definiujące znaczenie tych terminów w konkretnym przypadku. Otóż w naszym przypadku celem jest obliczenie widm dla różnych izotopologów H₂–CO z taką precyzją, która pozwoli na interpretację widm doświadczalnych. Porównanie wcześniejszych obliczeń z doświadczeniem można znaleźć w pracach [17, 30, 53, 65] i można w nich zauważyć, że nawet jeśli RMSE dla poziomów byłby równy 0.001 cm⁻¹, to RMSE dla przejść można oszacować na 0.002 cm⁻¹, a takie niedokładności nie powinny wpływać na przydatność widma teoretycznego w interpretacji doświadczalnego. Oczywiście, mówimy tutaj tylko o niedokładnościach wprowadzanych przez stosowanie obliczeń 4D z potencjałem $\langle V \rangle$, zamiast obliczeń pełnowymiarowych. Niedokładności związane z jakością powierzchni energii oddziaływania są wielokrotnie większe, co pokazała nasza analiza tabeli VI przedstawiona powyżej.

Omawiając w rozdziale sposób konstruowania powierzchni $\langle V \rangle$ w przybliżeniu Taylora (7) stwier-

dziliśmy, że dla przypadków *para* i *orto* użyliśmy nieco innych wartości $\langle r_1 \rangle$, podanych w tabeli II. Teraz możemy nieco dokładniej przyjrzeć się temu problemowi. Nasze wcześniejsze analizy pokazały, że dominujące wkłady do oscylacyjno-rotacyjnej funkcji falowej dla *para*H₂-CO miały indeks $j_1 = 0$, natomiast dla *orto*H₂-CO $j_1 = 1$. Możemy to interpretować w ten sposób, że cząsteczka H₂ w kompleksie *orto*H₂-CO obraca się i jest w stanie kantowym $j_1 = 1$, oczywiście nieco zaburzonym przez oddziaływanie. Niemniej, możemy przyjąć, że H₂ w tym kompleksie jednocześnie drga i obraca się. Tak więc aby uwzględnić ten efekt podczas uśredniania potencjału, należy wziąć funkcję falową dla izolowanej cząsteczki będącej w stanie $v_1 = 0$ i $j_1 = 1$, co daje $\langle r_1 \rangle = 1.45092$ bohr. Podczas gdy uśrednienie po funkcji w stanie $v_1 = 0$ i $j_1 = 0$ daje wartość 1.44874 bohr. Oczywiście, różne są też w obu przypadkach wartości $\langle r_1^2 \rangle$, co prezentuje tabela II. Różnice uśrednionych wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ dla obu przypadków są niewielkie, więc powierzchnie $\langle V \rangle_{v_1=0, j_1=0}$, używana w obliczeniach dla *para*H₂-CO, i $\langle V \rangle_{v_1=0, j_1=1}$, używana w obliczeniach dla *orto*H₂-CO, są tylko nieznacznie różne. Pojawia się pytanie, jakie wyniki otrzymalibyśmy dla *orto*H₂-CO w obliczeniach z $\langle V \rangle_{v_1=0, j_1=0}$. Odpowiadają na nie wyniki z tabeli VIII, gdzie poziomy energetyczne otrzymane z takich obliczeń oznaczone są $\tilde{E}_{\text{av}}^0$. Zgodność tych energii z ich odpowiednikami z obliczeń 6D, wyrażona przez $\tilde{\Delta}_{\text{av}}^0 = \tilde{E}_{\text{av}}^0 - E_{6\text{D}}^0$, można zmierzyć wartością RMSE, która wynosi 0.0072 cm⁻¹, czyli aż 8 razy więcej niż 0.0009 cm⁻¹ uzyskana dla funkcji falowej z $v_1 = 0$ i $j_1 = 1$, lepiej odpowiadającej sytuacji fizycznej. Również maksymalny błąd wynoszący 0.0358 cm⁻¹ jest znacznie większy niż 0.0039 cm⁻¹ obserwowany dla powierzchni $\langle V \rangle_{v_1=0, j_1=1}$. Wcześniej stwierdziliśmy, że wielkość różnic $\Delta_{\text{av}}^0 = E_{\text{av}}^0 - E_{6\text{D}}^0$ jest na tyle mała, że nie wpływa znacząco na jakość otrzymanego widma teoretycznego 4D w stosunku do 6D. Większa wielkość różnic $\tilde{\Delta}_{\text{av}}^0$ pokazuje, że dokładność widm teoretycznych wygenerowanych na podstawie energii $\tilde{E}_{\text{av}}^0$ będzie nieco mniejsza. Płyne stąd wniosek, że uśrednianie potencjału powinno być w miarę możliwości dostosowane do konkretnych uwarunkowań fizycznych, bo wtedy prowadzi do optymalnej powierzchni.

W tabeli VIII zaprezentowano też wyniki obliczeń 4D dla powierzchni $V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$, energie oznaczone odpowiednio $E_{r_e}^0$ i $E_{\langle r \rangle}^0$, oraz ich porównanie z wynikami pełnowymiarowymi, czyli energiami $E_{6\text{D}}^0$. Dla energii $E_{\langle r \rangle}^0$ wielkość rozbieżności $\Delta_{\langle r \rangle}^0 = E_{\langle r \rangle}^0 - E_{6\text{D}}^0$ można zbiorczo oszacować wielkością RMSE, która wynosi 0.0266 cm⁻¹. Wartość ta jest podobna do jej odpowiednika dla *para*H₂-CO, który był równy 0.0236 cm⁻¹. Z kolei rysunek (3) pokazuje, że, poza nielicznymi wyjątkami, wartości $\Delta_{\langle r \rangle}^0$ są dodatnie, podobnie jak to było dla przypadku *para*H₂-CO. Można więc powiedzieć, że wyniki 4D uzyskane dla $V(\langle r \rangle)$ są systematycznym przybliżeniem do wyników pełnowymiarowych. Niestety, wartości błędów $\Delta_{\langle r \rangle}^0$, z których największy wynosi 0.0993 cm⁻¹, są na tyle duże, że widmo wygenerowane na podstawie obliczonych energii znacznie odbiegałoby od ścisłego (w rozumieniu obliczeń 6D). Stąd użyteczność wyników otrzymanych z $V(\langle r \rangle)$ jest ograniczona w

kontekście ewentualnych porównań z eksperymentem. Energie $E_{r_e}^0$ odbiegają od E_{6D}^0 zdecydowanie bardziej niż $E_{\langle r \rangle}^0$, co można ocenić na podstawie RMSE równego 0.1408 cm^{-1} , czyli ponad 5 razy większego niż dla energii $E_{\langle r \rangle}^0$. Co ciekawe, dla *para*H₂–CO ten stosunek był równy tylko 1.1. We wcześniejszej dyskusji stwierdziliśmy, że obliczenia oscylacyjno-rotacyjne dla kompleksu *orto*H₂–CO są bardziej wymagające niż dla *para*H₂–CO jeśli chodzi o jakość powierzchni energii oddziaływania, szczególnie jej anizotropie. Obserwowane tutaj znaczne pogorszenie dokładności $E_{r_e}^0$, gdy przechodzimy od przypadku *para* do *orto*, może świadczyć o dużych niedokładnościach w opisywaniu anizotropii przez potencjał $V(r_e)$. Oczywiście, łatwo dojść do wniosku, że widma teoretyczne generowane na bazie wyników dla $V(r_e)$ nie będą miały praktycznie żadnej wartości w kontekście interpretacji danych eksperymentalnych.

W tym miejscu możemy dokonać pewnego podsumowania wyników, które zaprezentowaliśmy w tym i poprzednim rozdziale. Po pierwsze, pokazaliśmy, że ostatnio opracowana powierzchnia pełnowymiarowa V_{23} [53] daje oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne, które dobrze zgadzają się z eksperymentalnymi. Po drugie, pokazaliśmy, że powierzchnia energii oddziaływania uśredniona po drganiach metodą Taylora, $\langle V \rangle$, użyta w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych w przybliżeniu sztywnych rotatorów (4D), daje poziomy energetyczne bardzo bliskie poziomom uzyskanym z obliczeń pełnowymiarowych (6D). Oznacza to, że powierzchnia $\langle V \rangle$ uwzględnia w sposób efektywny niesztynność cząsteczek H₂ i CO w kompleksie. Wynika stąd, że powierzchnie typu $\langle V \rangle$ możemy z pełnym zaufaniem stosować w obliczeniach dla izotopologów kompleksu H₂–CO.

Tabela VI. Porównanie obliczonych dla *orto*H₂–CO poziomów energetycznych $E_{\text{av}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$, dla stanów nieparzystych, $p = -1$, z energiami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$ [53]. W obliczeniach wykorzystano potencjał uśredniony po drganiach $\langle V \rangle$. Rozbieżności pomiędzy odpowiednimi energiami oznaczamy przez $\Delta_{\text{av,expt}}^{v_2} = E_{\text{av}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Energie teoretyczne są podane względem energii oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego $(1, e, 1, v_2)$, która wynosi 97.9364 cm^{-1} (97.7633 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Jednostką energii jest cm^{-1} .

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{av}^0	$\Delta_{\text{av,expt}}^0$	E_{expt}^1	E_{av}^1	$\Delta_{\text{av,expt}}^1$
0	f	1	5.7009	5.7043	0.0034	5.7036	5.7011	-0.0025
0	f	2	19.0004	18.9939	-0.0065	18.8724	18.9010	0.0286
0	f	3		24.4939			24.6140	
1	e	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	e	2	1.7322	1.6746	-0.0576	1.7422	1.7575	0.0153
1	e	3	1.9991	2.0258	0.0267	2.0526	1.9934	-0.0592
1	e	4	4.8568	4.8510	-0.0058	4.8408	4.8268	-0.0140
1	e	5	5.5794	5.5734	-0.0060	5.5782	5.5645	-0.0137
1	e	6	11.5687	11.5735	0.0048	11.4903	11.4891	-0.0012
1	e	7	12.3718	12.3688	-0.0030	12.2982	12.2876	-0.0106
1	e	8	14.1039	14.1154	0.0115	14.0819	14.0883	0.0064
1	e	9		15.0848		15.0168	15.0078	-0.0090
1	e	10	18.4528	18.4523	-0.0005	18.3839	18.3923	0.0084
1	e	11		20.3215			20.4428	
2	f	1	2.9497	2.9508	0.0011	2.9749	2.9723	-0.0026
2	f	2	4.2164	4.2143	-0.0021	4.2239	4.2161	-0.0078
2	f	3	5.5170	5.5137	-0.0033	5.5054	5.4962	-0.0092
2	f	4	10.5879	10.5841	-0.0038	10.5801	10.5758	-0.0043
2	f	5	11.5902	11.5884	-0.0018	11.4978	11.4881	-0.0097
2	f	6	14.2658	14.2716	0.0058	14.1899	14.1889	-0.0010
2	f	7	15.3468	15.3452	-0.0016		15.2710	
2	f	8	15.7942	15.8121	0.0179	15.7382	15.7531	0.0149
2	f	9	19.4981	19.4963	-0.0018	19.4156	19.4200	0.0044
3	e	1	3.4907	3.4957	0.0050	3.4866	3.4905	0.0039
3	e	2	4.3682	4.3472	-0.0210	4.4086	4.3853	-0.0233
3	e	3	6.8674	6.8373	-0.0301	6.9514	6.9123	-0.0391
3	e	4	7.9297	7.9386	0.0089	7.8833	7.8836	0.0003
3	e	5	9.4459	9.4441	-0.0018	9.4229	9.4110	-0.0119
3	e	6	10.8121	10.8106	-0.0015		10.8037	
3	e	7	11.9413	11.9395	-0.0018	11.8847	11.8778	-0.0069
3	e	8	14.1776	14.1731	-0.0045	14.0789	14.0689	-0.0100
3	e	9	14.9359	14.9365	0.0006	14.8595	14.8528	-0.0067
3	e	10	16.9599	16.9762	0.0163	16.9031	16.9134	0.0103
4	f	1	10.1616	10.1617	0.0001	10.1591	10.1620	0.0029
4	f	2	10.4768	10.4705	-0.0063	10.5160	10.4973	-0.0187
4	f	3	10.9566	10.9616	0.0050	10.9484	10.9464	-0.0020
4	f	4	15.0416	15.0418	0.0002	14.9682	14.9614	-0.0068
4	f	5		15.4598		15.4038	15.3975	-0.0063
4	f	6	19.2917	19.2925	0.0008	19.2705	19.2645	-0.0060
5	e	1	10.1430	10.1192	-0.0238	10.1877	10.1683	-0.0194
5	e	2	10.8711	10.8798	0.0087	10.8861	10.8830	-0.0031
5	e	3	13.1214	13.1060	-0.0154	13.1384	13.1131	-0.0253
5	e	4	16.5019	16.4999	-0.0020	16.4466	16.4364	-0.0102
5	e	5	17.9921	17.9877	-0.0044	18.0054	17.9946	-0.0108
5	e	6		19.6318			19.6410	
5	e	7	20.0810	20.0880	0.0070	20.0192	20.0189	-0.0003
6	f	1	19.7898	19.7689	-0.0209	19.8524	19.8297	-0.0227
6	f	2	20.3093	20.3154	0.0061	20.2965	20.2964	-0.0001
7	e	1	19.1340	19.1005	-0.0335	19.2391	19.2041	-0.0350
RMSE					0.0144			0.0164

Tabela VII. Porównanie obliczonych dla *orto*H₂–CO poziomów energetycznych dla stanów parzystych, $p = +1$, z energiami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$ [53]. W obliczeniach wykorzystano potencjał uśredniony po drganiach $\langle V \rangle$. Energie teoretyczne podane są względem dwóch energii odniesienia. $E_{\text{av}}^{v_2}$ określona jest względem energii oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego $(1, e, 1, v_2)$ (patrz tabela VI), która wynosi 97.9364 cm^{-1} (97.7633 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Z widma eksperymentalnego w podczerwieni nie dostajemy informacji jak energie stanów parzystych wiążą się z energiami stanów nieparzystych, a globalny stan podstawowy jest nieparzysty. Stąd do porównania z eksperymentem używamy energii $E_{\text{av},r}^{v_2}$, która jest zdefiniowana względem stanu $(1, f, 1, v_2)$, który ma najniższą energię wśród stanów parzystych wynoszącą 98.7544 cm^{-1} (98.6052 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Rozbieżności pomiędzy energiami teoretycznymi i eksperymentalnymi oznaczamy przez $\Delta_{\text{av,expt}}^{v_2} = E_{\text{av},r}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Jednostką energii jest cm^{-1} .

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{av}^0	$E_{\text{av},r}^0$	$\Delta_{\text{av,expt}}^0$	E_{expt}^1	E_{av}^1	$E_{\text{av},r}^1$	$\Delta_{\text{av,expt}}^1$
0	e	1	-0.4146	0.3818	-0.4363	-0.0217	-0.5061	0.3531	-0.4888	0.0173
0	e	2	0.3488	1.1544	0.3363	-0.0125	0.4083	1.2071	0.3652	-0.0431
0	e	3		4.3184	3.5003		3.4984	4.3247	3.4828	-0.0156
0	e	4		13.0610	12.2429			12.9820	12.1401	
0	e	5		18.8885	18.0704			18.8039	17.9620	
1	f	1	0.0000	0.8181	0.0000	0.0000	0.0000	0.8419	0.0000	0.0000
1	f	2	3.5320	4.3428	3.5247	-0.0073	3.4825	4.3179	3.4760	-0.0065
1	f	3	6.7695	7.5828	6.7647	-0.0048	6.7302	7.5708	6.7289	-0.0013
1	f	4	10.7296	11.5527	10.7346	0.0050	10.6224	11.4684	10.6265	0.0041
1	f	5	12.4507	13.2642	12.4461	-0.0046	12.3620	13.1896	12.3477	-0.0143
1	f	6	12.7442	13.5731	12.7550	0.0108	12.6890	13.5329	12.6910	0.0020
1	f	7	18.6178	19.4400	18.6219	0.0041		19.4420	18.6001	
1	f	8		20.6385	19.8204		19.7930	20.6414	19.7995	0.0065
2	e	1	0.4335	1.2517	0.4336	0.0001	0.3998	1.2476	0.4057	0.0059
2	e	2	1.9017	2.6929	1.8748	-0.0269	1.9093	2.7352	1.8933	-0.0160
2	e	3	3.3543	4.1469	3.3288	-0.0255	3.4011	4.2116	3.3697	-0.0314
2	e	4	3.8509	4.6762	3.8581	0.0072	3.7839	4.6295	3.7876	0.0037
2	e	5	5.8457	6.6580	5.8399	-0.0058	5.7942	6.6297	5.7878	-0.0064
2	e	6	6.9211	7.7313	6.9132	-0.0079	6.8846	7.7213	6.8794	-0.0052
2	e	7	11.3467	12.1602	11.3421	-0.0046	11.2179	12.0566	11.2147	-0.0032
2	e	8	12.0851	12.9000	12.0819	-0.0032	11.9790	12.8166	11.9747	-0.0043
2	e	9	13.5362	14.3629	13.5448	0.0086	13.4309	14.2836	13.4417	0.0108
2	e	10	16.2895	17.1134	16.2953	0.0058	16.2344	17.0856	16.2437	0.0093
2	e	11		17.9224	17.1043		17.0112	17.8547	17.0128	0.0016
2	e	12	18.6931	19.5207	18.7026	0.0095		19.4436	18.6017	
3	f	1	5.2771	6.0944	5.2763	-0.0008	5.2664	6.1106	5.2687	0.0023
3	f	2	6.0931	6.9060	6.0879	-0.0052	6.0761	6.9113	6.0694	-0.0067
3	f	3	6.9004	7.7148	6.8967	-0.0037	6.8645	7.7024	6.8605	-0.0040
3	f	4	11.0419	11.8758	11.0577	0.0158		11.8107	10.9688	
3	f	5		12.9708	12.1527		12.0561	12.8933	12.0514	-0.0047
3	f	6	13.7462	14.5626	13.7445	-0.0017	13.6960	14.5364	13.6945	-0.0015
3	f	7	16.6636	17.4869	16.6688	0.0052	16.5712	17.4179	16.5760	0.0048
3	f	8	17.6031	18.4279	17.6098	0.0067		18.3552	17.5133	
3	f	9	18.1914	19.0284	18.2103	0.0189		18.9541	18.1122	
4	e	1	5.8976	6.7064	5.8883	-0.0093	5.8290	6.6968	5.8549	0.0259
4	e	2	6.0155	6.8218	6.0037	-0.0118	6.0588	6.8692	6.0273	-0.0315
4	e	3	9.0323	9.8217	9.0036	-0.0287	9.0570	9.8685	9.0266	-0.0304
4	e	4	11.1984	12.0213	11.2032	0.0048	11.1155	11.9594	11.1175	0.0020
4	e	5	12.3467	13.1556	12.3375	-0.0092	12.3071	13.1405	12.2986	-0.0085
4	e	6	13.9806	14.7956	13.9775	-0.0031		14.7951	13.9532	
4	e	7	14.6812	15.4978	14.6797	-0.0015	14.5954	15.4372	14.5953	-0.0001
4	e	8	16.4405	17.2558	16.4377	-0.0028	16.3149	17.1518	16.3099	-0.0050
4	e	9	17.2422	18.0591	17.2410	-0.0012	17.1338	17.9749	17.1330	-0.0008
4	e	10	19.6146	20.4492	19.6311	0.0165	19.5509	20.4101	19.5682	0.0173
5	f	1	13.9873	14.7845	13.9664	-0.0209	13.9659	14.8088	13.9669	0.0010
5	f	2	14.1405	14.9589	14.1408	0.0003	14.1418	14.9661	14.1242	-0.0176
5	f	3	14.5351	15.3673	14.5492	0.0141	14.4935	15.3483	14.5064	0.0129
5	f	4	17.7509	18.5670	17.7489	-0.0020	17.6418	18.4841	17.6422	0.0004
5	f	5	18.5479	19.3696	18.5515	0.0036	18.4749	19.3203	18.4784	0.0035
6	e	1	13.4622	14.2495	13.4314	-0.0308	13.4992	14.3213	13.4794	-0.0198
6	e	2	15.0840	15.9099	15.0918	0.0078	15.0678	15.9163	15.0744	0.0066
6	e	3	16.1165	16.9217	16.1036	-0.0129	16.0605	16.8915	16.0496	-0.0109
RMSE						0.0120				0.0139

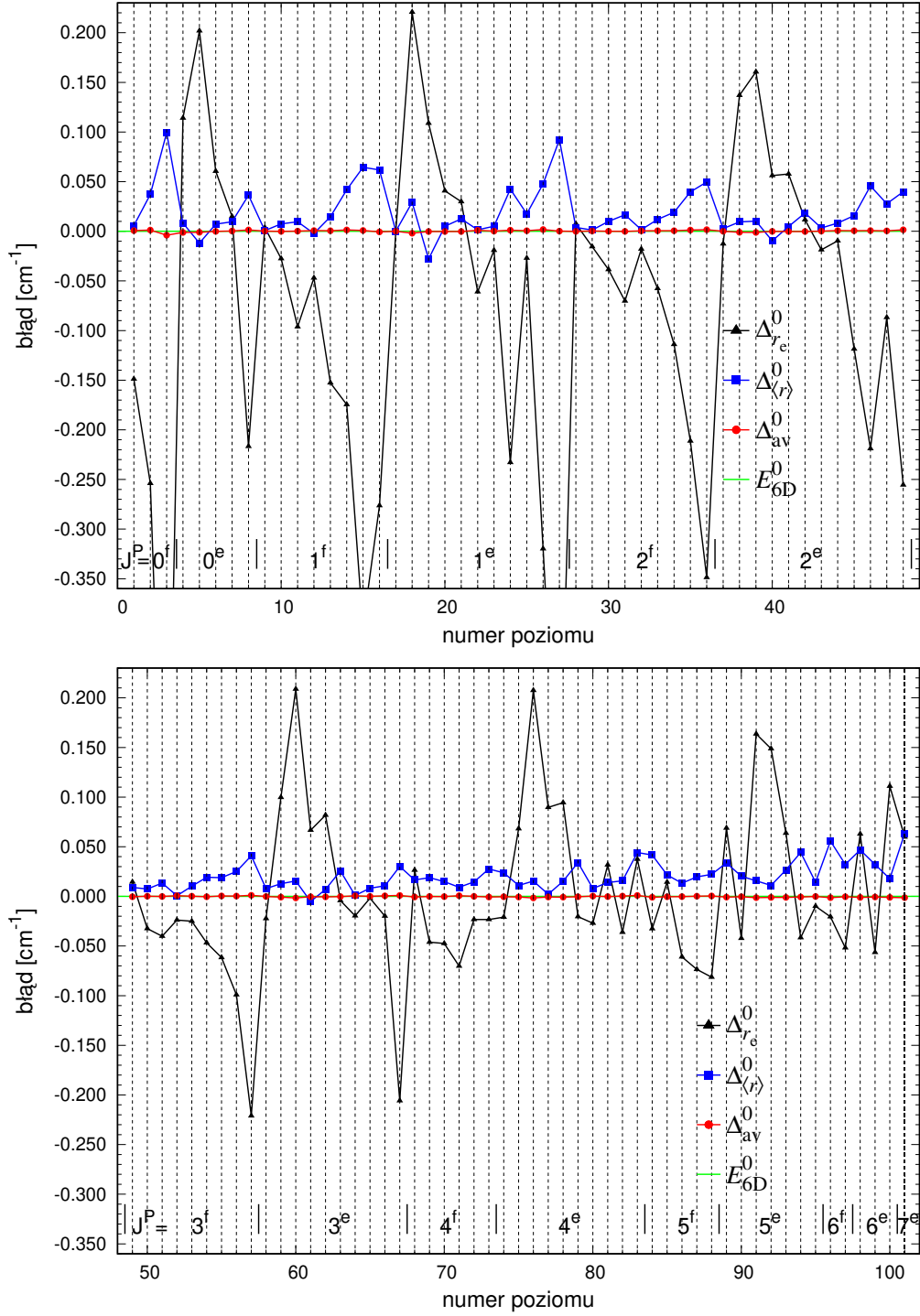
Tabela VIII. Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych dla *orto*H₂–CO otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych E_{6D}^0 z energiami $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 , otrzymanymi z obliczeń w przybliżeniu sztywnego rotatora z użyciem trzech powierzchni o zredukowanym wymiarze, odpowiednio $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$. Wartości różnic energii otrzymanych w przybliżeniu oraz energii E_{6D}^0 oznaczone są jako $\Delta_{r_e}^0 = E_{r_e}^0 - E_{6D}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0 = E_{\langle r \rangle}^0 - E_{6D}^0$ i $\Delta_{av}^0 = E_{av}^0 - E_{6D}^0$. Obliczone energie podane są względem energii stanu podstawowego $(J, P, n_{J,P}) = (1, e, 1)$ dla każdego przypadku, czyli 3359.3249 cm⁻¹ dla E_{6D}^0 i 98.6956 cm⁻¹, 97.8264 cm⁻¹ i 97.9364 cm⁻¹, odpowiednio dla $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 . Energie stanów podstawowych dla przypadku 4D są dodatnie, gdyż granica dysocjacji dla $j_1 = 1$ wynosi 118.644 cm⁻¹. W porównaniu przedstawiono tylko stany związane dla $v_2 = 0$, $n_{J,P}$ numeruje kolejne stany w każdym bloku symetrii J^P . Wartości $\Delta_{r_e}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0$ i Δ_{av}^0 są też przedstawione graficznie na Rys. 3. Jednostką energii jest cm⁻¹.

Kontynuacja tabeli znajduje się na następnej stronie.

J	P	$n_{J,P}$	E_{6D}^0	$E_{r_e}^0$	$\Delta_{r_e}^0$	$E_{\langle r \rangle}^0$	$\Delta_{\langle r \rangle}^0$	E_{av}^0	Δ_{av}^0	$\bar{E}_{av}^0$	$\bar{\Delta}_{av}^0$
0	<i>f</i>	1	5.7036	5.5548	-0.1488	5.7093	0.0057	5.7043	0.0007	5.6979	-0.0057
0	<i>f</i>	2	18.9927	18.7387	-0.2540	19.0298	0.0371	18.9939	0.0012	18.9815	-0.0112
0	<i>f</i>	3	24.4978	23.7893	-0.7085	24.5971	0.0993	24.4939	-0.0039	24.4620	-0.0358
0	<i>e</i>	1	0.3830	0.4970	0.1140	0.3913	0.0083	0.3818	-0.0012	0.3873	0.0043
0	<i>e</i>	2	1.1554	1.3573	0.2019	1.1435	-0.0119	1.1544	-0.0010	1.1630	0.0076
0	<i>e</i>	3	4.3185	4.3789	0.0604	4.3257	0.0072	4.3184	-0.0001	4.3209	0.0024
0	<i>e</i>	4	13.0607	13.0755	0.0148	13.0703	0.0096	13.0610	0.0003	13.0613	0.0006
0	<i>e</i>	5	18.8872	18.6705	-0.2167	18.9235	0.0363	18.8885	0.0013	18.8774	-0.0098
1	<i>f</i>	1	0.8180	0.8217	0.0037	0.8187	0.0007	0.8181	0.0001	0.8186	0.0006
1	<i>f</i>	2	4.3429	4.3154	-0.0275	4.3504	0.0075	4.3428	-0.0001	4.3413	-0.0016
1	<i>f</i>	3	7.5826	7.4864	-0.0962	7.5922	0.0096	7.5828	0.0002	7.5783	-0.0043
1	<i>f</i>	4	11.5520	11.5049	-0.0471	11.5498	-0.0022	11.5527	0.0007	11.5503	-0.0017
1	<i>f</i>	5	13.2636	13.1109	-0.1527	13.2782	0.0146	13.2642	0.0006	13.2610	-0.0026
1	<i>f</i>	6	13.5717	13.3971	-0.1746	13.6135	0.0418	13.5731	0.0014	13.5600	-0.0117
1	<i>f</i>	7	19.4392	19.0410	-0.3982	19.5036	0.0644	19.4400	0.0008	19.4218	-0.0174
1	<i>f</i>	8	20.6392	20.3628	-0.2764	20.7010	0.0618	20.6385	-0.0007	20.6188	-0.0204
1	<i>e</i>	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	<i>e</i>	2	1.6766	1.8973	0.2207	1.7058	0.0292	1.6746	-0.0020	1.6875	0.0109
1	<i>e</i>	3	2.0261	2.1350	0.1089	1.9981	-0.0280	2.0258	-0.0003	2.0280	0.0019
1	<i>e</i>	4	4.8512	4.8919	0.0407	4.8563	0.0051	4.8510	-0.0002	4.8525	0.0013
1	<i>e</i>	5	5.5736	5.6035	0.0299	5.5861	0.0125	5.5734	-0.0002	5.5743	0.0007
1	<i>e</i>	6	11.5725	11.5116	-0.0609	11.5740	0.0015	11.5735	0.0010	11.5705	-0.0020
1	<i>e</i>	7	12.3686	12.3494	-0.0192	12.3736	0.0050	12.3688	0.0002	12.3679	-0.0007
1	<i>e</i>	8	14.1143	13.8814	-0.2329	14.1567	0.0424	14.1154	0.0011	14.1035	-0.0108
1	<i>e</i>	9	15.0843	15.0573	-0.0270	15.1018	0.0175	15.0848	0.0005	15.0828	-0.0015
1	<i>e</i>	10	18.4506	18.1307	-0.3199	18.4984	0.0478	18.4523	0.0017	18.4368	-0.0138
1	<i>e</i>	11	20.3213	19.7214	-0.5999	20.4136	0.0923	20.3215	0.0002	20.2947	-0.0266
2	<i>f</i>	1	2.9509	2.9585	0.0076	2.9548	0.0039	2.9508	-0.0001	2.9513	0.0004
2	<i>f</i>	2	4.2140	4.1985	-0.0155	4.2152	0.0012	4.2143	0.0003	4.2139	-0.0001
2	<i>f</i>	3	5.5137	5.4752	-0.0385	5.5236	0.0099	5.5137	-0.0000	5.5117	-0.0020
2	<i>f</i>	4	10.5842	10.5139	-0.0703	10.6008	0.0166	10.5841	-0.0001	10.5807	-0.0035
2	<i>f</i>	5	11.5880	11.5701	-0.0179	11.5896	0.0016	11.5884	0.0004	11.5870	-0.0010
2	<i>f</i>	6	14.2710	14.2133	-0.0577	14.2830	0.0120	14.2716	0.0006	14.2685	-0.0025
2	<i>f</i>	7	15.3447	15.2307	-0.1140	15.3638	0.0191	15.3452	0.0005	15.3413	-0.0034
2	<i>f</i>	8	15.8109	15.5996	-0.2113	15.8506	0.0397	15.8121	0.0012	15.7993	-0.0116
2	<i>f</i>	9	19.4947	19.1460	-0.3487	19.5443	0.0496	19.4963	0.0016	19.4794	-0.0153
2	<i>e</i>	1	1.2517	1.2390	-0.0127	1.2544	0.0027	1.2517	0.0000	1.2509	-0.0008
2	<i>e</i>	2	2.6940	2.8310	0.1370	2.7034	0.0094	2.6929	-0.0011	2.7002	0.0062
2	<i>e</i>	3	4.1481	4.3087	0.1606	4.1583	0.0102	4.1469	-0.0012	4.1546	0.0065
2	<i>e</i>	4	4.6763	4.7324	0.0561	4.6666	-0.0097	4.6762	-0.0001	4.6777	0.0014
2	<i>e</i>	5	6.6583	6.7160	0.0577	6.6631	0.0048	6.6580	-0.0003	6.6601	0.0018
2	<i>e</i>	6	7.7315	7.7431	0.0116	7.7499	0.0184	7.7313	-0.0002	7.7312	-0.0003
2	<i>e</i>	7	12.1600	12.1413	-0.0187	12.1633	0.0033	12.1602	0.0002	12.1588	-0.0012
2	<i>e</i>	8	12.8994	12.8898	-0.0096	12.9076	0.0083	12.9000	0.0007	12.8993	-0.0000
2	<i>e</i>	9	14.3623	14.2437	-0.1186	14.3781	0.0158	14.3629	0.0006	14.3568	-0.0055
2	<i>e</i>	10	17.1127	16.8938	-0.2189	17.1583	0.0456	17.1134	0.0007	17.1025	-0.0102
2	<i>e</i>	11	17.9220	17.8352	-0.0868	17.9497	0.0277	17.9224	0.0004	17.9178	-0.0042
2	<i>e</i>	12	19.5192	19.2636	-0.2556	19.5590	0.0398	19.5207	0.0015	19.5079	-0.0113

Tabela VIII. *Kontynuacja.*

J	P	$n_{J,P}$	E_{6D}^0	$E_{r_e}^0$	$\Delta_{r_e}^0$	$E_{(r)}^0$	$\Delta_{(r)}^0$	E_{av}^0	Δ_{av}^0	$\tilde{E}_{av}^0$	$\tilde{\Delta}_{av}^0$
3	f	1	6.0948	6.1092	0.0145	6.1038	0.0090	6.0944	-0.0004	6.0951	0.0004
3	f	2	6.9058	6.8734	-0.0324	6.9132	0.0074	6.9060	0.0002	6.9047	-0.0011
3	f	3	7.7149	7.6747	-0.0402	7.7283	0.0134	7.7148	-0.0001	7.7126	-0.0023
3	f	4	11.8751	11.8513	-0.0238	11.8758	0.0007	11.8758	0.0007	11.8751	0.0000
3	f	5	12.9707	12.9456	-0.0251	12.9809	0.0102	12.9708	0.0001	12.9695	-0.0012
3	f	6	14.5630	14.5162	-0.0468	14.5823	0.0193	14.5626	-0.0004	14.5596	-0.0034
3	f	7	17.4865	17.4249	-0.0616	17.5053	0.0188	17.4869	0.0004	17.4837	-0.0028
3	f	8	18.4276	18.3285	-0.0991	18.4527	0.0251	18.4279	0.0003	18.4236	-0.0040
3	f	9	19.0273	18.8062	-0.2211	19.0682	0.0409	19.0284	0.0011	19.0157	-0.0116
3	e	1	3.4958	3.4734	-0.0224	3.5037	0.0079	3.4957	-0.0001	3.4944	-0.0014
3	e	2	4.3480	4.4477	0.0997	4.3608	0.0128	4.3472	-0.0008	4.3523	0.0043
3	e	3	6.8389	7.0477	0.2088	6.8544	0.0155	6.8373	-0.0016	6.8474	0.0085
3	e	4	7.9390	8.0057	0.0667	7.9339	-0.0051	7.9386	-0.0004	7.9405	0.0015
3	e	5	9.4446	9.5264	0.0818	9.4516	0.0070	9.4441	-0.0005	9.4472	0.0026
3	e	6	10.8109	10.8067	-0.0042	10.8365	0.0256	10.8106	-0.0003	10.8097	-0.0012
3	e	7	11.9389	11.9193	-0.0196	11.9398	0.0009	11.9395	0.0006	11.9390	0.0001
3	e	8	14.1731	14.1712	-0.0019	14.1813	0.0082	14.1731	-0.0000	14.1723	-0.0008
3	e	9	14.9360	14.9162	-0.0198	14.9466	0.0106	14.9365	0.0005	14.9353	-0.0007
3	e	10	16.9753	16.7695	-0.2058	17.0054	0.0301	16.9762	0.0009	16.9660	-0.0093
4	f	1	10.1623	10.1887	0.0264	10.1789	0.0166	10.1617	-0.0006	10.1627	0.0004
4	f	2	10.4706	10.4245	-0.0461	10.4895	0.0189	10.4705	-0.0001	10.4683	-0.0023
4	f	3	10.9618	10.9144	-0.0474	10.9766	0.0148	10.9616	-0.0002	10.9590	-0.0028
4	f	4	15.0411	14.9708	-0.0703	15.0503	0.0092	15.0418	0.0007	15.0383	-0.0028
4	f	5	15.4598	15.4365	-0.0233	15.4744	0.0146	15.4598	0.0000	15.4588	-0.0010
4	f	6	19.2932	19.2699	-0.0233	19.3208	0.0276	19.2925	-0.0007	19.2905	-0.0027
4	e	1	6.7068	6.6859	-0.0209	6.7306	0.0238	6.7064	-0.0004	6.7065	-0.0003
4	e	2	6.8224	6.8905	0.0682	6.8333	0.0110	6.8218	-0.0006	6.8235	0.0011
4	e	3	9.8233	10.0308	0.2075	9.8387	0.0154	9.8217	-0.0016	9.8317	0.0084
4	e	4	12.0220	12.1116	0.0896	12.0241	0.0021	12.0213	-0.0007	12.0241	0.0021
4	e	5	13.1563	13.2507	0.0944	13.1716	0.0152	13.1556	-0.0008	13.1593	0.0030
4	e	6	14.7960	14.7756	-0.0204	14.8301	0.0341	14.7956	-0.0004	14.7938	-0.0022
4	e	7	15.4975	15.4705	-0.0270	15.5055	0.0080	15.4978	0.0003	15.4966	-0.0009
4	e	8	17.2560	17.2877	0.0317	17.2700	0.0140	17.2558	-0.0002	17.2562	0.0002
4	e	9	18.0588	18.0226	-0.0362	18.0745	0.0157	18.0591	0.0003	18.0569	-0.0019
4	e	10	20.4483	20.4857	0.0374	20.4924	0.0441	20.4492	0.0009	20.4359	-0.0124
5	f	1	14.7854	14.7528	-0.0326	14.8271	0.0417	14.7845	-0.0009	14.7836	-0.0018
5	f	2	14.9593	14.9737	0.0144	14.9809	0.0216	14.9589	-0.0004	14.9580	-0.0013
5	f	3	15.3676	15.3067	-0.0609	15.3809	0.0133	15.3673	-0.0003	15.3640	-0.0036
5	f	4	18.5668	18.4933	-0.0735	18.5865	0.0197	18.5670	0.0002	18.5630	-0.0038
5	f	5	19.3692	19.2878	-0.0814	19.3913	0.0221	19.3696	0.0004	19.3658	-0.0034
5	e	1	10.1200	10.1888	0.0688	10.1537	0.0337	10.1192	-0.0008	10.1228	0.0028
5	e	2	10.8802	10.8379	-0.0423	10.9005	0.0203	10.8798	-0.0004	10.8767	-0.0035
5	e	3	13.1073	13.2709	0.1636	13.1229	0.0156	13.1060	-0.0013	13.1136	0.0063
5	e	4	16.5009	16.6497	0.1488	16.5119	0.0110	16.4999	-0.0010	16.5053	0.0044
5	e	5	17.9888	18.0524	0.0636	18.0154	0.0266	17.9877	-0.0011	17.9900	0.0012
5	e	6	19.6324	19.5908	-0.0416	19.6767	0.0443	19.6318	-0.0006	19.6289	-0.0035
5	e	7	20.0881	20.0782	-0.0099	20.1023	0.0142	20.0880	-0.0001	20.0870	-0.0011
6	f	1	19.7702	19.7497	-0.0205	19.8259	0.0557	19.7689	-0.0013	19.7680	-0.0022
6	f	2	20.3158	20.2640	-0.0518	20.3480	0.0322	20.3154	-0.0004	20.3119	-0.0039
6	e	1	14.2505	14.3134	0.0629	14.2973	0.0468	14.2495	-0.0010	14.2526	0.0021
6	e	2	15.9106	15.8542	-0.0564	15.9427	0.0321	15.9099	-0.0007	15.9059	-0.0046
6	e	3	16.9228	17.0337	0.1109	16.9406	0.0178	16.9217	-0.0010	16.9264	0.0037
7	e	1	19.1018	19.1616	0.0598	19.1652	0.0634	19.1005	-0.0013	19.1035	0.0017
RMSD					0.1408		0.0266		0.0009		0.0072



Rysunek 3. Porównanie wartości energii oscylacyjno-rotacyjnych $E_{r_e}^0$, $E_{\langle r \rangle}^0$ i E_{av}^0 , otrzymanych w obliczeniach w przybliżeniu sztywnego rotatora dla *ortho*H₂–CO, z użyciem trzech powierzchni 4D, odpowiednio $V(r_e)$, $V(\langle r \rangle)$ i $\langle V \rangle$. Wartości energii są zaznaczone względem energii E_{6D}^0 otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych: $\Delta_{r_e}^0 = E_{r_e}^0 - E_{6D}^0$, $\Delta_{\langle r \rangle}^0 = E_{\langle r \rangle}^0 - E_{6D}^0$ i $\Delta_{av}^0 = E_{av}^0 - E_{6D}^0$. Uwzględniono tylko stany związane. Wartości numeryczne poziomów energetycznych są podane w Tabeli V, a "numer poziomu" na osi poziomej oznacza kolejną pozycję energii w tej tabeli. Linie służą tylko do łatwiejszego śledzenia rysunku. Energie podane są w cm^{-1} .

VIII. KOMPLEKS *orto*D₂–CO

Kompleks *orto*D₂–CO był pierwszym z badanych przeze mnie kompleksów typu H₂–CO zawierającym deuter. Nazwa sugeruje podobieństwo do kompleksu *orto*H₂–CO, omawianego w poprzednim rozdziale. Należy jednak pamiętać, że, zgodnie z analizą zaprezentowaną w rozdziale II B, cząsteczka *orto*D₂ ma parzyste wartości momentu pędu j_1 , więc dynamika kompleksu *orto*D₂–CO będzie podobna do dynamiki *para*H₂–CO. W rozdziale VI pokazaliśmy, że istotne wkłady do funkcji falowej Ψ mają tylko te kątowne funkcje bazowe I_Λ , dla których $j_1 = 0$ lub 2. Kluczowym argumentem pozwalającym na takie stwierdzenie była duża wartość stałej rotacji dla H₂. Zgodnie z tabelą III, wartość stałej rotacji $B_0^{\text{D}_2}$ dla cząsteczki D₂ wynosi 29.9037 cm⁻¹, czyli jest prawie dwa razy mniejsza niż $B_0^{\text{H}_2}$. Jednak analiza dotycząca wartości j_1 , które należy uwzględnić przy wyborze bazy kątownej I_Λ pozostaje bez zmian. Ograniczenie wartości j_1 do 0 i 2 powoduje odrzucenie funkcji bazowych z $j_1 \geq 4$, a to oznacza odrzucenie funkcji bazowych dających przyczynki do energii równe lub większe od 598.074 cm⁻¹, gdyż $j_1(j_1 + 1)B_0^{\text{D}_2} \geq 4 \cdot 5 \cdot 29.9037 \text{ cm}^{-1} = 598.074 \text{ cm}^{-1}$. Funkcje bazowe, którym odpowiada energia aż tak różna od poszukiwanych energii własnych odpowiadających funkcji falowej Ψ dla stanów związanych lub nisko leżących rezonansów, mają zanedbywalny udział w funkcji falowej. Zatem w obliczeniach dla *orto*D₂–CO, podobnie jak dla *para*H₂–CO, zastosowaliśmy bazę I_Λ określoną przez wartości $j_1 = 0, 2$ i $j_2 = 0, 1, \dots, 10$. Podobnie też jak dla *para*H₂–CO, tylko funkcje bazowe z $j_1 = 0$ mogą mieć znaczące wkłady do Ψ i potencjalnie tylko wartości $\{j_2 l\}$ wystarczą do określania charakteru danego stanu. Wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych, które przeanalizujemy w dalszej części tego rozdziału, pokażą, czy j_1 i l będziemy mogli uznać za przybliżone liczby kwantowe dla stanów oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu *orto*D₂–CO.

Dla kompleksu *orto*D₂–CO wyznaczono doświadczalnie [59] dużą część oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych. W związku z tym, mogliśmy przetestować dokładność teoretycznych przewidywań poziomów energetycznych w oparciu o obliczenia 4D dla powierzchni $\langle V \rangle$. Powierzchnia ta, chociaż oznaczona tak samo jak ta używana w obliczeniach dla H₂–CO, jest jednak inna, ponieważ we wzorze (7) używamy wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ uśrednionych po drganiach cząsteczki D₂, a nie jak poprzednio H₂. Implikuje to zmianę wartości np. $\langle r_1 \rangle$ z 1.44874 cm⁻¹ dla H₂ na 1.43456 cm⁻¹ dla D₂ (tabela II). Jaki ma to wpływ na dokładność obliczanego widma, przedyskutujemy w dalszej części tego rozdziału. Zanim zaprezentujemy obecne wyniki teoretyczne warto wspomnieć, że dotychczasowe badania teoretyczne stanów związanych dla *orto*D₂–CO miały dosyć ograniczony zakres. Pierwsze obliczenia opublikowa-

ne w pracy [48] oparte były o mało dokładną, jak na obecne standardy, powierzchnię energii oddziaływania. Co ciekawe, wyprzedziły one o dwa lata dokładne wyniki eksperymentalne [59], z których teraz korzystamy. Tamte wyniki teoretyczne dość znacznie odbiegają jednak od teoretycznych. Kolejne obliczenia, tym razem znacznie dokładniejsze, zaprezentowane w pracy [66], oparte były na danych przygotowanych podczas tworzenia powierzchni V_{12} [17], ale uśrednienie wykonane było po drganiach cząsteczki D_2 , a nie H_2 . Zatem stosowana tam powierzchnia była odpowiednikiem $\langle V \rangle$, którą użyliśmy w naszych obecnych obliczeniach, ale została uzyskana z danych otrzymanych na nieco niższym poziomie obliczeń energii oddziaływania. Niemniej, wyniki z pracy [66] były ograniczone, ponieważ tamte testy dla stanów związanych służyły jedynie walidacji powierzchni, a głównym tematem pracy były obliczenia rozproszeniowe, będące w sferze zainteresowań astrofizyków.

Obecne wyniki stanowią pierwszy, wyczerpujący opis teoretyczny widm dla *orto* D_2 -CO. Otrzymane energie, oznaczone $E_{av}^{v_2}$, podane są w tabeli IX względem energii stanów $(J, P, n_{J,P}, v_i) = (0, e, 1, v_i)$, $v_1 = 0, 1$, wynoszących -25.5279 cm^{-1} ($v_1 = 0$) i -25.7212 cm^{-1} ($v_1 = 1$). To co się rzuca w oczy, to znacznie niższa energia stanu podstawowego w porównaniu z kompleksem *para* H_2 -CO. Dla $v_1 = 0$ mamy energię -25.5279 cm^{-1} , a jej odpowiednik dla *para* H_2 -CO był równy -19.4317 cm^{-1} . Jest to efekt, który można dość prosto wytłumaczyć jakościowo, gdyż podobny obserwujemy dla kwantowego oscylatora harmonicznego. Zwiększenie oscylującej masy powoduje obniżenie się poziomu podstawowego dla oscylatora. Podobnie jest w naszym przypadku, gdyż zwiększamy masę zredukowaną kompleksu w stosunku do H_2 -CO. Nietrudno zauważyć również, że liczba poziomów energetycznych wzrosła w porównaniu z *para* H_2 -CO. Mamy 88 stanów związanych w porównaniu z 39 dla *para* H_2 -CO. Ten fakt możemy również jakościowo wytłumaczyć w oparciu o intuicję nabyte dla oscylatora harmonicznego, ponieważ gdy zmieniamy jego masę zmniejszają się odległości pomiędzy poziomami. Nasz potencjał energii oddziaływania jest inny od oscylatora harmonicznego i ma skończoną głębokość, więc zagęszczenie stanów prowadzi do zwiększenia ich liczby w studni potencjału.

Aby wyniki dla *orto* D_2 -CO były możliwie kompletne, podajemy też energie rezonansów, które znaleźliśmy do pułapu 10 cm^{-1} powyżej granicy dysocjacji. Proces ich poszukiwania został opisany w rozdziale IV B. Wartości energii tych rezonansów zostały obliczone przez koleżkę z grupy badawczej [54] metodami rozproszeniowymi, natomiast wstępne pozycje rezonansów i odpowiadające im funkcje falowe obliczyłam metodą stabilizacji. Kwestia liczby znalezionych rezonansów jest dość nieprecyzyjna, ponieważ niektóre z nich są bardzo szero-

kie i nie wiadomo, czy mają znaczenie dla powstających widm. W tabeli IX zamieściliśmy tylko te rezonanse, które udało się też zlokalizować metodą stabilizacji. Okazało się, że szerokość większości z tych rezonansów, wyznaczona z obliczeń rozproszeniowych, nie przekracza 0.08 cm^{-1} . Z porównania widm teoretycznych i doświadczalnych dla *orto*H₂-CO [53] wiemy, że przejścia z lub do takich stanów charakteryzują się bardzo szerokimi liniami widmowymi. Są też takie rezonanse, których szerokość jest bardzo mała i związane z nimi linie widmowe nie różnią się od takich, które powstają na skutek przejścia pomiędzy dwoma stanami związanymi. Najwęższym rezonansem, dla którego udało się wyznaczyć szerokość jest stan $(9, f, 1, 0)$ o energii 29.8146 cm^{-1} , który ma szerokość $0.325 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$. Odpowiadający mu stan dla $v_2 = 1$, $(9, f, 1, 1)$, jest prawdopodobnie jeszcze węższy, ale nie udało się wyznaczyć jego szerokości.

Energie eksperymentalne $E_{\text{expt}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$, dla *orto*D₂-CO, zamieszczone w tabeli IX, zaczerpnięte zostały z pracy [59]. Jest jednak jeden wyjątek. Energia stanu $(0, e, 3, 0)$ wynosiła w tej pracy 14.0388 cm^{-1} . Robiąc porównanie energii teoretycznych z eksperymentalnymi zauważyliśmy, że rozbieżność energii dla tego stanu była zdecydowanie wyższa niż dla pozostałych i wynosiła -0.0377 cm^{-1} . Jednocześnie autor pracy [59] wskazywał, że poziom ten jest wyznaczony z niższą pewnością. Skontaktowaliśmy się z A. R. W. McKellarem, który skorygował energię doświadczalną stanu $(0, e, 3, 0)$ na 14.0077 cm^{-1} , czyli różną o 0.0066 cm^{-1} od naszych teoretycznych przewidywań. Tę poprawioną energię eksperymentalną używamy zamieściliśmy w tabeli i używamy jej do porównań. Największe różnice energii teoretycznych i eksperymentalnych, oznaczone jako $\Delta E_{\text{t-e}}^{v_2} = E_{\text{av}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$, wynoszą -0.0111 cm^{-1} dla stanu $(2, e, 4, 0)$ i -0.0127 cm^{-1} dla stanu $(2, e, 4, 1)$. Wartości te są nieco mniejsze niż maksymalne rozbieżność występujące dla *para*H₂-CO (odpowiednio -0.0147 cm^{-1} i -0.0219 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i 1). Z kolei wartość RMSE dla *orto*D₂-CO wynosi 0.0060 (0.0066) cm^{-1} dla przypadku $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), a dla *para*H₂-CO odpowiednie wartości były równe 0.0051 (0.0089) cm^{-1} dla przypadku $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Możemy więc stwierdzić, że dokładność energii oscylacyjno-rotacyjnych obliczonych dla *orto*D₂-CO jest, w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi, jest co najmniej taka, jak dla przypadku *para*H₂-CO. Jest to bardzo ważna informacja, która wskazuje na to, że efektywny opis niesztetywności monomerów, polegający na użyciu w obliczeniach 4D powierzchni uśrednionej po draganiach monomerów $\langle V \rangle$, jest równie skuteczny dla różnych izotopologów H₂. Spostrzeżenie to pozwoli nam szacować dokładność wyników teoretycznych dla przypadków, dla których nie znamy wyników eksperymentalnych, jak rozpatrywane w następnych rozdziałach *para*D₂-CO i HD-CO.

W związku z tym, że poprzednie wyniki literaturowe dla *orto*D₂–CO były raczej ograniczone [66], w tabeli IX podajemy też wartości parametrów $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, zdefiniowanych wzorem (13), które dostarczają informacji o strukturze oscylacyjno-rotacyjnej funkcji falowej, gdyż określają ilościowy udział kątowych funkcji falowych I_Λ w funkcji falowej Ψ . Dla *orto*D₂–CO pozostaje w mocy dyskusja prowadzona w rozdziale VI i na początku niniejszego, która pokazuje, że wartości parametrów $\{j_2 l\}$ wystarczają do scharakteryzowania najważniejszych składowych Ψ , stąd wartości j_2 i l pojawiają się w tabeli VI. Maksymalna możliwa wartość parametru $\lambda^{v_2}(\Lambda)$ wynosi 1 i gdyby się pojawiła, to oznaczałaby to, że całą część kątową funkcji Ψ jest równa jednej funkcji kątowej I_Λ . Dla rozważanego kompleksu największa wartość $\lambda^{v_2}(\Lambda)$ wynosi 0.97, a w wielu przypadkach przekracza 0.90. Trudno jest powiedzieć jak wybrać próg dla wartości $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, po którego przekroczeniu można byłoby powiedzieć, że odpowiednia funkcja I_Λ jest dominującą w Ψ . Na pewno nie wystarczy fakt, że jest największa, bo np. stanu $(1, e, 6, 0)$ ma trzy wkłady o porównywalnych wartościach $\{j_2 l\}$, w tym dla $\{j_2 l\} = \{0, 1\}$ wartość parametru $\lambda^0(\Lambda)$ wynosi 0.36, a dla $\{1, 0\}$ jest równa 0.34. Stąd stan też ma złożony charakter kątowy, szczególnie jeśli dodamy jeszcze funkcję bazową o indeksach $\{3, 2\}$, dla której $\lambda^0(\Lambda) = 0.22$. Można więc przyjąć arbitralny próg na wartość $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, np. 0.80, po przekroczeniu którego możemy mówić o zdominowaniu Ψ przez jakąś funkcję I_Λ . Można też wtedy uznać odpowiadające tej funkcji wartości j_2 i l za przybliżone liczby kwantowe. Jednak sens wprowadzania takich liczb kwantowych jest ograniczony, ponieważ nie da się ich wartości określić dla każdego stanu, z powodu dyskutowanego powyżej na przykładzie stanu $(1, e, 6, 0)$ istotnego udziału dwóch lub kilku funkcji kątowych w funkcji falowej Ψ . Niemniej znajomość wartości $\{j_2 l\}$ dla dominującego wkładu, jeśli taki jest, pomaga zrozumieć charakter danego stanu. Weźmy na przykład sekwencję trzech stanów $(J, P, n_{J,P}, v_i)$: $(0, e, 1, 0)$, $(1, e, 1, 0)$ i $(2, e, 1, 0)$, dla których wartości $\{j_2 l\}$ są odpowiednio równe $\{0, 0\}$, $\{0, 1\}$ i $\{0, 2\}$. Na podstawie analizy parametrów (przybliżonych liczb kwantowych) j_2 i l , oraz liczby kwantowej J , możemy powiedzieć, że cząsteczka CO w kompleksie jest w przybliżeniu w rotacyjnym podstawowym stanie kwantowym, natomiast cały kompleks jest „rozkrećany” do coraz wyższych stanów kwantowych l , co skutkuje też odpowiednim zwiększeniem wartości J . Oczywiście H₂ też jest w przybliżeniu w swoim podstawowym stanie rotacyjnym, jak to ma miejsce dla wszystkich stanów związanych dla *orto*D₂–CO.

Analizując tabelę IX napotykaemy na jeszcze jeden dotąd niedyskutowany problem. Przybliżmy go na przykładzie dwóch stanów: $(0, e, 1, 0)$ i $(0, e, 4, 0)$. Oba mają dominującą skła-

dową kątową określoną przez te same wartości $\{j_2 l\}$ wynoszące $\{00\}$, dla których wartości $\lambda^0(\Lambda)$ są równe odpowiednio 0.92 i 0.81, czyli w myśl przyjętego przez nas kryterium w obu rozważanych stanach mamy ten sam dominujący wkład kątowy. Gdybyśmy używali $\{j_2 l\}$ jako liczb kwantowych, to te liczby kwantowe byłyby równe, co w zestawieniu z faktem, że ściśle liczby kwantowe (J, P) są dla obu stanów równe i wynoszą $(0, e)$ oznaczałoby, że mamy dwa stany o takim samym zestawie liczb kwantowych. Sugeruje to, że funkcje falowe tych dwóch stanów nie są ortogonalne, a różne rozwiązania równania Schrödingera powinny być ortogonalne. Pokazuje to, że w naszej dotychczasowej dyskusji jest pewna luka. Rzeczywiście, analizując strukturę funkcji kątowej Ψ (11) zajmowaliśmy się wyłącznie częścią kątową I_Λ , a milczeliśmy na temat części radialnej $f_\Lambda(R)$. W rozważanym przypadku dwóch stanów z podobnymi częściami kątowymi, to część radialne funkcji falowej określona przez $f_\Lambda(R)$ decyduje o ortogonalności funkcji falowych. Odwołując się do analogii z kwantowym oscylatorem harmonicznym możemy powiedzieć, że stan $(0, e, 1, 0)$ odpowiada kompleksowi z radialnym drganiem w stanie podstawowym, natomiast stan $(0, e, 4, 0)$ odpowiada kompleksowi wzbudzonemu radialnie. Taki efekt nazywamy rozciąganiem van der Waalsa kompleksu (van der Waals stretch). Funkcja $f_\Lambda(R)$ odpowiadająca stanowi podstawowemu nie posiada węzłów, natomiast odpowiadająca stanom wzbudzonym węzły posiada. Aby rozróżniać stany takie jak $(0, e, 1, 0)$ i $(0, e, 4, 0)$, można wprowadzić przybliżoną liczbę kwantową v_{vdW} , której wartość wynosi dla tych stanów odpowiednio 0 i 1. W tabeli IX znajdziemy oczywiście więcej przypadków stanów, które można uznać, że są w różnych stanach rozciągania van der Waalsa, np. para stanów $(3, e, 1, 0)$ i $(3, e, 9, 0)$. Wartości parametru v_{vdW} wpisane są tylko wtedy, gdy w danym bloku symetrii J^P mamy parę stanów, a nie wpisujemy wartości gdy dany stan nie ma odpowiednika wzbudzonego w modzie rozciągającym. Zazwyczaj stan wzbudzony ma mniej klarowną strukturę kątową, więc przypisując niektórym stanom wartość $v_{\text{vdW}} = 1$ musimy obniżyć przyjęty wcześniej próg na wartości $\lambda^0(\Lambda)$. Podział opisu ruchów kompleksu na część radialną i kątową, wyrażającą się przez rozkładanie skomplikowanego ruchu na drgania i obroty, jest mocno nieprecyzyjny, ale dla wielu stanów pozwala jakościowo zinterpretować ich ruch.

Dysponując energiami $E_{\text{av}}^{v_2}$ z tabeli IX, możemy obliczyć energie przejść $(J', P', n'_{J', P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J, P}, 0)$. Aby wygenerować widma, które można porównać z doświadczeniem, należy jeszcze stwierdzić, które przejścia są możliwe i z jaką intensywnością. Ten etap wykonałam zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 14. Kształt linii widmowych modelowany był krzywą Lorentza, tak jak w pracach [17, 30]. W efekcie powstał czerwony profil zaprezento-

wany w dolnej części każdego panelu rysunku (4). Dokładne pozycje przejść teoretycznych zaznaczone są pionowymi odcinkami o długościach proporcjonalnych do obliczonych intensywności. W górnej części każdego panelu mamy granatowy profil widma doświadczalnego [67]. Nie obejmuje ono niestety całego prezentowanego zakresu energii $[-12, 12] \text{ cm}^{-1}$, gdyż podstawową stosowaną techniką pomiarową nie udało się zarejestrować przejść w kompleksie bardzo bliskich energiom przejść ratacyjnych w izolowanym CO. Jednak część z tego obszaru udało się zbadać za pomocą innej techniki [59], stąd w obszarze bez profilu widma są zaznaczone pewne zmierzone przejścia. Porównując profile, teoretyczny i doświadczalny, widzimy ich wysoką zgodność. Co ważne, występuje też bardzo duża zgodność intensywności. Podobną zgodność intensywności obliczonych i zmierzonych obserwowano wcześniej dla kompleksów $\text{H}_2\text{--CO}$ [17, 30, 53]. Stąd możemy z dużym zaufaniem podchodzić do intensywności obliczonych w następnych rozdziałach dla $\text{paraD}_2\text{--CO}$ i HD--CO , dla których, z powodu danych doświadczalnych, nasze obliczenia stanowią będą jedyną informację w literaturze.

W górnej części paneli na rysunku (4), pojawiają się też czerwone odcinki. Tym razem ich długość nie ma znaczenia, mają wskazywać tylko przejścia, których energie zostały podane w [59], ale nie zostały zinterpretowane. Łatwo zauważyć, że część z tych przejść posiada swoje odpowiedniki w widmie teoretycznym, więc może być zinterpretowana. Tak też się stało i posłużyły one do wyznaczenia eksperymentalnych energii poziomów energetycznych, których brakowało w tabeli IX. Zadanie to wykonane było przez kolegę z grupy badawczej i nie wchodzi w zakres tej rozprawy. Dysponując danymi teoretycznymi o przejściach, które można zaobserwować w temperaturze, w której przeprowadzono eksperyment, oraz poziomami eksperymentalnymi z [59], możemy wygenerować pełen zestaw przejść, zarówno tych opisanych w [59], jak też innych, których z różnych powodów nie udało się opisać w pracy doświadczalnej. Ta ostatnia grupa przejść zaznaczona jest w górnych częściach paneli zielonymi odcinkami, których długość jest wzięta z naszych obliczeń. Mamy szereg takich linii. Na przykład, dla energii -10.82 cm^{-1} jest słabe przejście, które w eksperymencie zbyt słabo wyróżniało się z tła, aby mogło być wykorzystane w procesie otrzymywania eksperymentalnych poziomów energetycznych. Z kolei przejście o energii -7.73 cm^{-1} nie mogło być zarejestrowane, gdyż leży w obszarze przesłoniętym przez linię monomerową. Innym ciekawym przypadkiem występuje dla energii -4.43 cm^{-1} . Jest tam silna linia eksperymentalna, której zostało w pracy [59] przypisane jedno przejście. Tymczasem z naszych obliczeń widać, że na tę linię składają się dwa przejścia, w tym jedno, które nie pojawiło się w [59], a teraz oznaczone jest zielonym odcinkiem. Linie doświadczalne, które możemy zinterpretować uzy-

wając naszych „zielonych” wskaźników, nie dostarczają nowej informacji, czyli takiej, która pozwoliłaby wyznaczyć nowe poziomy energetyczne, ponieważ powstały one ze znanych już energii poziomów. Stanowią one jednak bardzo dobre potwierdzenie poprawności wcześniejszych przyporządkowań i konsystencji uzyskanych w pracy [59] poziomów energetycznych. W dolnej części każdego panelu strzałkami połączono pozycję przejść wyznaczonych z obliczeń z ich odpowiednikami w widmie eksperymentalnym. Gdyby strzałki były pionowe, to zgodność teorii z eksperymentem byłaby idealna, ale najczęściej są pochylone. Niemniej zgodność jest dość dobra, co świadczy o wysokiej wiarygodności obliczeń, w tym powierzchni energii oddziaływania.

Dane doświadczalne i ich analiza opublikowane w pracy [59] nie jest jedyną dla kompleksu *orto*D₂–CO, która dostarczyła precyzyjnych danych spektroskopowych. W pracach [68, 69] przedstawiono wyniki pomiaru linii widmowych w zakresie mikrofalowym, na podstawie których wydedukowano wzajemne położenia kilku linii widmowych. Tym razem przejścia w kompleksie były rejestrowane bezpośrednio, a nie jako efekt towarzyszący przejściu w cząsteczce CO. Stąd też inny zakres energii: milimetrowy, a nie w podczerwieni. Ponadto takie przejścia angażują tylko poziomy w kompleksie z $v_2 = 0$. Warto zaznaczyć, że zastosowana technika eksperymentalna pozwoliła wyznaczyć energię przejść z dokładnością około $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, ale jednocześnie nie dostarczyła informacji o intensywnościach przejść. Jako test dokładności naszych procedur obliczeliśmy energie dla tych przejść, które zarejestrowano w pracy [69]. Wyniki i porównanie z danymi eksperymentalnymi znajdują się w tabeli X. Ponieważ w tej pracy do oznaczania stanów stosowano J i przybliżone liczby kwantowe j_2 i l , czyli zbiorczo (J, j_2, l) , użyliśmy ich również w tabeli, ale dodaliśmy też wartości $n_{J,P}$, aby łatwiej zidentyfikować odpowiednie stany w tabeli IX. Jeśli przejścia oznaczymy symbolicznie $(J', j'_2, l') \leftarrow (J, j_2, l)$, to w pracy [69] zarejestrowano przejścia z dwóch serii: $(J+1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$ i $(J, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$. Dla pierwszej z tych serii różnice energii przejść teoretycznych i eksperymentalnych zmieniają się w zakresie od 0.0089 cm^{-1} do 0.0112 cm^{-1} , więc w sposób dość konsystentny. Takie systematyczne przesunięcie jest można łatwo wytłumaczyć. W każdym z przejść z serii $(J+1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$ zmienia się wartość j_2 z 0 na 1, czyli cząsteczka CO zostaje rotacyjnie wzbudzona, natomiast wartość l , tutaj równa J dla stanu początkowego, nie zmienia się. Stąd charakter każdego z tych przejść jest podobny, tylko odbywa się dla coraz wyższych wartości l , czyli dla coraz bardziej „rozkręconego” kompleksu. Zatem stany wyjściowe w każdym przejściu mają podobny charakter, podobnie jak stany końcowe. Stąd podczas obliczeń, np. stanów początkowych, próbkowane

są podobne obszary powierzchni energii oddziaływania, więc jeśli jest ona nieco niedokładna, to w podobny sposób wpływa to na obliczone energie oscylacyjno-rotacyjne i posiadają one podobny błąd. Podobnie, energie stanów końcowych z tej serii obarczone są zbliżonymi błędami. Zatem obliczone energie kolejnych przejść z serii też będą się charakteryzowały podobnymi niedokładnościami. Dla przejść należących do drugiej serii, $(J, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$, energie teoretyczne i doświadczalne znowu różnią się w podobny sposób, zmieniający się w granicach od 0.0096 cm^{-1} do 0.0102 cm^{-1} , czyli rozrzut różnic jest nawet mniejszy niż zaobserwowany dla wcześniej dyskutowanej serii. Taką konsystentną relację pomiędzy energiami przejść teoretycznych i doświadczalnych możemy wytłumaczyć podobnie, jak dla poprzedniego przypadku. Warto zauważyć, że w dyskutowanych przejściach obu serii próbkowana jest tylko niewielka część wszystkich stanów oscylacyjno-rotacyjnych dla *ortho*D₂–CO. Wynika to z niewielkiego zakresu energii, w którym wykonano pomiary, jak też z niskiej temperatury, a co za tym idzie niewielkiej liczby stanów wyjściowych, dla których populacja jest wystarczająco duża, aby można było zaobserwować wzbudzenia z nich. Z wcześniej dyskutowanych pomiarów w podczerwieni, przeprowadzonych w wyższej temperaturze, otrzymano informację o praktycznie wszystkich stanach związanych.

Nasze obliczenia mogą dostarczyć informacji o intensywnościach rozpatrywanych przejść, których brak w pracy doświadczalnej. Niestety, autorzy nie podali temperatury, dla której przeprowadzono pomiary. Ponieważ w podobnych pomiarach dla *ortho*H₂–CO [30] ta sama grupa eksperymentalna oszacowała temperaturę na 2 K, więc również dla obecnego przykładu *ortho*D₂–CO obliczyliśmy intensywności dla tej temperatury. Wartości intensywności, podane względem najbardziej intensywnego przejścia, podane są w tabeli X. Widzimy, że intensywności systematycznie i szybko zmniejszają się wraz ze wzrostem J . Przejścia z każdej serii z najwyższą wartością J są bardzo słabe, na poziomie 0.005. Można stąd zrozumieć, dlaczego w eksperymencie nie zaobserwowano przejść dla kolejnych wartości J , pomimo, że w tabeli IX są dane, aby obliczyć ich energie. Po prostu ich intensywność była zbyt mała.

W obliczeniach dla *ortho*D₂–CO stosowaliśmy powierzchnię $\langle V \rangle$ specjalnie przygotowaną dla takiego podstawienia izotopowego, tzn. uśrednienie we wzorze (7) wykonane było po drganiach cząsteczki D₂. Pojawia się pytanie, czy takie postępowanie ma jakiś wymierny wpływ na wyniki obliczeń. W związku z tym przeprowadziliśmy testy, w których użyliśmy powierzchni uśrednionej po drganiach H₂, czyli takiej jak w rozdziale VI poświęconym kompleksowi *para*H₂–CO. Na potrzeby tego rozdziału nazwijmy tę powierzchnię $\langle V \rangle_{\text{H}_2}$. W testowych obliczeniach dla przypadku $v_2 = 0$ użyliśmy $\langle V \rangle_{\text{H}_2}$, ale parametry takie jak masa zredukowana

czy stałe rotacji były takie same, jak w standardowych obliczeniach dla *orto*D₂-CO, których wyniki znajdziemy w tabeli IX. Obliczyliśmy energie oscylacyjno-rotacyjne dla stanów związanych i wyraziliśmy względem najniższej energii, która wynosi -25.6984 cm^{-1} dla stanu $(J, P, n_{J,P}, 0) = (0, e, 1, 0)$. Tak przygotowane energie, $E_{\text{avH}_2}^0$, porównaliśmy z wynikami eksperymentalnymi E_{expt}^0 . Różnice tych energii, $\Delta_{\text{avH}_2}^0 = E_{\text{avH}_2}^0 - E_{\text{expt}}^0$, zaprezentowano na rysunku (5). Są tam też zaznaczone różnice $\Delta_{\text{av}}^0 = E_{\text{av}}^0 - E_{\text{expt}}^0$, gdzie E_{av}^0 to energie obliczone z potencjałem $\langle V \rangle$ uśrednionym po drganiach D₂, zaprezentowane w tabeli IX. Wartości różnic $\Delta_{\text{avH}_2}^0$ w wielu przypadkach przekraczają 0.02 cm^{-1} , a największa z nich, dla stanu $(9, e, 1, 0)$, jest równa 0.042 cm^{-1} . Są to wartości zdecydowanie większe niż dla Δ_{av}^0 , gdzie największa jest równa 0.011 cm^{-1} , a większość jest mniejsza niż 0.01 cm^{-1} . Te różnice znajdują odbicie w wartościach RMSE, które wynoszą 0.006 cm^{-1} dla wyników obliczeń z $\langle V \rangle$ oraz 0.017 cm^{-1} dla wyników z $\langle V \rangle_{\text{H}_2}$. Co więcej, większość wartości $\Delta_{\text{avH}_2}^0$ jest ujemna, czyli odległości energii $E_{\text{avH}_2}^0$ od poziomu podstawowego są mniejsze niż dla odpowiednich energii E_{expt}^0 . Jednocześnie wartości Δ_{av}^0 oscylują wokół zera z niewielką amplitudą, co sugeruje, że powierzchnia $\langle V \rangle$ jest blisko oryginalnej. Blisko trzykrotnie większy RMSE dla $E_{\text{avH}_2}^0$ niż dla E_{av}^0 i czterokrotnie większy błąd maksymalny pokazuje, że widma wygenerowane z $E_{\text{avH}_2}^0$ miałyby istotnie mniejszą przydatność w ewentualnej analizie danych doświadczalnych. Konkludując nasz test przydatności powierzchni $\langle V \rangle_{\text{H}_2}$ i $\langle V \rangle$, można stwierdzić, że uśrednienie potencjału energii oddziaływania po drganiach cząsteczek o takim samym składzie izotopowym, jak w późniejszych zastosowaniach, znacząco wpływa na dokładność przewidywanych widm. Taką procedurę można nazwać tworzeniem potencjału dedykowanego konkretnemu izotopologowi rozważanego kompleksu.

Tabela IX. Porównanie wartości energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto*D₂-CO otrzymanych z eksperymentu [59] $E_{\text{expt}}^{v_2}$ oraz obliczonych, $E_{\text{av}}^{v_2}$, dla powierzchni 4D uśrednionej po drganiach cząsteczek D₂ i CO. Wyniki podano dla dwóch stanów oscylacyjnych CO, $v_2 = 0$ i 1, podczas gdy D₂ jest w podstawowym stanie oscylacyjnym. Wartości $E_{\text{av}}^{v_2}$ podane są względem energii stanów podstawowych, -25.5279 cm^{-1} i -25.7212 cm^{-1} , odpowiednio dla $v=0$ and 1. Różnice energii obliczonych i eksperymentalnych oznaczone są przez $\Delta E_{\text{t-e}}^{v_2} = E_{\text{av}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Wartość całkowitego momentu pędu J oraz parzystość $P = e$ lub f są jedynymi ścisłymi liczbami kwantowymi dla tego układu. Liczby $n_{J,P}$ numerują kolejne poziomy energetyczne w ramach każdego bloku stanów J^P , Wartości j_2 i l są użyte do oznaczania składowych kątowych oscylacyjno-rotacyjnych funkcji falowych. Wartości współczynników $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, zdefiniowanych w równaniu (13), podano gdy są nie mniejsze niż 0.1, czyli dla największych składowych kątowych funkcji falowej. Przybliżona liczba kwantowa opisująca rozciąganie van der Waalsa kompleksu, v_{vdW} , jest podana tam, gdzie w danym bloku J^P możemy zidentyfikować dwa stany, które można zakwalifikować jako różniące się głównie wzbudzeniem w części radialnej funkcji falowej. Stany rezonansowe oznaczone są gwiazdkami. Granica dysocjacji kompleksu dla stanów o parzystości $P = f$ jest podniesiona względem granicy dla stanów $P = e$ o 3.845 cm^{-1} dla stanów z $v_2 = 0$ i o 3.810 cm^{-1} dla stanów z $v_2 = 1$. Jednostką energii jest cm^{-1} .

Kontynuacja tej tabeli na następnych stronach.

$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	E_{expt}^0	E_{av}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	$\lambda^1(\Lambda)$	E_{expt}^1	E_{av}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$
$J^P = 0^e$											
1	0	0	0	0.92	0.0000	0.0000		0.92	0.0000	0.0000	
2	1	1		0.90	6.9781	6.9808	0.0027	0.89	6.9518	6.9549	0.0031
3	0	0		0.21	14.0077	14.0011	-0.0066	0.21	13.9696	13.9587	-0.0109
	2	2		0.71				0.70			
4	0	0	1	0.81		23.0679		0.80		23.1941	
	2	2		0.10				0.10			
5	0	0		0.15		24.8448		0.14		24.8039	
	1	1		0.45				0.43			
	2	2		0.36				0.40			
6*	0	0		0.32		28.8922		0.21		28.956	
	1	1		0.44				0.52			
	3	3		0.22				0.23			

Tabela IX. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	$\lambda^1(\Lambda)$	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$
$J^P = 1^f$											
1	1	1	0	0.97	3.5937	3.5851	-0.0086	0.97	3.5701	3.5611	-0.0090
2	2	2		0.93	14.5896	14.5894	-0.0002	0.93	14.4938	14.4929	-0.0009
3	1	1	1	0.64		24.1688		0.62		24.1334	
	3	3		0.32				0.34			
$J^P = 1^e$											
1	0	1		0.92	0.6090	0.6099	0.0009	0.91	0.6088	0.6101	0.0013
2	1	0		0.79	3.4289	3.4195	-0.0094	0.78	3.4040	3.3954	-0.0086
		1	2	0.17				0.17			
3	1	0		0.15	7.6870	7.6893	0.0023	0.15	7.6603	7.6640	0.0037
		1	2	0.75				0.75			
4	0	1		0.10	13.3297	13.3271	-0.0026	0.10	13.2603	13.2569	-0.0034
		2	1	0.82				0.82			
5	0	1		0.12	15.7809	15.7792	-0.0017	0.12	15.7143	15.7113	-0.0030
		2	3	0.78				0.78			
6	1	0		0.34		23.3123		0.45		23.3035	
		0	1	0.36				0.12			
		3	2	0.22				0.37			
7	1	0		0.16		23.5605		0.71		23.6270	
		0	1	0.48							
		3	2	0.21							
8*	1	0		0.59		28.1330					
	3	2		0.24							
$J^P = 2^f$											
1	1	2		0.97	4.8480	4.8391	-0.0089	0.97	4.8242	4.8158	-0.0084
2	2	1		0.93	11.1002	11.0891	-0.0111	0.93	11.0111	10.9989	-0.0122
3	2	3		0.88	16.0311	16.0304	-0.0007	0.88	15.9365	15.9362	0.0003
4	1	2		0.38	24.4871	24.4839	-0.0032	0.35	24.3821	24.3783	-0.0038
	3	2		0.53				0.57			
$J^P = 2^e$											
1	0	2	0	0.91	1.8244	1.8263	0.0019	0.91	1.8256	1.8269	0.0013
2	1	1		0.81	4.3710	4.3638	-0.0072	0.80	4.3490	4.3404	-0.0086
		1	3	0.14				0.14			
3	1	1		0.12	9.0776	9.0809	0.0033	0.12	9.0532	9.0567	0.0035
		1	3	0.79				0.79			
4	2	0		0.67	11.0234	11.0123	-0.0111	0.67	10.9359	10.9232	-0.0127
		2	2	0.29				0.29			
5	2	0		0.22	13.7981	13.7947	-0.0034	0.22	13.7319	13.7263	-0.0056
		0	2	0.10				0.10			
		2	2	0.61				0.60			
6	0	2		0.14	17.8523	17.8507	-0.0016	0.14	17.7902	17.7848	-0.0054
		2	4	0.77				0.77			
7	1	1		0.35	23.1787	23.1772	-0.0015	0.33	23.0719	23.0690	-0.0029
		3	1	0.56				0.58			
8	0	2	1	0.82		24.1711		0.82		24.2976	
9*	1	1		0.16		26.2432				26.1039	
		3	1	0.14							
		0	2	0.11				0.58			
	3	3		0.51				0.24			

Tabela IX. *Kontynuacja.*

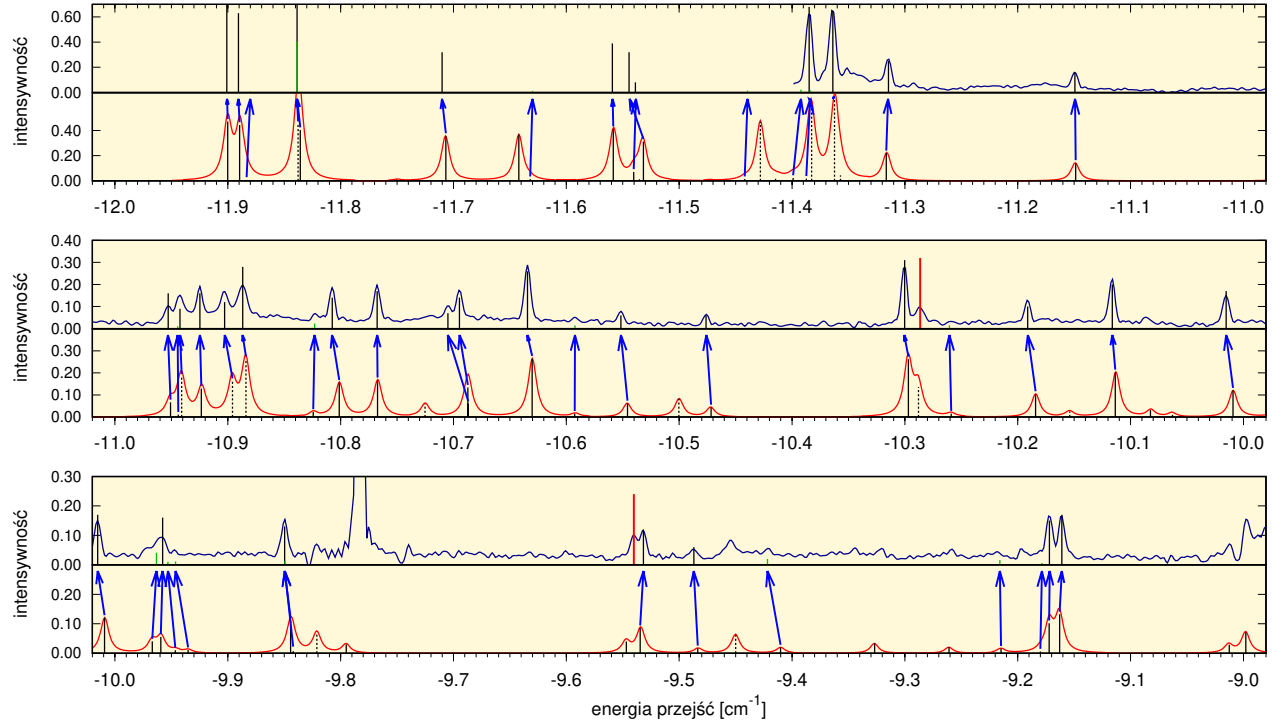
$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	$\lambda^1(\Lambda)$	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$
$J^P = 3^f$											
1	1	3		0.97	6.7181	6.7110	-0.0071	0.97	6.6972	6.6891	-0.0081
2	2	2		0.93	12.5831	12.5731	-0.0100	0.93	12.4933	12.4829	-0.0104
3	2	4		0.89	18.1398	18.1390	-0.0008	0.89	18.0494	18.0480	-0.0014
4	3	1		0.91	22.5232	22.5124	-0.0108	0.91	22.3325	22.3203	-0.0122
5	1	3		0.38	25.7540	25.7523	-0.0017	0.34	25.6525	25.6482	-0.0043
	3	3		0.54				0.57			
$J^P = 3^e$											
1	0	3	0	0.91	3.6404	3.6425	0.0021	0.91	3.6404	3.6437	0.0033
2	1	2		0.83	5.8200	5.8117	-0.0083	0.83	5.7977	5.7898	-0.0079
	1	4		0.10				0.10			
3	1	4		0.83	11.1147	11.1172	0.0025	0.82	11.0899	11.0931	0.0032
4	2	1		0.74	12.2536	12.2444	-0.0092	0.73	12.1692	12.1599	-0.0093
	2	3		0.20				0.21			
5	2	1		0.14	15.0954	15.0910	-0.0044	0.14	15.0270	15.0219	-0.0051
	2	3		0.71				0.71			
6	0	3		0.18	20.4133	20.4133	0.0000	0.17	20.3550	20.3542	-0.0008
	2	5		0.73				0.74			
7	3	0		0.72		22.3720		0.72	22.1976	22.1863	-0.0113
	3	2		0.20				0.21			
8	1	2		0.27	23.8343	23.8299	-0.0044	0.26	23.7068	23.7025	-0.0043
	3	2		0.59				0.59			
9	0	3	1	0.82		25.1889		0.82		25.3221	
	2	5		0.10				0.10			
$J^P = 4^f$											
1	1	4	0	0.97	9.1965	9.1895	-0.0070	0.97	9.1767	9.1694	-0.0073
2	2	3	0	0.94	14.6018	14.5932	-0.0086	0.94	14.5123	14.5035	-0.0088
3	2	5		0.90	20.8746	20.8740	-0.0006	0.90	20.7876	20.7871	-0.0005
4	3	2		0.91	24.1343	24.1253	-0.0090	0.91	23.9438	23.9344	-0.0094
5	1	4		0.45	27.7011	27.6990	-0.0021	0.40	27.6215	27.6180	-0.0035
	3	4		0.49				0.54			
6*	1	4	1	0.68		29.9776		0.63		29.9932	
	3	4		0.24				0.26			
7*	2	3		0.52	35.2766	35.2772		0.42		35.2412	
	1	4		0.16				0.20			
	3	6		0.21				0.28			
$J^P = 4^e$											
1	0	4		0.90	6.0446	6.0479	0.0033	0.90	6.0466	6.0500	0.0034
2	1	3	0	0.85	7.7855	7.7791	-0.0064	0.85	7.7671	7.7594	-0.0077
3	2	2		0.36	13.7028	13.7094	0.0066	0.52	13.6271	13.6317	0.0046
	1	5		0.56				0.40			
4	2	2		0.46	13.8802	13.8705	-0.0097	0.30	13.8563	13.8470	-0.0093
	1	5		0.30				0.46			
5	2	4		0.81	17.2012	17.1965	-0.0047	0.81	17.1313	17.1251	-0.0062
6	3	1		0.05	23.3630	23.3658	0.0028	0.40	23.2874	23.2866	-0.0008
	0	4		0.26				0.14			
	2	6		0.60				0.36			
7	3	1		0.73	23.5302	23.5251	-0.0051	0.39	23.3983	23.3936	-0.0047
	1	3		0.10							
	3	3						0.13			
	2	6						0.29			
8	1	3		0.20	25.4637	25.4589	-0.0052	0.19	25.3223	25.3160	-0.0063
	3	3		0.74				0.75			
9*	1	3	1	0.69		29.0429		0.66		29.0986	

Tabela IX. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	$\lambda^1(\Lambda)$	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$
$J^P = 5^f$											
1	1	5	0	0.97	12.2636	12.2581	-0.0055	0.97	12.2472	12.2407	-0.0065
2	2	4		0.95	17.1632	17.1568	-0.0064	0.95	17.0758	17.0681	-0.0077
3	2	6		0.90	24.1935	24.1943	0.0008	0.90	24.1133	24.1128	-0.0005
4	3	3		0.91	26.2051	26.2000	-0.0051	0.92	26.0172	26.0105	-0.0067
5*	1	5	1	0.66		30.0437		0.60		30.0346	
	3	5		0.29				0.35			
$J^P = 5^e$											
1	0	5	0	0.90	9.0234	9.0280	0.0046	0.89	9.0254	9.0312	0.0058
2	1	4		0.86	10.2774	10.2706	-0.0068	0.85	10.2619	10.2544	-0.0075
3	2	3		0.85	15.7948	15.7918	-0.0030	0.85	15.7083	15.7057	-0.0026
4	1	6		0.87	16.9873	16.9883	0.0010	0.87	16.9802	16.9810	0.0008
5	2	5		0.86	20.0265	20.0226	-0.0039	0.86	19.9536	19.9491	-0.0045
6	3	2		0.80	24.9734	24.9702	-0.0032	0.81	24.8041	24.8001	-0.0040
	1	4		0.11				0.10			
7*	0	5	1	0.65		26.3323		0.58		26.3827	
	2	7		0.28				0.34			
8*	1	4		0.21	27.8203	27.8157	-0.0046	0.17	27.6831	27.6777	-0.0054
	3	4		0.74				0.72			
$J^P = 6^f$											
1	1	6		0.97	15.8988	15.8942	-0.0046	0.97	15.8850	15.8804	-0.0046
2	2	5		0.95	20.2658	20.2611	-0.0047	0.95	20.1792	20.1741	-0.0051
3	2	7		0.88	28.0480	28.0495	0.0015	0.89	27.9760	27.9776	0.0016
4	3	4		0.91	28.7785	28.7753	-0.0032	0.92	28.5893	28.5856	-0.0037
$J^P = 6^e$											
1	0	6		0.90	12.5563	12.5631	0.0068	0.87	12.5603	12.5678	0.0075
2	1	5		0.86	13.2853	13.2792	-0.0061	0.85	13.2767	13.2681	-0.0086
3	2	4		0.85	18.2491	18.2481	-0.0010	0.87	18.1685	18.1669	-0.0016
4	1	7		0.87	20.7262	20.7286	0.0024	0.88	20.7232	20.7243	0.0011
5	2	6		0.86	23.4882	23.4868	-0.0014	0.88	23.4161	23.4127	-0.0034
6*	3	3		0.80	26.8953	26.8951	-0.0002	0.81	26.7287	26.7270	-0.0017
	1	5		0.11				0.10			
7*	1	5						0.52		30.4427	
	3	5						0.41			
$J^P = 7^f$											
1	1	7		0.97	20.0690	20.0663	-0.0027	0.97	20.0619	20.0573	-0.0046
2	2	6		0.96	23.8969	23.8954	-0.0015	0.96	23.8142	23.8107	-0.0035
3*	3	5		0.84	31.8201	31.8185	-0.0016	0.89	31.6524	31.6495	-0.0029
4*	1	7		0.12		32.3957		0.43		32.3224	
	2	8		0.79				0.54			
$J^P = 7^e$											
1	0	7		0.90	16.6197	16.6269	0.0072	0.80	16.6182	16.6324	0.0142
	1	6						0.15			
2	1	6		0.89	16.7932	16.7864	-0.0068	0.79	16.7971	16.7841	-0.0130
	0	7						0.13			
3	2	5		0.88	21.1936	21.1946	0.0010	0.88	21.1152	21.1160	0.0008
4	1	8		0.86	24.9490	24.9489	0.0001	0.86	24.9472	24.9493	0.0021
5*	2	7		0.87	27.5202	27.5208	0.0006	0.87	27.4502	27.4501	-0.0001
6*	3	4		0.80	29.3345	29.3360	0.0015	0.81	29.1701	29.1701	0.0000
	1	6		0.11				0.10			

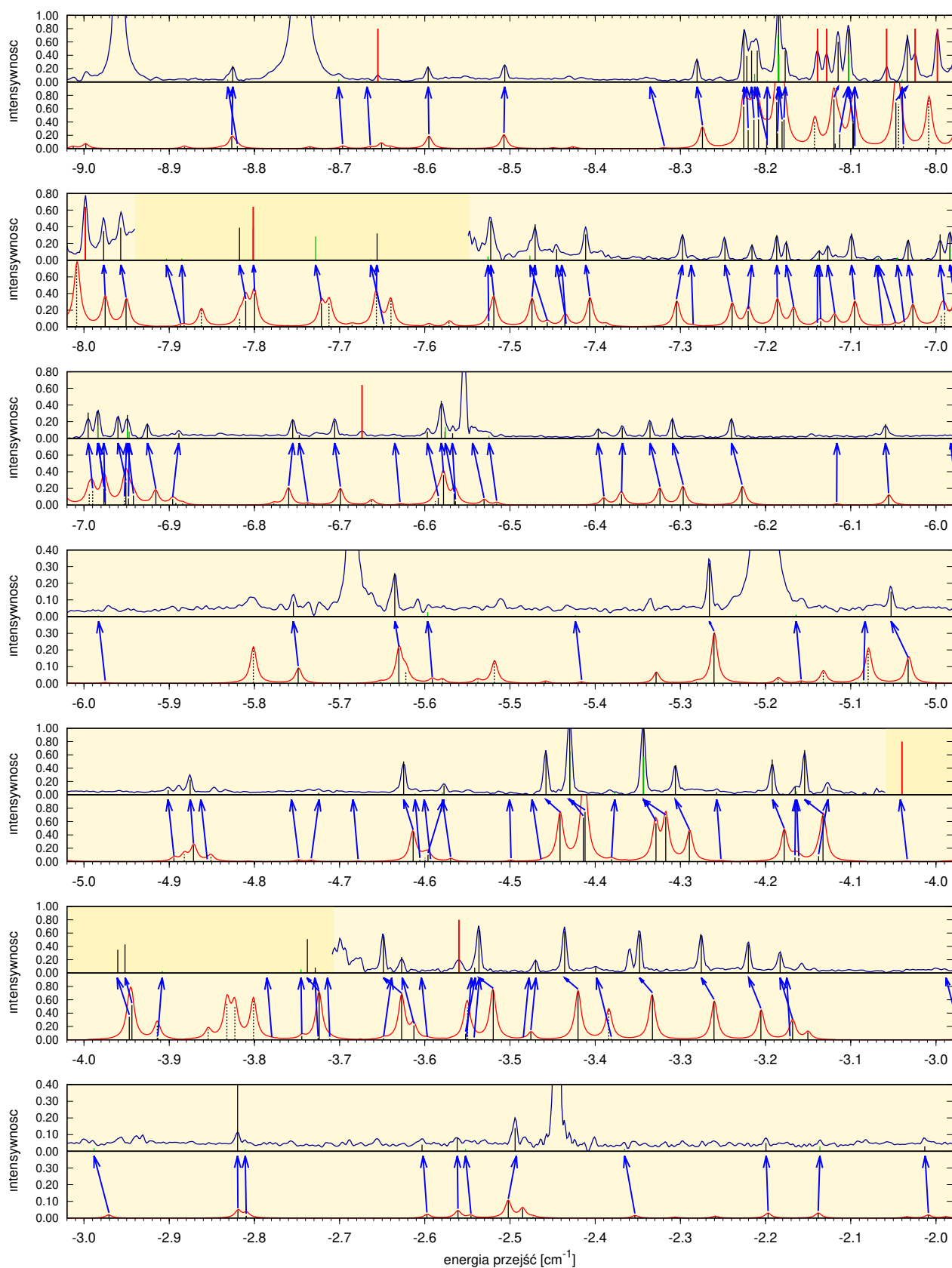
Tabela IX. *Kontynuacja – koniec.*

$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	$\lambda^1(\Lambda)$	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$
$J^P = 8^f$											
1	1	8		0.97	24.7351	24.7292	-0.0059	0.97	24.7303	24.7268	-0.0035
2	2	7		0.96	28.0409	28.0420	0.0011	0.96	27.9596	27.9604	0.0008
$J^P = 8^e$											
1	1	7		0.85	20.7643	20.7563	-0.0080	0.88	20.7681	20.7615	-0.0066
2	1	7		0.10	21.1767	21.1870	0.0103		21.1950	21.1985	0.0035
		0		0.85				0.88			
3	2	6		0.89	24.6331	24.6379	0.0048	0.89	24.5590	24.5600	0.0010
4*	1	9		0.79		29.5633		0.79		29.5694	
5*	3	5		0.57		32.3508		0.26		32.2024	
	1	7						0.12			
	0	8						0.20			
	2	8		0.25				0.40			
$J^P = 9^f$											
1*	1	9		0.97		29.8146		0.97		29.8210	
2*	2	8		0.96		32.6761		0.96	32.5983	32.5988	0.0005
$J^P = 9^e$											
1	1	8		0.84	25.1512	25.1378	-0.0134	0.86		25.1569	
		0		0.11				0.09			
2*	1	8		0.11		26.1905		0.09		26.2069	
		0		0.84				0.85			
3*	2	7		0.89		28.5768		0.89		28.4979	
$J^P = 10^f$											
1*	1	10	0	0.94		35.2067		0.94		35.2255	
$J^P = 10^e$											
1*	1	9		0.77		29.8459		0.83		29.8816	
		0		0.17				0.12			
2*	1	9		0.09		31.5513		0.11		31.5771	
		0		0.87				0.84			
3*	2	8		0.88		33.0075		0.89		32.9271	
$J^P = 11^e$											
1*	1	10		0.74		34.7548		0.74		34.8091	
		0		0.18				0.19			

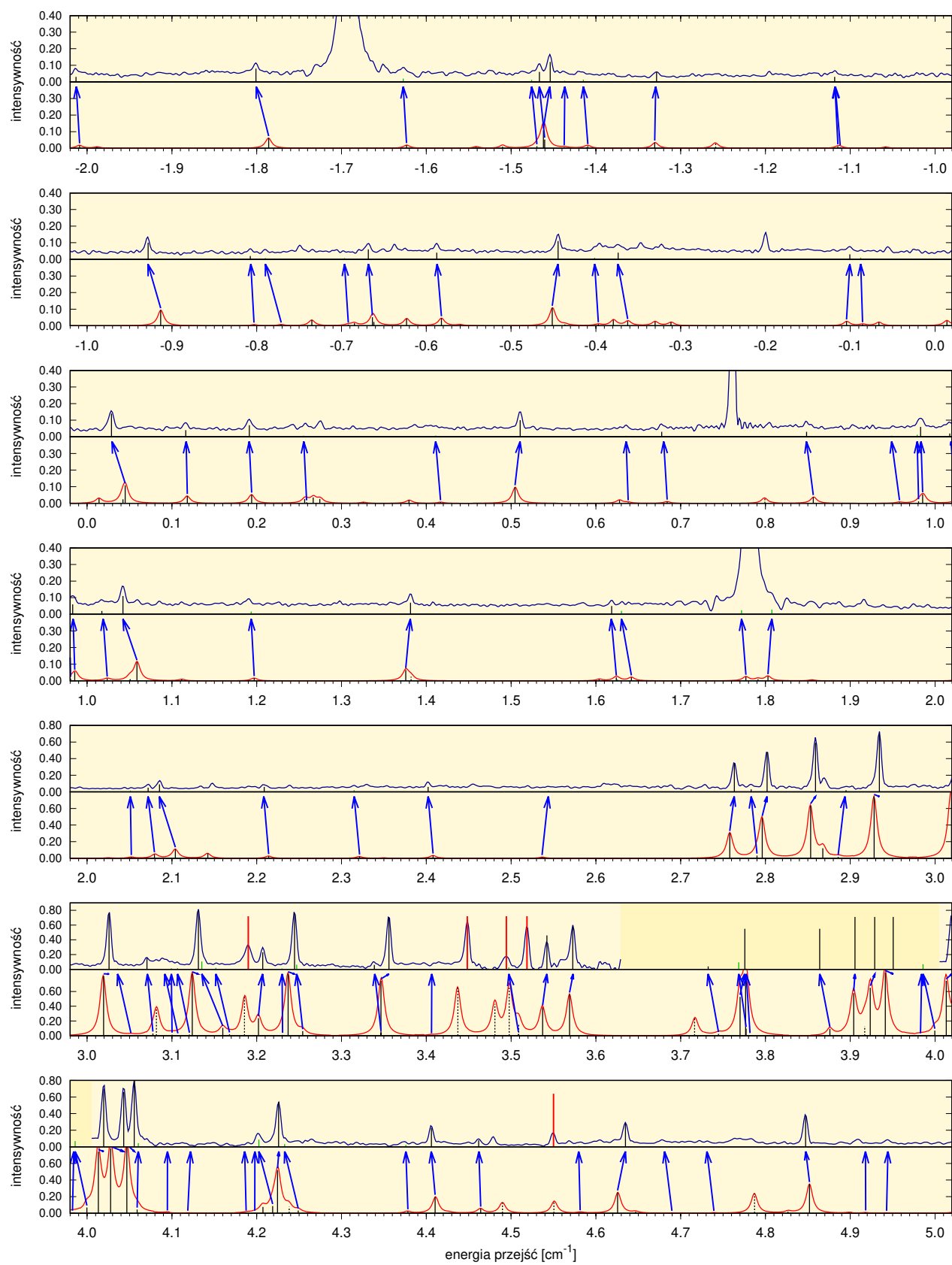


Rysunek 4. Porównanie widma teoretycznego w podczerwieni obliczonego dla kompleksu *ortho*D₂–CO z potencjału $\langle V \rangle$ dla temperatury $T = 49$ K z widmem eksperymentalnym [67] zarejestrowanym dla tej temperatury. Widmo teoretyczne zaprezentowano na dolnym pasku każdego panelu (czerwona linia), natomiast widmo eksperymentalne na górnym pasku (linia granatowa). Obliczone energie przejść oscylacyjno-rotacyjnych w kompleksie wskazywane są przez pionowe linie (odcinki) w dolnych paskach. Długość tych linii jest proporcjonalna do intensywności w stosunku do najbardziej intensywnego przejścia $(8, e, 3, 1) \leftarrow (7, e, 2, 0)$ i energii 7.5803 cm^{-1} , którego intensywność ustalono na 1. Linie są ciągłe gdy przejście zachodzi pomiędzy dwoma stanami związanymi, natomiast przejścia angażujące co najmniej jeden rezonans oznaczono liniami przerywanymi. Czarne pionowe linie w górnych paskach wskazują pozycje przejść eksperymentalnych w podczerwieni zinterpretowanych w pracy [59], których energie pomniejszone są o wartość przejścia wibracyjnego $v_2 = 0 \rightarrow 1$ w CO wynoszącą $2143.2711 \text{ cm}^{-1}$. Intensywności tych przejść są wzięte z pracy [59]. Linie czerwone w górnych paskach wskazują położenia przejść eksperymentalnych, które nie zostały zinterpretowane w [59]. Linie zielone reprezentują przejścia, które nie zostały wymienione w [59], ale zostały wygenerowane z energii doświadczalnych na podstawie obliczeń teoretycznych, z teoretycznymi intensywnościami. Niebieskie strzałki łączą przejścia teoretyczna z ich eksperymentalnymi odpowiednikami wygenerowanymi z doświadczalnych poziomów energetycznych znalezionych w [67].

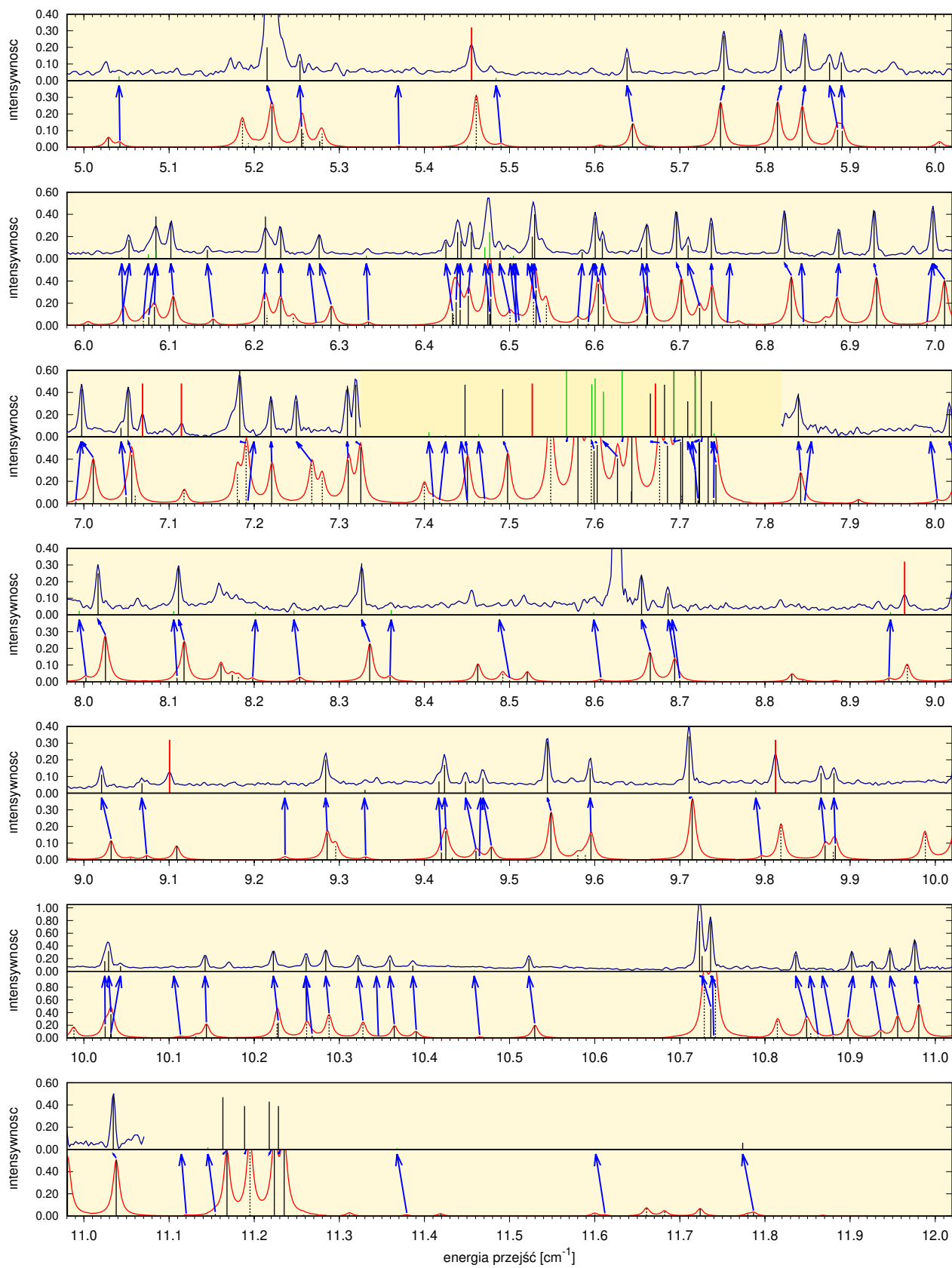
Kontynuacja rysunku na następnych stronach.



Rysunek 4. Kontynuacja.



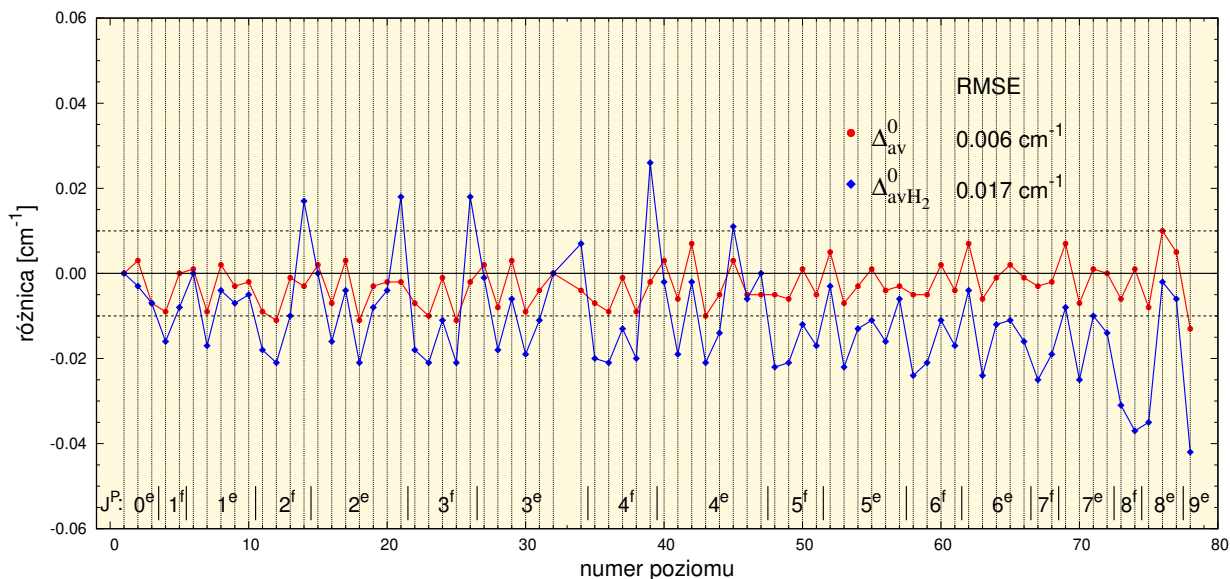
Rysunek 4. Kontynuacja.



Rysunek 4. Kontynuacja – koniec.

Tabela X. Porównanie energii przejść teoretycznych, ΔE_{theo} , i doświadczalnych, ΔE_{expt} , w milimetrowym zakresie fal, w kompleksie *orto*D₂–CO. Porównanie obejmuje dwa typy przejść zarejestrowane w doświadczeniu [69]: $(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$ i $(J, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$. Stany kwantowe, pomiędzy którymi następują przejścia, oznaczamy, podobnie jak w pracy doświadczalnej [69], używając zbioru (J, j_2, l) , gdzie J jest liczbą kwantową całkowitego momentu pędu kompleksu, natomiast j_2 i l służą jako przybliżone liczby kwantowe. Wartości ΔE_{theo} obliczone są z poziomów energetycznych podanych w tabeli IX. Rozbieżności pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi energiami przejść są zdefiniowane jako $\Delta_{\text{theo-expt}} = \Delta E_{\text{theo}} - \Delta E_{\text{expt}}$. Zbiory (J, j_2, l) oraz (J', j'_2, l') charakteryzują odpowiednio stany początkowy i końcowy w danym przejściu. Dodatkowo podano $n_{J,P}$ oraz $n_{J',P'}$ aby ułatwić korzystanie z odpowiednich pozycji w tabeli IX. Stany typu $(J, 0, J)$ i $(J + 1, 1, J)$ posiadają parzystość spektroskopową $P = e$, a stany typu $(J, 1, J)$ mają parzystość $P = f$. Intensywności I obliczono dla temperatury 2 K. Energie podane są w cm^{-1} .

J'	j'_2	l'	$n_{J',P'}$	J	j_2	l	$n_{J,P}$	I	ΔE_{expt}	ΔE_{theo}	$\Delta_{\text{theo-expt}}$
$(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$											
1	1	0	2	0	0	0	1	0.841	3.4288	3.4195	0.0093
2	1	1	2	1	0	1	1	1.000	3.7628	3.7539	0.0089
3	1	2	2	2	0	2	1	0.634	3.9943	3.9854	0.0089
4	1	3	2	3	0	3	1	0.233	4.1458	4.1366	0.0092
5	1	4	2	4	0	4	1	0.052	4.2326	4.2227	0.0099
6	1	5	2	5	0	5	1	0.007	4.2624	4.2512	0.0112
$(J, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$											
1	1	1	1	1	0	1	1	0.590	2.9848	2.9752	0.0096
2	1	2	1	2	0	2	1	0.413	3.0224	3.0128	0.0096
3	1	3	1	3	0	3	1	0.158	3.0783	3.0685	0.0098
4	1	4	1	4	0	4	1	0.036	3.1515	3.1416	0.0099
5	1	5	1	5	0	5	1	0.005	3.2403	3.2301	0.0102



Rysunek 5. Porównanie dokładności poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla *ortho*D₂-CO, obliczonych w przybliżeniu sztywnych rotatorów z poziomami doświadczalnymi [59], dla przypadku $v_2 = 0$. Wyniki teoretyczne otrzymano dla dwóch powierzchni powstałych poprzez uśrednienie potencjału pełnowymiarowego po drganiach obu cząsteczek w kompleksie w oscylacyjnych stanach podstawowych. Energie E_{av}^0 (tabela IX) obliczono z użyciem powierzchni $\langle V \rangle$ (czerwone kółka) uśrednionej z oscylacyjną funkcją falową cząsteczki D₂, a do obliczenia energii $E_{avH_2}^0$ wykorzystano powierzchnię $\langle V \rangle_{H_2}$ (niebieskie romby) uśrednioną z funkcją falową cząsteczki H₂. Funkcja falowa dla drgań CO w podstawowym stanie wibracyjnym $v_2 = 0$ jest w obu przypadkach taka sama. Energie $E_{avH_2}^0$ i E_{av}^0 wyrażono względem energii stanów podstawowych, które wynoszą odpowiednio -25.5279 cm^{-1} i -25.6984 cm^{-1} . Tak przygotowane energie porównano z poziomami eksperymentalnymi [59] obliczając $\Delta_{avH_2}^0 = E_{avH_2}^0 - E_{expt}^0$ i $\Delta_{av}^0 = E_{av}^0 - E_{expt}^0$. Na rysunku uwzględniono tylko stany związane, w kolejności pojawiania się w tabeli IX. Energię stanu (3,e,7) pominięto gdyż nie jest znana wartość eksperymentalna. Podpis osi poziomej "numer poziomu" oznacza kolejną pozycję w tabeli IX liczoną tylko dla stanów związanych.

IX. KOMPLEKS *para*D₂–CO

Kompleks *para*D₂–CO jest jedynym spośród rozważanych przez nas izotopologów H₂–CO, dla których nie ma do tej pory żadnych wyników, ani eksperymentalnych, ani teoretycznych. Niniejsza praca wypełni tę lukę w zakresie badań teoretycznych, ale istnieje też nadzieja, że w niedługim czasie pojawią się też dane eksperymentalne. Z rozdziału II B wiemy, że cząsteczka D₂ w odmianie spinowej *para* ma nieparzyste wartości momentu pędu j_1 , więc dynamika kompleksu *para*D₂–CO przypomina dynamikę *orto*H₂–CO. Można więc przeprowadzić analizę, podobną do tej z rozdziału VII, która pokazuje, że gdy jesteśmy zainteresowani stanami związanymi, to istotne wkłady do oscylacyjno-rotacyjnej funkcji falowej Ψ dają tylko kątowe funkcje bazowe I_Λ , dla których $j_1 = 1$ lub 3. Z kolei j_2 w zbiorze indeksów Λ przyjmuje w obliczeniach wartości od 0 do 10. Masa zredukowana i stała rotacji $B_0^{D_2}$, użyte w obliczeniach, miały wartości takie, jak w obliczeniach dla *orto*D₂–CO, wzięte z tabeli III. Oczywiście, w obliczeniach wykorzystaliśmy sprawdzoną w poprzednich rozdziałach powierzchnię $\langle V \rangle$, a konkretnie jej wersję przygotowaną pod kątem rozważanego przypadku, czyli z wartościami $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$, potrzebnymi we wzorze (7), uśrednionymi tym razem (inaczej niż dla *orto*D₂–CO) po drganiach cząsteczki D₂ w oscylacyjnym stanie podstawowym, ale dla rotacyjnej liczby kwantowej $j_2 = 1$. Powody takiego uśredniania dyskutowane były w kontekście konstruowania $\langle V \rangle$ dla kompleksu *orto*H₂–CO, tam też zrobiliśmy testy, które wykazały, że taka procedura prowadzi do optymalnej powierzchni uśrednionej. Odpowiednie wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ znajdują się w tabeli II. Z kolei wartości $\langle r_2 \rangle$ i $\langle r_2^2 \rangle$, uśrednione po oscylacjach cząsteczki CO w stanach $v_2 = 0$ i 1, są takie same jak dla innych przypadków kompleksu H₂–CO i również znajdują się w tabeli II. Zatem powierzchnia $\langle V \rangle$ użyta w obliczeniach jest dedykowana przypadkowi *para*D₂–CO, co powinno dać wyniki z możliwie małymi błędami w porównaniu z eksperymentem, jak staraliśmy się wykazać w poprzednim rozdziale. W używanej bazie kątovej I_Λ mamy co prawda wkłady z $j_1 = 3$, ale, podobnie jak dla przypadku *orto*H₂–CO, to wkłady z $j_1 = 1$ będą dominujące. Stąd, analizując charakter i znaczenie istotnych wkładów I_Λ do Ψ , możemy posługiwać się zbiorem indeksów ograniczonym do $\{j_2 j_{12} l\}$, bo zakładamy $j_1 = 1$.

Wartości oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych dla kompleksu *para*D₂–CO, dla dwóch wartości v_2 równych 0 i 1, prezentujemy w tabeli XI. Jest aż 232 stanów związanych dla każdej wartości v_2 , czyli znacznie więcej dla najbardziej do tej pory skomplikowanego kompleksu *orto*H₂–CO, dla którego było 101 stanów związanych dla każdego v_2 . Można się spodziewać, że będzie również pokaźna liczba stanów rezonansowych dla

*para*D₂–CO, ale nie podaję ich wartości, gdyż w chwili pisania rozprawy ostateczna lista rezonansów nie była jeszcze opracowana. Znajomość położenia rezonansów nie jest jednak potrzebna do naszych obecnych celów. Warto sprecyzować, że dla *para*D₂–CO granica dysocjacji jest podwyższona w stosunku do granicy dysocjacji dla *orto*D₂–CO o wartość $j_1(j_1 + 1)B_0^{D_2} = 2 \cdot 29.9037 \text{ cm}^{-1} = 59.8074 \text{ cm}^{-1}$. Stąd energie $\mathcal{E}_{v_2}$, pojawiające się w tabeli, odpowiadają stanom związanym wtedy, gdy są mniejsze od 59.8074 cm^{-1} . W tabeli XI podaliśmy też wartości energii względem najniższych dla poszczególnych przypadków v_2 , czyli energii stanów $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 1, 0)$ wynoszącej 32.4015 cm^{-1} i $(0, e, 1, 1)$ równej 31.9467 cm^{-1} . Poziomy te leżą odpowiednio 27.4059 cm^{-1} i 27.8607 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji, a więc dużo głębiej w studni potencjału niż poziomy podstawowe w przypadku *orto*H₂–CO, które leżały 20.7076 cm^{-1} i 20.8807 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji.

W tabeli XI prezentujemy także wartości indeksów $\{j_2 j_{12} l\}$ dla wiodących składowych funkcji falowej Ψ , dla których parametr $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, mierzący udział I_Λ (13) w funkcji falowej, jest większy niż 0.1. Podczas analiza wartości $\lambda^{v_2}(\Lambda)$ dla poszczególnych stanów rzuca się w oczy duża liczba takich stanów, których funkcje falowe zawierają dwa lub więcej bazowych funkcji kątowych o znaczącym wkładzie. Co więcej, niektóre z tych stanów są bliskie degeneracji. Na przykład, stan podstawowy $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 1, 0)$ ma dwie funkcje bazowe o dużym znaczeniu: $\{j_2 j_{12} l\} = \{122\}$, dla którego $\lambda^{v_2}(\Lambda) = 0.56$ i $\{011\}$, z $\lambda^{v_2}(\Lambda) = 0.34$. Kolejny stan, odległy energetycznie o 0.3186 cm^{-1} , ma wkłady: $\{j_2 j_{12} l\} = \{122\}$ ze współczynnikiem $\lambda^{v_2}(\Lambda) = 0.29$ i $\{011\}$, z $\lambda^{v_2}(\Lambda) = 0.49$. Pod tym względem sytuacja jest odmienna niż dla *orto*D₂–CO, gdzie większość stanów miało jeden, dominujący wkład kątowy do funkcji falowej. Różnica ta wynika zapewne z większej liczby możliwych sprzężeń momentów pędu $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ i $\mathbf{l}$ do całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$, gdy $j_1 = 1$ (obecny przypadek) niż gdy $j_1 = 0$ (*orto*D₂–CO). Warto też zauważyć, że istnieją stany różniące się wzbudzeniem w modzie rozciągającym van der Waalsa, czyli różniące się wartością v_{vdW} . Świetnym przykładem są tu stany $(0, f, 1, 0)$ i $(0, f, 3, 0)$. Oba mają tę samą dominującą kątową funkcję bazową I_Λ z indeksami $\{j_2 j_{12} l\} = \{111\}$, więc różne muszą być wkłady radialne do całkowitej funkcji falowej. Przykładów takich można znaleźć więcej, ale nie wszystkie są tak oczywiste w związku ze złożoną strukturą kątową. Widać, że dla rozbieżności drgań van der Waalsa na mody rozciągające i obroty podukładów staje się coraz mniej oczywiste.

Posiadając kompletny układ poziomów energetycznych oraz odpowiadające tym energiom funkcje falowe można wygenerować widmo, w podczerwieni lub zakresie fal milimetrowych, dla dowolnej temperatury. Możliwości jest wiele i nie ma jeszcze żadnego eksperymentu dla

tego układu, więc trudno zdecydować się, jakie widmo mogłoby być przydatne w przyszłości. Kontakt z A. R. W. McKellarem, autorem kluczowych eksperymentów dla *para*H₂-CO [16], *orto*D₂-CO [59] i *orto*H₂-CO [17], pozwolił nam skonkretyzować potencjalne potrzeby eksperymentatorów. Okazało się, że współpracownik McKellara, Nasser Moazzen-Ahmadi stwierdził, że mógłby zmierzyć widmo w podczerwieni w temperaturze około 2-3 K. W związku z tym obliczyliśmy widmo w podczerwieni dla czterech wartości temperatury, zbliżonych do orientacyjnej temperatury podanej przez McKellara: 1 K, 2 K, 3 K i 4 K. Dla trzech pierwszych temperatur najbardziej intensywnym przejściem jest $(2, f, 2, 1) \leftarrow (1, f, 1, 0)$ o energii 3.1812 cm⁻¹. Dla 4 K nieznacznie intensywniejsze jest przejście $(3, e, 3, 1) \leftarrow (2, e, 2, 0)$ o energii 2.4097 cm⁻¹, którego intensywność jest wyższa o czynnik 1.01219. W związku z tak małą różnicą zdecydowaliśmy się przyjąć intensywność przejścia $(2, f, 2, 1) \leftarrow (1, f, 1, 0)$ równą 1 konsekwentnie dla wszystkich temperatur, a względem niej obliczać intensywności wszystkich przejść. Kompletną listę przejść o intensywnościach względnych nie mniejszych niż 0.01 wraz z odpowiednimi intensywnościami zestawione są w tabeli XII. Na podstawie tej tabeli powstał rysunek (6), dzięki któremu możemy łatwiej jakościowo przeanalizować wyniki. Aby widmo przypominało doświadczalne, zastosowaliśmy profil Lorentza, którego wysokość i powierzchnia pod nim są proporcjonalne do intensywności. Parametr γ definiujący kształt profilu ma w ogólności wartość, która zależy od warunków eksperymentu, ale te nie są znane. Wobec tego przyjęliśmy wartość taką, jak w pracach [17, 30], co daje nam orientacyjne profile linii na rysunku (6).

Porównując widma *para*D₂-CO z rysunku (6) dla czterech temperatur widzimy, że wraz ze wzrostem temperatury widmo staje się coraz bogatsze, pojawiają się nowe linie. Zmieniają się też intensywności poszczególnych przejść względem przejścia o energii 3.1812 cm⁻¹, które wybraliśmy jako punkt odniesienia. Liczby przejść o intensywnościach nie mniejszych niż 0.01 dla kolejnych temperatur zebrano w tabeli XIII. Dla $T = 1$ K jest 48 takich przejść, natomiast dla 4 K jest ich 375, czyli prawie 8 razy więcej. Dokładna analiza danych do tego rysunku z tabeli XII pozwala stwierdzić ile stanów dla $v_2 = 0$, jest zaangażowanych w przejścia dla poszczególnych temperatur, czyli spełnia rolę stanów początkowych w tych przejściach. Zestawienie tych liczb znajduje się w tabeli XIII. Dla 1 K mamy tylko 11, potem ich liczba systematycznie rośnie, aż do 61 dla 4 K. Można to wyjaśnić, bo w niskich temperaturach, które tutaj rozważamy, tylko populacja najniższych poziomów oscylacyjno-rotacyjne *para*D₂-CO jest wystarczająco duża, aby można było zaobserwować przejścia odpowiadające ich wzbudzeniom, tzn., aby intensywność względna przejść była nie mniejsza niż 0.01. Na

rysunku (7), w jego części a), zaprezentowano graficznie, które konkretnie poziomy energetyczne, a w zasadzie odpowiadające im stany kwantowe, są początkowe w przejściach dla poszczególnych temperatur. Widać, że wraz ze wzrostem temperatury, podnosi się granica, poniżej której stany mogą już brać zauważalny udział w przejściach. Odmienne wygląda sprawa stanów końcowych przejść, które są obecne w widmie. Ponieważ rozważamy widma absorpcyjne, więc pojawienie się stanu z $v_2 = 1$ na liście aktywnych możliwe jest gdy nie znika element macierzowy $\langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle$ ze wzoru (14) i jednocześnie całe wyrażenie $I(f \leftarrow i)$ jest odpowiednio duże. Liczby stanów z $v_2 = 1$, aktywnych w rozważanych przejściach dla kolejnych temperatur, znajdują się w tabeli XIII. Dla $T = 1$ K jest 33 takich stanów, a dla 4 K jest ich aż 375. Może budzić zdziwienie fakt, że wśród linii widmowych spełniających narzucone przez nas kryterium intensywności, jest znacznie więcej zaangażowanych różnych stanów z $v_2 = 1$ (końcowych) niż z $v_2 = 0$ (początkowych). Wynika to z faktu, że z przeciętnego stanu van der Waalsa dla $v_2 = 0$ można dokonać wzbudzenia do kilku stanów odpowiadających $v_2 = 1$. W efekcie dla temperatury 1 K mamy 33 stany dla $v_2 = 1$ zaangażowane w przejścia o intensywności większej niż 0.01, aż trzy razy więcej od zaangażowanych poziomów dla $v_2 = 0$. Dla 4 K stanów aktywnych z $v_2 = 1$ jest 108, a z $v_2 = 0$ tylko 61, czyli prawie dwa razy mniej. W tym rozdziale obliczamy widma w podczerwieni, czyli podobne jak w poprzednich rozdziałach dla innych izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$, jednak wtedy interesowały nas widma w znacznie wyższej temperaturze 49 K. Ciekawe jest, ile przejść zaobserwowalibyśmy dla *para* $\text{D}_2\text{-CO}$ w takiej temperaturze. Obecnie disponujemy tylko stanami związanymi, więc obliczyliśmy widma, z intensywnościami włącznie dla 49 K. Okazuje się, że jest 1847 przejść pomiędzy stanami związanymi kompleksu o intensywności względnej nie mniejszej niż 0.01. Kompleks *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ posiada najbogatsze widmo z dotychczas rozpatrywanych izotopologów. W pracy [53] pokazano, że składa się ono z 1006 przejść, z czego 721 zachodzi pomiędzy stanami związanymi, czyli ponad dwa i pół razy mniej niż dla *para* $\text{D}_2\text{-CO}$.

W pracy [53] obliczono dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$, że RMSE dla energii przejść teoretycznych względem doświadczalnych wynosił 0.0177 cm^{-1} . W tamtej analizie użyto energii 6D, ale z rozdziału ?? wiemy, że wyniki 4D z powierzchnią $\langle V \rangle$ są tak dokładne, że powyższa wartość RMSE nie powinna się znacząco zmienić gdybyśmy obliczyli ją dla energii 4D. Z kolei w rozdziale ?? pokazaliśmy, że dokładność obliczonych poziomów energetycznych dla *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ względem doświadczenia jest praktycznie taka sama jak dla *para* $\text{H}_2\text{-CO}$. Stąd można oczekiwać, że dokładność obserwowana wcześniej dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ przeniesie się na podobny z punktu widzenia obliczeń dynamicznych kompleks *para* $\text{D}_2\text{-CO}$. Stąd spodziewana dokład-

ność przejść dla $paraD_2$ -CO powinna wynosić około ..., gdy zmierzymy ją wartością RMSE. Jednocześnie wiemy, że linii w widmie jest bardzo dużo, więc powyższa dokładność mogłaby być zbyt niska, aby rozwikłać wszystkie subtelności widma doświadczalnego i zrobić wszystkie przyporządkowania przejść doświadczalnym odpowiednim przejściom teoretycznym. W tabeli XII i na rysunku (6) widzieliśmy, jak widma stają się coraz bardziej złożone wraz ze wzrostem temperatury. Można byłoby więc wykonać sekwencję pomiarów dla zbioru rosnących temperatur, np. od 1 do 4 K, a potem analizy kolejnych widm według następującej procedury. W pierwszym etapie, dla najniższej temperatury, gdy widmo jest najprostsze, należałoby porównać widma teoretyczne i doświadczalne, i w tym ostatnim zidentyfikować i oznaczyć wszystkie możliwe linie. Jeśli temperatura jest odpowiednio niska, to skuteczne przyporządkowanie nie powinno być trudne nawet gdy położenia linii teoretycznych mają pewien oszacowany wcześniej błąd. Takie przyporządkowanie byłoby ostateczne i obowiązywało dla innych widm, zarejestrowanych dla wyższych temperatur. W naszym przykładzie dla $T = 1$ K mamy 48 takich przejść (tabela XIII). W drugim etapie procedury, należałoby przeanalizować widmo dla wyższej temperatury i zrobić przyporządkowania dla nowych linii, które pojawiają się dopiero na tym etapie. Np., w temperaturze 2 K mielibyśmy 136 przejść, czyli 88 nowych, których nie było dla 1 K. Po zidentyfikowaniu możliwie dużej liczby nowych linii widmowych należałoby przejść do widm dla wyższej temperatury i kolejnego etapu procedury, który wyglądałby jak etap drugi. Postępując w ten sposób w kilku krokach możemy dojść do widma dla najwyższej temperatury i stworzyć najpełniejszą listę przejść eksperymentalnych z przyporządkowanymi przejściami teoretycznymi. Zaproponowana procedura jest możliwa do realizacji dzięki temu, że obliczane intensywności są bardzo wiarygodne, co pokazano w pracach [17, 30, 53] oraz w rozdziale VIII.

Tabela XI. Lista energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych $\mathcal{E}_{v_2}$ dla kompleksu *para*D₂–CO, obliczonych z potencjałów uśrednionych po drganiach cząsteczki CO w stanach podstawowym ($v_2=0$) oraz wzbudzonym ($v_2=1$). Energie $\mathcal{E}_{v_2}$ są mierzone względem granicy dysocjacji dla oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego D₂–CO z D₂ w rotacyjnym stanie podstawowym $j_1 = 0$. Ponieważ granica dysocjacji dla $j_1 = 1$ wynosi 59.8074 cm⁻¹, więc obliczone energie dla *para*D₂–CO są dodatnie, a energie stanów podstawowych $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 1, v_2)$ wynoszą 32.4015 cm⁻¹ i 31.9467 cm⁻¹, odpowiednio dla $v_2 = 0$ i 1. Względem tych dwóch energii podane są wartości wszystkich poziomów $\mathcal{E}_{v_2}$ w kolumnach oznaczonych E_{v_2} . Wartość całkowitego momentu pędu J oraz parzystość $P = e$ lub f są ścisłymi liczbami kwantowymi dla tego układu. Liczby $n_{J,P}$ numerują kolejne poziomy energetyczne w ramach każdego bloku stanów J^P , Wartości j_2 i l są użyte do oznaczania składowych kątowych oscylacyjno-rotacyjnych funkcji falowych. Wartości współczynników $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, zdefiniowanych w równaniu (13) podano gdy są nie mniejsze niż 0.1, czyli dla największych składowych kątowych funkcji falowej. Uwzględniono tylko stany związane. Jednostką energii jest cm⁻¹.

Kontynuacja tej tabeli na następnych stronach.

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 0^f$									
1	1	1	1	0.96	38.3617	5.9602	0.96	38.1727	6.2260
2	2	2	2	0.92	51.3374	18.9360	0.92	51.0476	19.1010
3	1	1	1	0.81	59.2462	26.8447	0.80	59.0786	27.1320
	3	3	3	0.16			0.18		
$J^P = 0^e$									
1	0	1	1	0.34	32.4015	0.0000	0.43	31.9467	0.0000
	1	2	2	0.56			0.48		
2	0	1	1	0.49	32.7202	0.3186	0.40	32.8268	0.8801
	1	2	2	0.29			0.36		
	2	3	3	0.11			0.10		
3	1	0	0	0.74	36.7630	4.3615	0.72	36.5912	4.6446
	1	2	2	0.13			0.14		
4	2	1	1	0.66	44.8757	12.4742	0.65	44.6033	12.6566
	2	3	3	0.17			0.17		
5	0	1	1	0.13	50.4535	18.0519	0.13	50.1645	18.2178
	2	1	1	0.17			0.17		
	2	3	3	0.64			0.64		
6	1	0	0	0.29	56.3793	23.9777	0.26	56.0725	24.1258
	3	2	2	0.51			0.54		
7	0	1	1	0.83	56.6767	24.2752	0.80	56.5772	24.6305
8	1	0	0	0.24	57.4662	25.0647	0.26	57.3504	25.4038
	1	2	2	0.57			0.51		
	3	4	4	0.10			0.10		
$J^P = 1^f$									
1	0	1	1	0.78	32.9024	0.5009	0.78	32.7237	0.7771
	2	3	3	0.15			0.15		
2	1	1	0	0.82	37.1685	4.7670	0.81	36.9471	5.0005
3	1	1	2	0.87	39.3159	6.9143	0.87	39.1183	7.1717
4	2	1	1	0.16	43.3513	10.9498	0.16	43.0946	11.1480
	2	2	1	0.36			0.35		
	2	2	3	0.12			0.11		
	2	3	3	0.16			0.16		
5	2	1	1	0.70	45.4505	13.0490	0.69	45.1921	13.2455
6	2	2	1	0.15	46.2308	13.8293	0.15	45.9950	14.0483
	1	2	2	0.73			0.73		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
7	0	1	1	0.11	51.8279	19.4263	0.10	51.5540	19.6073
	2	2	1	0.28			0.28		
	2	2	3	0.36			0.38		
	2	3	3	0.14			0.13		
8	0	1	1	0.36	52.7577	20.3562	0.36	52.5245	20.5779
	2	2	3	0.32			0.31		
	2	3	3	0.20			0.22		
9	1	1	0	0.25	56.6582	24.2566	0.24	56.3348	24.3881
	3	2	2	0.42			0.43		
	3	3	2	0.13			0.13		
10	0	1	1	0.66	58.5713	26.1698	0.67	58.4741	26.5275
	1	3	3	0.18			0.18		
11	1	1	0	0.19	59.5709	27.1693	0.17	59.3664	27.4198
	1	1	2	0.49			0.48		
	3	3	2	0.15			0.17		
$J^P = 1^e$									
1	0	1	0	0.78	32.5069	0.1054	0.65	32.2068	0.2601
2	1	0	1	0.11	33.0117	0.6102	0.16	32.7937	0.8470
	1	2	1	0.39			0.24		
	1	2	3	0.35			0.18		
3	0	1	2	0.72	33.4272	1.0257	0.51	33.4209	1.4742
	2	3	2	0.15			0.12		
4	1	0	1	0.52	37.1396	4.7380	0.48	36.9420	4.9953
	1	1	1	0.26			0.29		
5	1	0	1	0.23	37.6862	5.2847	0.26	37.4795	5.5328
	1	1	1	0.57			0.53		
6	2	1	0	0.12	43.4327	11.0312	0.12	43.1738	11.2271
	2	2	2	0.44			0.43		
	2	3	2	0.13			0.13		
7	2	1	0	0.67	44.5957	12.1942	0.66	44.3307	12.3841
	2	3	2	0.10			0.10		
8	2	1	2	0.44	46.2059	13.8044	0.45	45.9465	13.9999
	2	2	2	0.22			0.21		
9	1	2	1	0.28	46.4495	14.0479	0.29	46.2110	14.2643
	2	1	2	0.17			0.15		
	1	2	3	0.35			0.35		
10	0	1	2	0.15	50.6967	18.2952	0.15	50.4163	18.4696
	2	1	2	0.16			0.16		
	2	3	2	0.39			0.39		
	2	3	4	0.14			0.15		
11	0	1	0	0.36	52.9438	20.5423	0.34	52.7214	20.7747
	2	3	4	0.38			0.39		
12	3	2	1	0.56	55.8273	23.4257	0.57	55.4826	23.5360
13	0	1	0	0.38	56.9566	24.5550	0.36	56.8527	24.9061
	0	1	2	0.47			0.44		
14	1	0	1	0.44	57.4944	25.0929	0.42	57.2903	25.3436
	3	2	3	0.13			0.23		
15	1	1	1	0.17	57.8108	25.4092	0.12	57.6054	25.6587
	1	2	1	0.17			0.20		
	1	2	3	0.14			0.16		
	3	2	3	0.26			0.18		
16	0	1	0	0.32	58.6557	26.2541	0.30	58.5635	26.6168
	0	1	2	0.34			0.36		
	2	3	4	0.10			0.10		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 2^f$									
1	0	1	2	0.79	34.1403	1.7387	0.78	33.9610	2.0144
	2	3	4	0.10			0.10		
2	1	2	1	0.82	36.2715	3.8700	0.81	36.0836	4.1370
	1	2	3	0.11			0.11		
3	1	1	1	0.85	37.9020	5.5005	0.83	37.6883	5.7416
4	1	1	3	0.87	40.9925	8.5910	0.86	40.7892	8.8426
5	2	2	0	0.62	43.8778	11.4763	0.62	43.6110	11.6644
6	2	2	0	0.15	45.7303	13.3288	0.14	45.4432	13.4965
	2	1	2	0.20			0.20		
	2	2	2	0.39			0.39		
7	2	1	2	0.59	46.7032	14.3016	0.59	46.4440	14.4974
	2	2	2	0.16			0.17		
8	1	2	1	0.10	47.4769	15.0754	0.10	47.2286	15.2819
	2	2	2	0.17			0.16		
	1	2	3	0.57			0.58		
9	0	1	2	0.16	52.0535	19.6519	0.15	51.7422	19.7956
	2	2	2	0.11			0.10		
	2	3	2	0.52			0.53		
10	2	2	4	0.36	53.5540	21.1525	0.35	53.2238	21.2771
	2	3	4	0.17			0.18		
11	0	1	2	0.30	54.4060	22.0045	0.29	54.1554	22.2087
	2	2	4	0.28			0.30		
	2	3	4	0.16			0.15		
12	3	2	1	0.39	55.5074	23.1059	0.39	55.2601	23.3134
	2	3	2	0.10			0.10		
	2	3	4	0.12			0.14		
13	3	2	1	0.21	56.3805	23.9789	0.22	56.0336	24.0869
	3	3	1	0.36			0.36		
14	1	1	1	0.19	57.9507	25.5492	0.18	57.6813	25.7346
	1	2	1	0.27			0.26		
	3	2	3	0.20			0.22		
	3	3	3	0.18			0.20		
15	0	1	2	0.67	59.3522	26.9507	0.67	59.2595	27.3129
	2	3	4	0.16			0.16		
$J^P = 2^e$									
1	0	1	1	0.81	33.3231	0.9215	0.72	33.0362	1.0896
2	1	2	0	0.31	33.9380	1.5365	0.26	33.8131	1.8665
	1	2	2	0.22			0.17		
	1	2	4	0.26			0.19		
3	2	3	1	0.16	34.7294	2.3279	0.14	34.6209	2.6742
	0	1	3	0.69			0.62		
4	1	2	0	0.37	36.3040	3.9025	0.37	36.1158	4.1691
	1	2	2	0.55			0.55		
5	1	0	2	0.51	38.1153	5.7138	0.49	37.9112	5.9646
	1	1	2	0.27			0.29		
6	1	0	2	0.25	39.0028	6.6012	0.27	38.7993	6.8526
	1	1	2	0.55			0.53		
7	2	2	1	0.50	44.1201	11.7186	0.51	43.8472	11.9005
	2	3	1	0.11			0.10		
	2	2	3	0.13			0.12		
8	2	1	1	0.78	45.0774	12.6759	0.78	44.8065	12.8598
9	2	2	1	0.39	45.8009	13.3994	0.38	45.5189	13.5723
	2	3	1	0.12			0.12		
	2	2	3	0.22			0.23		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
10	2	1	3	0.16	47.8367	15.4352	0.18	47.5867	15.6400
	2	2	3	0.38			0.38		
	1	2	4	0.17			0.15		
11	2	1	3	0.40	48.0944	15.6929	0.38	47.8415	15.8948
	1	2	4	0.28			0.30		
12	2	3	1	0.34	51.3482	18.9467	0.34	51.0670	19.1203
	0	1	3	0.15			0.15		
	2	1	3	0.19			0.19		
13	2	3	3	0.62	52.9089	20.5074	0.63	52.5468	20.6001
14	3	2	0	0.13	54.6218	22.2203	0.16	54.3704	22.4237
	0	1	1	0.27			0.24		
	3	3	2	0.12			0.11		
	2	3	5	0.27			0.26		
15	3	2	0	0.39	55.4983	23.0968	0.46	55.2447	23.2981
	0	1	1	0.11			0.11		
16	3	2	2	0.17	55.8100	23.4084	0.20	55.4719	23.5252
	3	3	2	0.27			0.29		
	3	4	2	0.10			0.10		
17	1	2	0	0.25	57.1129	24.7114	0.23	56.8066	24.8599
	3	2	2	0.19			0.21		
	3	3	2	0.29			0.30		
18	0	1	1	0.37	57.6384	25.2368	0.32	57.5149	25.5683
	0	1	3	0.42			0.36		
19	1	2	0	0.11	58.0011	25.5995	0.10	57.8482	25.9016
	1	0	2	0.37			0.35		
20	1	0	2	0.12	59.1732	26.7716	0.10	58.9561	27.0094
	1	1	2	0.19			0.20		
	1	2	2	0.23			0.21		
	3	2	4	0.20			0.23		
21	0	1	1	0.30	59.5346	27.1331	0.26	59.4567	27.5101
	0	1	3	0.37			0.40		
	2	3	5	0.13			0.14		
$J^P = 3^f$									
1	0	1	3	0.79	35.9862	3.5847	0.78	35.8064	3.8597
2	1	2	2	0.79	37.9592	5.5577	0.79	37.7716	5.8250
	1	2	4	0.13			0.13		
3	1	1	2	0.86	39.1980	6.7965	0.85	38.9899	7.0433
4	1	1	4	0.85	43.2861	10.8845	0.84	43.0793	11.1327
5	2	3	1	0.75	43.7524	11.3509	0.75	43.5043	11.5577
	2	3	3	0.19			0.19		
6	2	2	1	0.72	44.8956	12.4940	0.71	44.6251	12.6784
7	2	1	3	0.31	47.5914	15.1899	0.31	47.3169	15.3702
	2	2	3	0.31			0.31		
8	2	1	3	0.52	48.5329	16.1313	0.52	48.2755	16.3288
	2	2	3	0.20			0.21		
9	1	2	2	0.12	49.3174	16.9159	0.13	49.0548	17.1082
	2	2	3	0.23			0.21		
	1	2	4	0.50			0.50		
10	2	3	1	0.11	53.1237	20.7222	0.11	52.8227	20.8760
	0	1	3	0.18			0.17		
	2	2	3	0.11			0.10		
	2	3	3	0.38			0.39		
11	3	3	0	0.47	55.1727	22.7711	0.48	54.8135	22.8668
	2	3	5	0.10			0.10		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
12	0	1	3	0.11	56.2891	23.8876	0.10	56.0228	24.0761
	2	2	5	0.54			0.52		
13	3	3	0	0.18	56.7145	24.3130	0.14	56.3905	24.4438
	3	2	2	0.20			0.26		
	0	1	3	0.15			0.15		
	2	3	5	0.16			0.14		
14	3	2	2	0.39	57.1675	24.7659	0.36	56.9362	24.9895
	0	1	3	0.15			0.17		
	2	3	5	0.15			0.17		
15	3	3	2	0.43	58.0527	25.6511	0.43	57.7035	25.7569
16	1	1	2	0.10	59.6687	27.2672	0.10	59.4317	27.4850
	1	2	2	0.43			0.42		
	3	3	4	0.19			0.20		
$J^P = 3^e$									
1	0	1	2	0.83	34.7080	2.3065	0.74	34.4278	2.4812
2	1	2	1	0.46	35.2732	2.8716	0.41	35.1920	3.2453
	1	2	3	0.15			0.12		
	1	2	5	0.20			0.16		
3	2	3	0	0.14	36.4987	4.0971	0.13	36.3477	4.4010
	2	3	2	0.10			0.10		
	0	1	4	0.62			0.60		
4	1	2	1	0.22	38.0932	5.6917	0.23	37.9022	5.9555
	1	2	3	0.69			0.69		
5	1	0	3	0.51	39.6748	7.2733	0.50	39.4643	7.5177
	1	1	3	0.28			0.28		
6	1	0	3	0.27	40.8630	8.4615	0.28	40.6620	8.7153
	1	1	3	0.55			0.53		
7	2	3	0	0.38	43.7536	11.3521	0.38	43.5044	11.5578
	2	3	2	0.53			0.52		
8	2	2	2	0.61	45.3561	12.9546	0.61	45.0759	13.1292
9	2	1	2	0.79	46.2462	13.8447	0.79	45.9754	14.0287
10	2	2	2	0.26	47.5995	15.1980	0.26	47.3295	15.3829
	2	3	2	0.10			0.10		
	0	1	4	0.11			0.11		
	2	2	4	0.19			0.20		
11	2	1	4	0.11	50.0506	17.6491	0.11	49.8005	17.8539
	2	2	4	0.43			0.43		
	1	2	5	0.20			0.19		
12	2	1	4	0.38	50.3375	17.9359	0.37	50.0826	18.1360
	1	2	5	0.31			0.32		
13	2	3	0	0.16	52.7060	20.3044	0.17	52.4235	20.4769
	2	3	2	0.11			0.11		
	0	1	4	0.13			0.13		
	2	1	4	0.24			0.24		
	2	2	4	0.14			0.14		
14	3	3	1	0.12	54.6149	22.2134	0.13	54.2469	22.3003
	2	3	4	0.54			0.52		
15	3	3	1	0.50	55.8272	23.4256	0.53	55.5397	23.5931
	2	3	4	0.11			0.14		
16	3	2	1	0.67	56.2352	23.8337	0.69	55.8656	23.9190
17	3	3	1	0.19	56.9768	24.5753	0.18	56.7111	24.7644
	0	1	2	0.31			0.16		
	2	3	6	0.11			0.10		
18	1	2	1	0.17	57.2657	24.8642	0.12	57.0464	25.0997
	0	1	2	0.18			0.29		
	3	2	3	0.15			0.11		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
19	1	2	1	0.16	58.7722	26.3707	0.24	58.5787	26.6321
	3	3	3	0.20			0.37		
	0	1	4	0.17			???		
20	0	1	4	0.32	58.9163	26.5148	0.40	58.7443	26.7976
21	1	0	3	0.21	59.2624	26.8609	0.24	59.0089	27.0622
	3	2	3	0.20			0.20		
	3	3	3	0.23			0.14		
$J^P = 4^f$									
1	0	1	4	0.78	38.4264	6.0249	0.77	38.2464	6.2997
2	1	2	3	0.79	40.2010	7.7994	0.78	40.0142	8.0675
	1	2	5	0.12			0.12		
3	1	1	3	0.86	41.0746	8.6731	0.84	40.8708	8.9241
4	2	3	2	0.69	45.8558	13.4543	0.68	45.5960	13.6494
	2	3	4	0.20			0.18		
5	1	1	5	0.75	46.1409	13.7394	0.79	45.9675	14.0208
6	2	2	2	0.67	46.4659	14.0644	0.74	46.1699	14.2233
7	2	1	4	0.38	50.0232	17.6216	0.38	49.7583	17.8116
	2	2	4	0.24			0.24		
8	2	1	4	0.46	50.9268	18.5253	0.46	50.6723	18.7257
	2	2	4	0.21			0.23		
9	1	2	3	0.13	51.7272	19.3257	0.13	51.4500	19.5033
	2	2	4	0.28			0.26		
	1	2	5	0.45			0.45		
10	2	3	2	0.12	54.7841	22.3826	0.12	54.4896	22.5430
	0	1	4	0.18			0.16		
	2	3	4	0.32			0.31		
11	3	4	1	0.65	55.1855	22.7840	0.62	54.8444	22.8978
	3	4	3	0.24			0.24		
12	3	3	1	0.65	56.5553	24.1538	0.65	56.1905	24.2438
13	3	2	3	0.47	58.6415	26.2400	0.48	58.3112	26.3646
	3	4	3	0.11			0.10		
14	0	1	4	0.33	58.9101	26.5086	0.27	58.7044	26.7578
	2	2	6	0.44			0.49		
15	3	2	3	0.15	59.3100	26.9085	0.15	59.0637	27.1171
	3	3	3	0.20			0.21		
	0	1	4	0.16			0.21		
	2	3	6	0.18			0.16		
$J^P = 4^e$									
1	0	1	3	0.84	36.6606	4.2591	0.72	36.3804	4.4337
2	1	2	2	0.56	37.0316	4.6301	0.49	36.9782	5.0315
	1	2	6	0.16			0.12		
3	2	3	1	0.23	38.6763	6.2748	0.23	38.5092	6.5625
	0	1	5	0.53			0.53		
4	1	2	2	0.14	40.5128	8.1113	0.15	40.3139	8.3672
	1	2	4	0.76			0.76		
5	1	0	4	0.51	41.8046	9.4031	0.50	41.5884	9.6417
	1	1	4	0.28			0.28		
6	1	0	4	0.29	43.2603	10.8588	0.30	43.0625	11.1158
	1	1	4	0.54			0.53		
7	2	3	1	0.30	45.8924	13.4908	0.30	45.6425	13.6959
	2	3	3	0.58			0.58		
8	2	2	3	0.59	47.1509	14.7493	0.59	46.8653	14.9186
	0	1	5	0.11			0.11		
9	2	1	3	0.73	48.0473	15.6458	0.73	47.7758	15.8292
	2	2	3	0.11			0.11		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
10	2	3	1	0.12	49.8705	17.4690	0.12	49.6108	17.6642
	2	2	3	0.20			0.19		
	2	3	3	0.13			0.13		
	0	1	5	0.19			0.19		
	2	2	5	0.14			0.14		
11	2	1	5	0.13	52.8394	20.4379	0.14	52.5864	20.6398
	2	2	5	0.44			0.45		
	1	2	6	0.17			0.15		
12	2	1	5	0.27	53.0923	20.6907	0.26	52.8440	20.8973
	1	2	6	0.40			0.41		
13	3	4	0	0.11	54.8101	22.4086	0.14	54.5110	22.5643
	2	3	1	0.12			0.12		
	2	1	5	0.29			0.27		
14	2	2	5	0.17	55.1764	22.7749	0.16	54.8356	22.8890
	3	4	0	0.30			0.27		
	3	4	2	0.54			0.54		
15	3	3	2	0.45	56.5382	24.1367	0.45	56.1680	24.2214
	2	3	5	0.18			0.17		
16	3	2	2	0.33	57.5330	25.1315	0.57	57.1791	25.2325
	2	3	5	0.27			0.14		
17	3	2	2	0.37	57.6462	25.2447	0.12	57.3734	25.4267
	3	3	2	0.17			0.25		
	0	1	3	0.12			0.15		
18	2	3	5	0.12	58.4437	26.0422	0.28	58.1658	26.2191
	3	4	0	0.12			0.13		
	1	2	2	0.20			0.19		
	3	3	2	0.13			0.10		
	3	4	2	0.14			0.15		
19	0	1	3	0.50	58.8546	26.4531	0.55	58.7134	26.7667
	2	3	5	0.17			0.14		
$J^P = 5^f$									
1	0	1	5	0.77	41.4402	9.0387	0.76	41.2618	9.3151
2	1	2	4	0.77	42.9838	10.5823	0.76	42.7984	10.8518
3	1	1	4	0.82	43.5344	11.1328	0.81	43.3325	11.3859
4	2	2	3	0.42	48.3552	15.9537	0.42	48.0808	16.1341
	2	3	3	0.40			0.40		
5	2	2	3	0.37	48.6146	16.2131	0.37	48.3815	16.4348
	2	3	3	0.29			0.29		
	2	3	5	0.22			0.23		
6	1	1	6	0.79	49.5904	17.1889	0.80	49.3657	17.4191
7	2	1	5	0.41	53.0253	20.6237	0.42	52.7689	20.8222
	2	2	5	0.20			0.20		
	2	3	5	0.12			0.12		
8	2	1	5	0.42	53.8724	21.4709	0.42	53.6212	21.6746
	2	2	5	0.21			0.23		
	1	2	6	0.12			0.10		
9	1	2	4	0.12	54.6742	22.2727	0.12	54.3816	22.4350
	2	2	5	0.31			0.30		
	1	2	6	0.40			0.40		
10	2	3	3	0.11	57.0171	24.6156	0.10	56.7393	24.7926
	0	1	5	0.19			0.17		
	2	2	5	0.11			0.10		
	2	3	5	0.29			0.28		
11	3	4	2	0.57	57.6266	25.2251	0.54	57.2894	25.3427
	3	4	4	0.26			0.26		
12	3	3	2	0.67	58.3278	25.9263	0.67	57.9611	26.0144

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 5^e$									
1	0	1	4	0.88	39.1740	6.8281	0.88	38.8764	6.9298
2	1	2	3	0.66	39.2296	6.8281	0.42	39.2150	7.2684
	1	2	7	0.13					
	0	1	4				0.31		
3	2	3	2	0.32	41.2255	8.8239	0.33	41.0488	9.1021
	0	1	6	0.44			0.44		
4	1	2	5	0.77	43.5153	11.1138	0.76	43.2998	11.3532
5	1	0	5	0.48	44.4993	12.0977	0.48	44.2843	12.3376
	1	1	5	0.27			0.27		
6	1	0	5	0.31	46.1867	13.7851	0.32	45.9932	14.0466
	1	1	5	0.53			0.52		
7	2	3	2	0.26	48.5662	16.1647	0.26	48.3167	16.3701
	2	3	4	0.59			0.59		
8	2	1	4	0.17	49.5070	17.1054	0.17	49.2169	17.2703
	2	2	4	0.52			0.51		
	0	1	6	0.11			0.11		
9	2	1	4	0.63	50.4763	18.0748	0.63	50.2040	18.2574
	2	2	4	0.23			0.24		
10	2	3	2	0.13	52.6219	20.2204	0.13	52.3719	20.4253
	2	2	4	0.15			0.15		
	2	3	4	0.16			0.16		
	0	1	6	0.27			0.27		
11	2	1	6	0.18	56.1240	23.7224	0.18	55.8665	23.9198
	2	2	6	0.44			0.45		
12	1	2	3	0.10	56.2946	23.8931	0.10	56.0612	24.1145
	2	1	6	0.12			0.13		
	1	2	7	0.52			0.51		
13	3	4	1	0.38	57.3480	24.9465	0.39	56.9966	25.0500
	3	4	3	0.14			0.14		
	2	1	6	0.13			0.11		
14	3	4	3	0.42	57.7757	25.3742	0.43	57.4381	25.4915
	2	1	6	0.15			0.14		
15	3	3	3	0.43	58.6304	26.2289	0.39	58.3253	26.3786
	2	1	6	0.12			0.16		
16	3	2	3	0.56	59.5751	27.1736	0.56	59.6805	27.2520
	3	3	3	0.25			0.13		
$J^P = 6^f$									
1	0	1	6	0.76	44.9964	12.5949	0.74	44.8248	12.8782
2	1	1	5	0.26	46.2712	13.8697	0.28	46.0842	14.1375
	1	2	5	0.63			0.60		
3	1	1	5	0.63	46.5931	14.1916	0.61	46.3913	14.4447
	1	2	5	0.18			0.20		
4	2	2	4	0.74	51.0251	18.6235	0.73	50.7545	18.8078
	2	3	4	0.11			0.11		
5	2	3	4	0.58	51.6732	19.2717	0.57	51.4318	19.4852
	2	3	6	0.23			0.23		
6	1	1	7	0.58	53.4719	21.0704	0.75	53.2482	21.3015
7	2	1	6	0.43	56.5836	24.9430	0.45	56.3346	24.3880
	2	2	6	0.17			0.17		
	2	3	6	0.15			0.14		
8	2	1	6	0.38	57.3445	24.9430	0.38	57.0976	25.1510
	2	2	6	0.19			0.20		
	2	3	6	0.10			0.10		
	1	2	7	0.15			0.13		

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1					
9	1	2	5	0.12	58.1092	25.7077	0.12	57.7997	25.8531					
	2	2	6	0.32			0.32							
	1	2	7	0.33			0.32							
	10	0	1	6			0.20			59.7584	27.3568	0.19	59.5065	27.5599
		2	2	6			0.13					0.11		
2		3	6	0.26	0.25									
$J^P = 6^e$														
1	1	2	4	0.62	41.8703	9.4688	0.72	41.7716	9.8249					
	1	2	8	0.10			0.10							
2	0	1	5	0.81	42.2424	9.8409	0.84	42.0502	10.1036					
3	2	3	3	0.41	44.1324	11.7308	0.43	43.9439	11.9972					
	0	1	7	0.34			0.35							
4	3	4	2	0.10	46.9712	14.5697	0.11	46.7249	14.7782					
	1	2	6	0.63			0.61							
5	1	0	6	0.39	47.8114	15.4099	0.38	47.6141	15.6674					
	1	1	6	0.23			0.22							
	1	2	6	0.18			0.20							
6	1	0	6	0.34	49.6305	17.2290	0.35	49.4428	17.4961					
	1	1	6	0.51			0.50							
7	2	3	3	0.22	51.7937	19.3922	0.22	51.5458	19.5991					
	2	3	5	0.61			0.61							
8	2	1	5	0.28	52.4118	20.0103	0.28	52.1172	20.1705					
	2	2	5	0.43			0.42							
	0	1	7	0.12			0.12							
9	2	1	5	0.52	53.5135	21.1120	0.52	53.2400	21.2934					
	2	2	5	0.35			0.36							
10	2	3	3	0.12	55.8752	23.4737	0.12	55.6354	23.6887					
	2	2	5	0.11			0.11							
	2	3	5	0.19			0.18							
	0	1	7	0.35			0.35							
11	3	4	2	0.24	59.6276	27.2261	0.30	59.2987	27.3521					
	1	2	4	0.11			0.10							
	2	2	7	0.22			0.17							
12	0	1	5	0.33	59.6739	27.2724	0.32	59.4755	27.5289					
	2	1	7	0.18			0.22							
	2	2	7	0.13			0.18							
	1	2	8	0.14			0.10							
	$J^P = 7^f$													
1	2	3	5	0.12	49.0387	16.6371	0.12	48.8902	16.9435					
	0	1	7	0.72			0.72							
2	1	1	6	0.65	49.9833	17.5817	0.70	49.7709	17.8243					
	1	2	6	0.28			0.23							
3	1	1	6	0.23	50.3126	17.9110	0.19	50.1187	18.1721					
	1	2	6	0.54			0.58							
	1	2	8	0.10			0.10							
4	2	2	5	0.80	54.1802	21.7786	0.79	53.9114	21.9648					
5	2	3	5	0.63	55.2624	22.8609	0.63	55.0198	23.0732					
	2	3	7	0.19			0.19							
6	3	3	4	0.10	57.7606	25.3591	0.10	57.5299	25.5832					
	1	1	8	0.68			0.67							

Tabela XI. *Kontynuacja.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 7^e$									
1	1	2	5	0.63	44.9545	12.5530	0.73	44.9198	12.9732
2	0	1	6	0.80	45.8428	13.4413	0.86	45.6077	13.6610
3	2	3	4	0.49	47.4090	15.0075	0.52	47.2058	15.2592
	0	1	8	0.26			0.27		
4	3	4	3	0.18	50.6930	18.2915	0.19	50.4229	18.4762
	1	0	7	0.14			0.15		
	1	1	7	0.14			0.14		
	1	2	7	0.36			0.36		
5	1	0	7	0.24	51.8414	19.4399	0.24	51.6591	19.7125
	1	1	7	0.15			0.15		
	1	2	7	0.45			0.46		
6	1	0	7	0.38	53.5745	21.1730	0.39	53.3941	21.4475
	1	1	7	0.47			0.47		
7	2	3	4	0.14	55.5497	23.1482	0.13	55.2922	23.3456
	2	3	6	0.61			0.59		
8	2	1	6	0.34	55.8739	23.4724	0.33	55.5849	23.6382
	2	2	6	0.29			0.27		
	0	1	8	0.16			0.17		
9	2	1	6	0.43	57.1309	24.7294	0.43	56.8557	24.9090
	2	2	6	0.45			0.45		
10	2	3	4	0.10	59.6336	27.2321	0.10	59.4058	27.4592
	2	3	6	0.21			0.20		
	0	1	8	0.41			0.42		
$J^P = 8^f$									
1	2	3	6	0.12	53.4406	21.0391	0.14	53.3473	21.4007
	0	1	8	0.57			0.61		
2	1	1	7	0.66	54.2040	21.8025	0.74	53.9358	21.9892
	1	2	7	0.18			0.14		
3	1	2	7	0.65	54.6344	22.2329	0.68	54.4468	22.5002
4	2	2	6	0.82	57.8690	25.4675	0.82	57.6022	25.6555
5	2	3	6	0.65	59.3157	26.9142	0.64	59.0759	27.1292
	2	3	8	0.15			0.15		
$J^P = 8^e$									
1	1	2	6	0.62	48.4607	16.0592	0.69	48.4596	16.5129
2	1	2	6	0.16	49.9507	17.5492	0.11	49.6979	17.7513
	0	1	7	0.77			0.79		
3	2	3	5	0.55	51.0886	18.6871	0.57	50.8749	18.9282
	0	1	9	0.19			0.19		
4	3	4	4	0.24	54.6744	22.2728	0.25	54.3971	22.4505
	1	0	8	0.18			0.18		
	1	1	8	0.17			0.17		
	1	2	8	0.21			0.22		
5	1	0	8	0.14	56.5059	24.1044	0.14	56.3259	24.3792
	1	1	8	0.13			0.13		
	1	2	8	0.60			0.60		
6	1	0	8	0.42	57.9919	25.5904	0.42	57.8207	25.8740
	1	1	8	0.43			0.43		
7	2	1	7	0.25	59.5976	27.1961	0.27	59.2936	27.8869
	2	2	7	0.25			0.26		
	2	3	7	0.28			0.25		

Tabela XI. *Kontynuacja – koniec.*

$n_{J,P}$	j_2	j_{12}	l	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 9^f$									
1	2	3	7	0.10	58.0538	25.6523	0.10	57.9881	26.0414
	1	1	8	0.38			0.38		
	0	1	9	0.36			0.36		
2	1	1	8	0.44	59.0582	26.6566	0.47	58.7677	26.8211
	1	2	8	0.24			0.20		
	0	1	9	0.21			0.21		
3	1	2	8	0.61	59.4475	27.0460	0.65	59.2595	27.3128
$J^P = 9^e$									
1	1	2	7	0.58	52.3592	19.9577	0.64	52.3833	20.4366
2	1	2	7	0.23	54.5183	22.1168	0.20	54.2360	22.2894
	0	1	8	0.67			0.64		
3	2	3	6	0.55	55.2197	22.8182	0.56	55.0167	23.0700
	0	1	8	0.15			0.20		
	0	1	10	0.12			0.11		
4	3	4	5	0.31	58.9628	26.5613	0.32	58.6837	26.7370
	1	0	9	0.16			0.17		
	1	1	9	0.17			0.17		
	1	2	9	0.14			0.14		
$J^P = 10^f$									
$J^P = 10^e$									
1	1	2	8	0.55	56.6165	24.2150	0.58	56.6557	24.7091
	0	1	9	0.12			0.11		
2	2	3	7	0.31	59.4277	27.0262	0.25	59.0974	27.1508
	1	2	8	0.16			0.31		
	0	1	9	0.17			0.31		
3	2	3	7				0.37	59.7314	27.7847
	0	1	9				0.52		

Tabela XII. Lista przejść oscylacyjno-rotacyjnych $(J', P', n'_{J',P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J,P}, 0)$ w kompleksie *para*D₂-CO obliczonych z poziomów energetycznych zaprezentowanych w tabeli XI dla powierzchni V_{23} uśrednionej po drganiach cząsteczek. Intensywności przejść I obliczono dla temperatur 1 K, 2 K, 3 K i 4 K względem najbardziej intensywnego przejścia $(2, f, 2, 1) \leftarrow (1, f, 1, 0)$ o energii 3.1812 cm⁻¹. Jego intensywność przyjęto równą 1, a intensywności innych przejść są podane jeśli są nie mniejsze niż 0.01. E_i i E_f to energie stanów, odpowiednio, początkowego i końcowego. Energie odpowiadające energiom doświadczalnym przejść w podczerwieni otrzymujemy po dodaniu energii przejścia fundamentalnego $v_2 = 1 \leftarrow v_2 = 0$ w cząsteczce CO wynoszącego 2142.2711 cm⁻¹.

Kontynuacja tabeli na następnych stronach.

$(J', P', n'_{J',P'})$	$(J, P, n_{J,P})$	E_f	E_i	ΔE	$I(4\text{ K})$	$I(3\text{ K})$	$I(2\text{ K})$	$I(1\text{ K})$
(2, e, 5)	(3, e, 9)	37.9112	46.2462	-8.3350	0.010			
(3, f, 2)	(4, f, 4)	37.7716	45.8558	-8.0841	0.018			
(3, e, 4)	(4, e, 7)	37.9022	45.8924	-7.9902	0.018			
(2, f, 2)	(3, f, 5)	36.0836	43.7524	-7.6688	0.038	0.010		
(2, e, 4)	(3, e, 7)	36.1158	43.7536	-7.6378	0.038	0.010		
(3, f, 3)	(4, f, 6)	38.9899	46.4659	-7.4760	0.014			
(2, f, 3)	(3, f, 6)	37.6883	44.8956	-7.2073	0.020			
(3, e, 3)	(3, f, 4)	36.3477	43.2861	-6.9384	0.013			
(1, f, 2)	(2, f, 5)	36.9471	43.8778	-6.9307	0.016			
(2, e, 3)	(2, f, 4)	34.6209	40.9925	-6.3716	0.019			
(3, e, 1)	(4, e, 4)	34.4278	40.5128	-6.0850	0.010			
(4, e, 3)	(5, e, 5)	38.5092	44.4993	-5.9900	0.030			
(3, f, 2)	(3, e, 7)	37.7716	43.7536	-5.9820	0.011			
(5, e, 3)	(6, e, 4)	41.0488	46.9712	-5.9224	0.015			
(3, e, 4)	(3, f, 5)	37.9022	43.7524	-5.8503	0.011			
(1, f, 1)	(0, f, 1)	32.7237	38.3617	-5.6380	0.026	0.013		
(3, e, 3)	(4, e, 5)	36.3477	41.8046	-5.4570	0.074	0.025		
(2, f, 1)	(1, f, 3)	33.9610	39.3159	-5.3548	0.037	0.017		
(5, f, 1)	(6, f, 3)	41.2618	46.5931	-5.3313	0.018			
(3, e, 2)	(4, e, 4)	35.1920	40.5128	-5.3208	0.015			
(4, f, 1)	(5, f, 3)	38.2464	43.5344	-5.2880	0.034			
(3, f, 1)	(4, f, 3)	35.8064	41.0746	-5.2683	0.051	0.019		
(5, e, 1)	(6, e, 3)	38.8764	44.1324	-5.2559	0.036			
(2, f, 1)	(3, f, 3)	33.9610	39.1980	-5.2370	0.061	0.028		
(3, f, 1)	(2, f, 4)	35.8064	40.9925	-5.1861	0.029	0.011		
(0, f, 1)	(1, f, 4)	38.1727	43.3513	-5.1787	0.011			
(1, f, 1)	(2, f, 3)	32.7237	37.9020	-5.1783	0.046	0.025		
(2, e, 1)	(3, e, 4)	33.0362	38.0932	-5.0570	0.040	0.022		
(2, e, 3)	(3, e, 5)	34.6209	39.6748	-5.0540	0.120	0.053	0.011	
(4, f, 1)	(3, f, 4)	38.2464	43.2861	-5.0397	0.016			
(4, e, 3)	(5, e, 4)	38.5092	43.5153	-5.0061	0.023			
(5, e, 2)	(6, e, 3)	39.2150	44.1324	-4.9173	0.026			
(2, e, 1)	(2, f, 3)	33.0362	37.9020	-4.8658	0.128	0.070	0.021	

Tabela XII. *Kontynuacja.*

$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_{f}	E_{i}	ΔE	$I(4 \text{ K})$	$I(3 \text{ K})$	$I(2 \text{ K})$	$I(1 \text{ K})$
(4, e, 1)	(5, e, 3)	36.3804	41.2255	-4.8451	0.052	0.019		
(3, e, 1)	(3, f, 3)	34.4278	39.1980	-4.7701	0.097	0.046	0.010	
(4, f, 1)	(5, f, 2)	38.2464	42.9838	-4.7375	0.023			
(4, e, 1)	(4, f, 3)	36.3804	41.0746	-4.6943	0.052	0.019		
(5, e, 1)	(5, f, 3)	38.8764	43.5344	-4.6579	0.016			
(3, e, 1)	(2, e, 6)	34.4278	39.0028	-4.5749	0.110	0.053	0.012	
(4, e, 1)	(3, e, 6)	36.3804	40.8630	-4.4827	0.075	0.029		
(3, f, 1)	(4, f, 2)	35.8064	40.2010	-4.3946	0.074	0.031		
(5, e, 1)	(4, e, 6)	38.8764	43.2603	-4.3839	0.032			
(2, e, 2)	(3, e, 4)	33.8131	38.0932	-4.2801	0.045	0.024		
(3, e, 1)	(4, e, 3)	34.4278	38.6763	-4.2485	0.082	0.041	0.010	
(4, e, 2)	(5, e, 3)	36.9782	41.2255	-4.2473	0.086	0.032		
(3, e, 3)	(4, e, 4)	36.3477	40.5128	-4.1651	0.036	0.014		
(2, f, 1)	(2, e, 5)	33.9610	38.1153	-4.1543	0.059	0.031		
(5, e, 1)	(5, f, 2)	38.8764	42.9838	-4.1074	0.027			
(4, e, 2)	(4, f, 3)	36.9782	41.0746	-4.0964	0.013			
(2, e, 2)	(2, f, 3)	33.8131	37.9020	-4.0889	0.019	0.011		
(5, e, 2)	(4, e, 6)	39.2150	43.2603	-4.0453	0.022			
(3, e, 2)	(3, f, 3)	35.1920	39.1980	-4.0060	0.017			
(2, f, 1)	(3, f, 2)	33.9610	37.9592	-3.9982	0.167	0.091	0.027	
(4, e, 2)	(3, e, 6)	36.9782	40.8630	-3.8848	0.022			
(3, f, 1)	(3, e, 5)	35.8064	39.6748	-3.8685	0.046	0.020		
(4, e, 1)	(4, f, 2)	36.3804	40.2010	-3.8206	0.062	0.026		
(3, e, 2)	(2, e, 6)	35.1920	39.0028	-3.8108	0.024	0.012		
(5, e, 2)	(5, f, 2)	39.2150	42.9838	-3.7688	0.019			
(4, f, 1)	(4, e, 5)	38.2464	41.8046	-3.5583	0.032	0.011		
(1, f, 1)	(2, f, 2)	32.7237	36.2715	-3.5478	0.294	0.197	0.088	
(3, e, 1)	(3, f, 2)	34.4278	37.9592	-3.5314	0.093	0.051	0.015	
(3, e, 2)	(4, e, 3)	35.1920	38.6763	-3.4843	0.172	0.086	0.022	
(2, e, 3)	(3, e, 4)	34.6209	38.0932	-3.4724	0.049	0.026		
(2, e, 1)	(3, e, 3)	33.0362	36.4987	-3.4624	0.119	0.078	0.033	
(2, f, 4)	(2, e, 7)	40.7892	44.1201	-3.3309	0.010			
(2, e, 3)	(2, f, 3)	34.6209	37.9020	-3.2811	0.022	0.012		
(5, f, 1)	(5, e, 5)	41.2618	44.4993	-3.2375	0.022			
(2, e, 1)	(2, f, 2)	33.0362	36.2715	-3.2353	0.089	0.059	0.027	
(4, e, 2)	(4, f, 2)	36.9782	40.2010	-3.2228	0.022			
(5, e, 1)	(6, e, 1)	38.8764	41.8703	-2.9939	0.053	0.018		
(6, f, 1)	(6, e, 5)	44.8248	47.8114	-2.9866	0.013			
(3, e, 3)	(3, f, 3)	36.3477	39.1980	-2.8503	0.016			
(4, e, 1)	(5, e, 2)	36.3804	39.2296	-2.8492	0.185	0.087	0.019	
(3, e, 2)	(3, f, 2)	35.1920	37.9592	-2.7672	0.034	0.019		
(2, e, 2)	(3, e, 3)	33.8131	36.4987	-2.6855	0.257	0.167	0.070	
(5, e, 2)	(6, e, 1)	39.2150	41.8703	-2.6553	0.067	0.023		
(3, e, 3)	(2, e, 6)	36.3477	39.0028	-2.6551	0.011			
(3, e, 1)	(4, e, 2)	34.4278	37.0316	-2.6038	0.325	0.198	0.074	
(5, e, 1)	(5, f, 1)	38.8764	41.4402	-2.5638	0.023			
(2, e, 2)	(2, f, 2)	33.8131	36.2715	-2.4584	0.049	0.032	0.014	
(2, f, 1)	(2, e, 4)	33.9610	36.3040	-2.3430	0.214	0.142	0.063	
(3, e, 3)	(4, e, 3)	36.3477	38.6763	-2.3286	0.016			
(3, f, 1)	(3, e, 4)	35.8064	38.0932	-2.2869	0.212	0.114	0.033	
(4, f, 1)	(4, e, 4)	38.2464	40.5128	-2.2664	0.121	0.048		
(5, f, 1)	(5, e, 4)	41.2618	43.5153	-2.2536	0.042	0.012		
(4, e, 2)	(5, e, 2)	36.9782	39.2296	-2.2514	0.092	0.043		
(2, e, 1)	(3, e, 2)	33.0362	35.2732	-2.2369	0.428	0.322	0.182	0.033
(3, e, 1)	(4, e, 1)	34.4278	36.6606	-2.2328	0.023	0.015		
(5, e, 2)	(5, f, 1)	39.2150	41.4402	-2.2252	0.016			
(4, e, 1)	(4, f, 1)	36.3804	38.4264	-2.0460	0.046	0.024		

Tabela XII. *Kontynuacja.*

$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_{f}	E_{i}	ΔE	$I(4 \text{ K})$	$I(3 \text{ K})$	$I(2 \text{ K})$	$I(1 \text{ K})$
(2, e, 3)	(3, e, 3)	34.6209	36.4987	-1.8778	0.046	0.030	0.013	
(3, e, 1)	(2, e, 4)	34.4278	36.3040	-1.8762	0.014			
(3, e, 2)	(4, e, 2)	35.1920	37.0316	-1.8396	0.103	0.062	0.023	
(4, e, 1)	(3, e, 4)	36.3804	38.0932	-1.7129	0.015			
(4, e, 3)	(4, f, 2)	38.5092	40.2010	-1.6918	0.024			
(2, e, 1)	(3, e, 1)	33.0362	34.7080	-1.6718	0.030	0.024	0.015	
(2, e, 3)	(2, f, 2)	34.6209	36.2715	-1.6506	0.038	0.025	0.011	
(3, e, 3)	(3, f, 2)	36.3477	37.9592	-1.6115	0.041	0.022		
(3, e, 1)	(3, f, 1)	34.4278	35.9862	-1.5584	0.090	0.062	0.030	
(3, e, 2)	(4, e, 1)	35.1920	36.6606	-1.4686	0.029	0.019		
(2, e, 2)	(3, e, 2)	33.8131	35.2732	-1.4600	0.095	0.071	0.040	
(4, e, 2)	(4, f, 1)	36.9782	38.4264	-1.4482	0.067	0.035		
(4, f, 2)	(5, f, 1)	40.0142	41.4402	-1.4260	0.022			
(2, e, 1)	(2, f, 1)	33.0362	34.1403	-1.1040	0.147	0.127	0.094	0.039
(2, e, 2)	(3, e, 1)	33.8131	34.7080	-0.8949	0.052	0.042	0.027	
(3, e, 2)	(3, f, 1)	35.1920	35.9862	-0.7942	0.179	0.123	0.059	
(3, e, 3)	(4, e, 2)	36.3477	37.0316	-0.6839	0.024	0.015		
(3, f, 2)	(4, f, 1)	37.7716	38.4264	-0.6547	0.039	0.020		
(2, e, 3)	(3, e, 2)	34.6209	35.2732	-0.6523	0.055	0.042	0.024	
(3, f, 1)	(2, f, 2)	35.8064	36.2715	-0.4651	0.037	0.024	0.011	
(2, e, 2)	(2, f, 1)	33.8131	34.1403	-0.3271	0.312	0.269	0.200	0.082
(2, f, 1)	(2, e, 2)	33.9610	33.9380	0.0230	0.453	0.400	0.312	0.148
(2, f, 2)	(3, f, 1)	36.0836	35.9862	0.0974	0.041	0.028	0.013	
(4, f, 1)	(3, f, 2)	38.2464	37.9592	0.2872	0.046	0.025		
(3, e, 3)	(3, f, 1)	36.3477	35.9862	0.3615	0.013			
(3, e, 2)	(2, e, 3)	35.1920	34.7294	0.4626	0.040	0.032	0.021	
(4, e, 2)	(3, e, 3)	36.9782	36.4987	0.4795	0.021	0.013		
(2, e, 3)	(2, f, 1)	34.6209	34.1403	0.4806	0.047	0.040	0.030	0.012
(3, e, 1)	(2, e, 2)	34.4278	33.9380	0.4898	0.046	0.040	0.031	0.015
(3, f, 1)	(3, e, 2)	35.8064	35.2732	0.5332	0.294	0.221	0.125	0.023
(5, e, 2)	(4, e, 3)	39.2150	38.6763	0.5387	0.011			
(2, f, 1)	(2, e, 1)	33.9610	33.3231	0.6380	0.120	0.114	0.103	0.076
(5, f, 1)	(4, f, 2)	41.2618	40.2010	1.0608	0.034	0.014		
(3, f, 1)	(3, e, 1)	35.8064	34.7080	1.0984	0.091	0.074	0.048	0.013
(3, e, 1)	(2, e, 1)	34.4278	33.3231	1.1048	0.191	0.181	0.164	0.121
(4, e, 1)	(3, e, 2)	36.3804	35.2732	1.1072	0.036	0.027	0.015	
(4, e, 4)	(5, e, 1)	40.3139	39.1740	1.1398	0.022	0.010		
(4, f, 1)	(4, e, 2)	38.2464	37.0316	1.2148	0.151	0.092	0.034	
(3, e, 4)	(4, e, 1)	37.9022	36.6606	1.2416	0.031	0.020		
(3, f, 2)	(3, e, 3)	37.7716	36.4987	1.2730	0.081	0.053	0.022	
(4, f, 2)	(4, e, 3)	40.0142	38.6763	1.3379	0.045	0.022		
(2, f, 2)	(2, e, 3)	36.0836	34.7294	1.3542	0.092	0.074	0.047	0.013
(2, e, 4)	(3, e, 1)	36.1158	34.7080	1.4078	0.030	0.024	0.016	
(5, f, 2)	(5, e, 3)	42.7984	41.2255	1.5730	0.018			
(4, f, 1)	(4, e, 1)	38.2464	36.6606	1.5858	0.054	0.034	0.014	
(4, e, 1)	(3, e, 1)	36.3804	34.7080	1.6724	0.213	0.171	0.111	0.030
(4, e, 2)	(3, e, 2)	36.9782	35.2732	1.7050	0.024	0.018	0.010	
(3, e, 8)	(3, f, 4)	45.0759	43.2861	1.7899	0.012			
(6, f, 1)	(5, f, 2)	44.8248	42.9838	1.8410	0.018			
(5, e, 1)	(4, e, 2)	38.8764	37.0316	1.8448	0.029	0.018		
(5, e, 4)	(5, f, 1)	43.2998	41.4402	1.8596	0.085	0.030		
(3, e, 2)	(2, e, 1)	35.1920	33.3231	1.8689	1.003	0.954	0.862	0.637
(4, e, 4)	(4, f, 1)	40.3139	38.4264	1.8875	0.251	0.129	0.034	
(3, e, 4)	(3, f, 1)	37.9022	35.9862	1.9160	0.450	0.311	0.148	0.016
(2, e, 4)	(2, f, 1)	36.1158	34.1403	1.9755	0.467	0.403	0.299	0.123
(5, f, 1)	(5, e, 2)	41.2618	39.2296	2.0322	0.078	0.036		
(5, f, 1)	(5, e, 1)	41.2618	39.1740	2.0877	0.014			

Tabela XII. *Kontynuacja.*

$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_f	E_i	ΔE	$I(4 \text{ K})$	$I(3 \text{ K})$	$I(2 \text{ K})$	$I(1 \text{ K})$
(1, f, 4)	(2, f, 4)	43.0946	40.9925	2.1021	0.012			
(5, f, 3)	(5, e, 3)	43.3325	41.2255	2.1071	0.012			
(2, f, 2)	(2, e, 2)	36.0836	33.9380	2.1456	0.024	0.022	0.017	
(5, e, 2)	(4, e, 2)	39.2150	37.0316	2.1834	0.024	0.014		
(4, f, 3)	(4, e, 3)	40.8708	38.6763	2.1945	0.021	0.011		
(5, e, 1)	(4, e, 1)	38.8764	36.6606	2.2158	0.250	0.160	0.065	
(4, e, 2)	(3, e, 1)	36.9782	34.7080	2.2702	0.833	0.671	0.435	0.119
(2, e, 6)	(3, e, 3)	38.7993	36.4987	2.3006	0.021	0.014		
(3, e, 3)	(2, e, 2)	36.3477	33.9380	2.4097	1.012	0.894	0.697	0.331
(3, f, 3)	(3, e, 3)	38.9899	36.4987	2.4913	0.035	0.023		
(3, f, 2)	(3, e, 2)	37.7716	35.2732	2.4985	0.021	0.016		
(5, e, 2)	(4, e, 1)	39.2150	36.6606	2.5544	0.417	0.265	0.108	
(6, f, 1)	(6, e, 2)	44.8248	42.2424	2.5824	0.011			
(2, f, 2)	(2, e, 1)	36.0836	33.3231	2.7606	0.327	0.311	0.281	0.208
(3, e, 5)	(4, e, 1)	39.4643	36.6606	2.8037	0.013			
(5, e, 5)	(5, f, 1)	44.2843	41.4402	2.8441	0.071	0.026		
(2, e, 7)	(2, f, 4)	43.8472	40.9925	2.8547	0.031	0.012		
(6, f, 1)	(6, e, 1)	44.8248	41.8703	2.9545	0.024			
(2, f, 3)	(2, e, 3)	37.6883	34.7294	2.9589	0.051	0.041	0.026	
(4, f, 2)	(4, e, 2)	40.0142	37.0316	2.9826	0.016			
(3, e, 3)	(2, e, 1)	36.3477	33.3231	3.0246	0.044	0.042	0.038	0.028
(3, f, 2)	(3, e, 1)	37.7716	34.7080	3.0637	0.365	0.294	0.191	0.052
(4, e, 5)	(4, f, 1)	41.5884	38.4264	3.1620	0.115	0.059	0.016	
(3, e, 4)	(2, e, 3)	37.9022	34.7294	3.1728	0.236	0.189	0.122	0.033
(2, f, 2)	(1, f, 1)	36.0836	32.9024	3.1812	1.000	1.000	1.000	1.000
(2, e, 5)	(3, e, 1)	37.9112	34.7080	3.2033	0.025	0.020	0.013	
(4, e, 3)	(3, e, 2)	38.5092	35.2732	3.2360	0.859	0.646	0.366	0.067
(4, f, 2)	(4, e, 1)	40.0142	36.6606	3.3536	0.275	0.175	0.071	
(3, e, 5)	(3, f, 1)	39.4643	35.9862	3.4781	0.178	0.123	0.059	
(2, e, 6)	(3, e, 2)	38.7993	35.2732	3.5261	0.054	0.041	0.023	
(5, f, 2)	(5, e, 1)	42.7984	39.1740	3.6244	0.176	0.083	0.018	
(3, e, 6)	(4, e, 2)	40.6620	37.0316	3.6304	0.037	0.023		
(3, f, 2)	(2, f, 1)	37.7716	34.1403	3.6314	0.669	0.577	0.429	0.176
(3, f, 3)	(3, e, 2)	38.9899	35.2732	3.7168	0.040	0.030	0.017	
(2, f, 3)	(2, e, 2)	37.6883	33.9380	3.7503	0.054	0.048	0.037	0.018
(5, e, 6)	(6, e, 2)	45.9932	42.2424	3.7508	0.085	0.028		
(2, e, 5)	(2, f, 1)	37.9112	34.1403	3.7710	0.246	0.212	0.158	0.065
(4, e, 3)	(3, e, 1)	38.5092	34.7080	3.8012	0.069	0.055	0.036	
(4, e, 4)	(3, e, 3)	40.3139	36.4987	3.8152	0.190	0.123	0.052	
(4, f, 3)	(4, e, 2)	40.8708	37.0316	3.8392	0.023	0.014		
(6, f, 2)	(6, e, 2)	46.0842	42.2424	3.8417	0.087	0.029		
(4, e, 6)	(5, e, 1)	43.0625	39.1740	3.8885	0.232	0.110	0.024	
(3, e, 4)	(2, e, 2)	37.9022	33.9380	3.9642	0.037	0.033	0.025	0.012
(3, e, 6)	(4, e, 1)	40.6620	36.6606	4.0014	0.410	0.261	0.106	
(5, e, 3)	(4, e, 2)	41.0488	37.0316	4.0172	0.594	0.362	0.135	
(4, f, 2)	(3, f, 1)	40.0142	35.9862	4.0280	0.344	0.238	0.114	0.012
(3, e, 10)	(3, f, 4)	47.3295	43.2861	4.0435	0.018			
(2, e, 6)	(3, e, 1)	38.7993	34.7080	4.0913	0.582	0.469	0.304	0.083
(5, e, 6)	(6, e, 1)	45.9932	41.8703	4.1229	0.014			
(6, f, 3)	(6, e, 2)	46.3913	42.2424	4.1489	0.013			
(5, f, 3)	(5, e, 1)	43.3325	39.1740	4.1585	0.114	0.054	0.012	
(4, f, 3)	(4, e, 1)	40.8708	36.6606	4.2102	0.289	0.184	0.075	
(6, f, 2)	(6, e, 1)	46.0842	41.8703	4.2138	0.013			
(3, f, 3)	(3, e, 1)	38.9899	34.7080	4.2819	0.532	0.428	0.278	0.076
(2, f, 5)	(1, f, 3)	43.6110	39.3159	4.2952	0.019			
(2, f, 3)	(2, e, 1)	37.6883	33.3231	4.3652	0.722	0.687	0.621	0.459
(5, f, 6)	(6, f, 1)	49.3657	44.9964	4.3693	0.012			

Tabela XII. *Kontynuacja.*

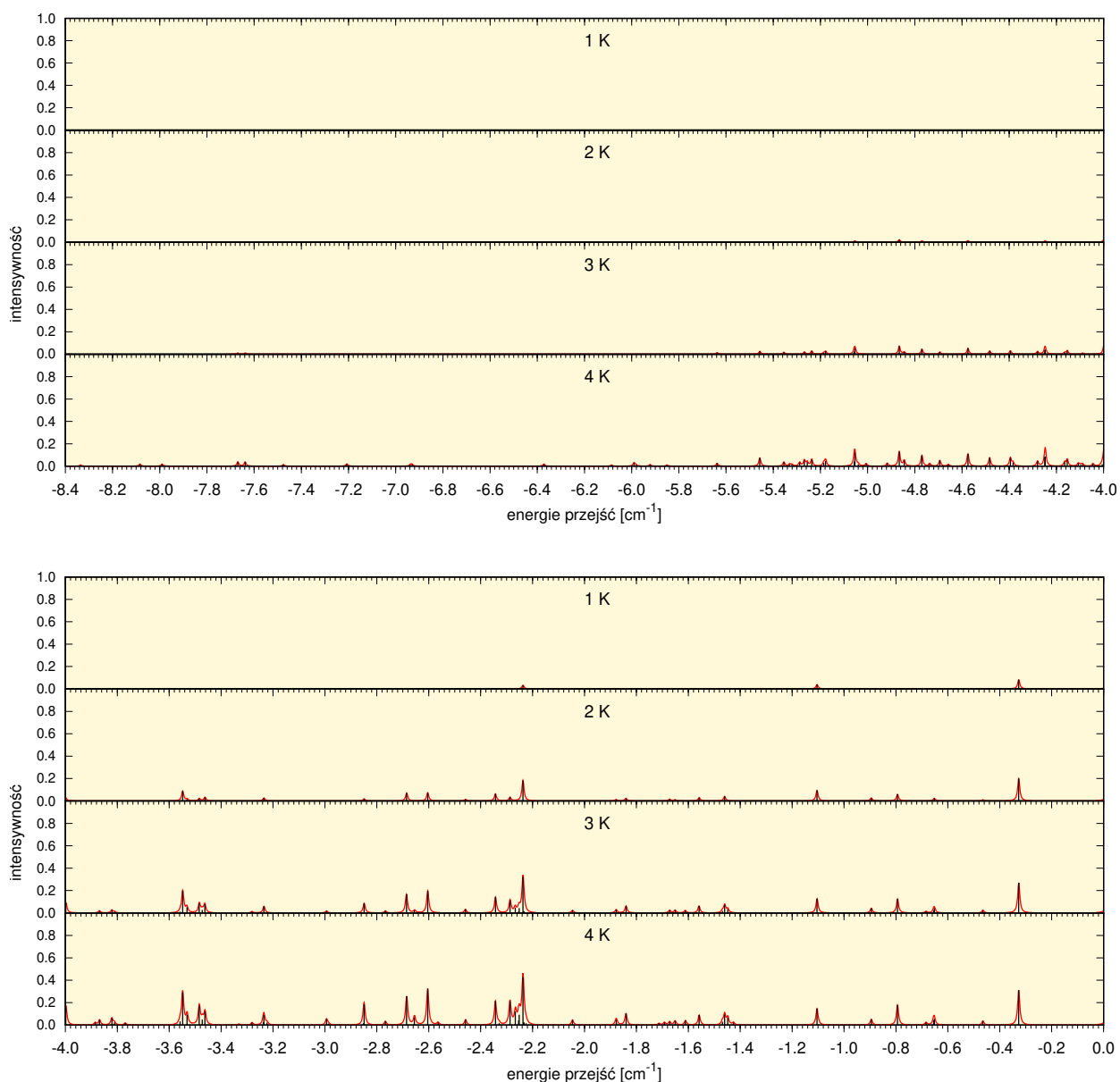
$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_f	E_i	ΔE	$I(4 \text{ K})$	$I(3 \text{ K})$	$I(2 \text{ K})$	$I(1 \text{ K})$
(5, f, 2)	(4, f, 1)	42.7984	38.4264	4.3720	0.119	0.061	0.016	
(5, e, 3)	(4, e, 1)	41.0488	36.6606	4.3882	0.062	0.039	0.016	
(2, e, 9)	(2, f, 4)	45.5189	40.9925	4.5264	0.026			
(4, f, 5)	(5, f, 1)	45.9675	41.4402	4.5272	0.035	0.013		
(5, f, 4)	(5, e, 4)	48.0808	43.5153	4.5654	0.014			
(3, e, 4)	(2, e, 1)	37.9022	33.3231	4.5791	0.334	0.318	0.287	0.212
(5, e, 4)	(4, e, 3)	43.2998	38.6763	4.6235	0.158	0.079	0.020	
(6, f, 2)	(5, f, 1)	46.0842	41.4402	4.6439	0.011			
(3, f, 4)	(4, f, 1)	43.0793	38.4264	4.6529	0.091	0.047	0.013	
(1, f, 4)	(0, f, 1)	43.0946	38.3617	4.7329	0.067	0.035		
(3, e, 5)	(2, e, 3)	39.4643	34.7294	4.7349	0.785	0.630	0.407	0.109
(2, f, 3)	(1, f, 1)	37.6883	32.9024	4.7859	0.280	0.280	0.280	0.280
(2, f, 4)	(3, f, 1)	40.7892	35.9862	4.8030	0.177	0.122	0.058	
(3, f, 3)	(2, f, 1)	38.9899	34.1403	4.8497	0.377	0.325	0.241	0.099
(5, f, 5)	(5, e, 4)	48.3815	43.5153	4.8661	0.011			
(4, f, 3)	(3, f, 1)	40.8708	35.9862	4.8846	0.324	0.224	0.107	0.012
(5, f, 3)	(4, f, 1)	43.3325	38.4264	4.9062	0.216	0.112	0.030	
(6, f, 3)	(5, f, 1)	46.3913	41.4402	4.9511	0.123	0.044		
(1, f, 3)	(2, f, 1)	39.1183	34.1403	4.9781	0.240	0.207	0.154	0.063
(4, e, 4)	(3, e, 2)	40.3139	35.2732	5.0407	0.019	0.014		
(4, f, 4)	(4, e, 4)	45.5960	40.5128	5.0832	0.053	0.021		
(4, e, 5)	(3, e, 3)	41.5884	36.4987	5.0897	0.512	0.332	0.140	0.011
(0, f, 1)	(1, f, 1)	38.1727	32.9024	5.2702	0.186	0.186	0.186	0.186
(5, e, 7)	(5, f, 2)	48.3167	42.9838	5.3329	0.035	0.010		
(3, f, 5)	(3, e, 4)	43.5043	38.0932	5.4111	0.083	0.044	0.013	
(4, e, 7)	(4, f, 2)	45.6425	40.2010	5.4416	0.072	0.030		
(3, e, 7)	(3, f, 2)	43.5044	37.9592	5.5452	0.089	0.049	0.014	
(4, e, 4)	(3, e, 1)	40.3139	34.7080	5.6059	0.138	0.111	0.072	0.020
(5, e, 5)	(4, e, 3)	44.2843	38.6763	5.6080	0.235	0.118	0.029	
(3, e, 8)	(3, f, 3)	45.0759	39.1980	5.8779	0.027	0.013		
(3, e, 6)	(2, e, 3)	40.6620	34.7294	5.9326	0.037	0.030	0.019	
(2, e, 7)	(2, f, 3)	43.8472	37.9020	5.9452	0.034	0.019		
(4, e, 8)	(3, e, 6)	46.8653	40.8630	6.0022	0.025			
(2, f, 4)	(2, e, 3)	40.7892	34.7294	6.0598	0.197	0.159	0.102	0.027
(3, e, 8)	(2, e, 6)	45.0759	39.0028	6.0731	0.045	0.022		
(2, f, 6)	(1, f, 3)	45.4432	39.3159	6.1273	0.046	0.022		
(3, e, 5)	(2, e, 1)	39.4643	33.3231	6.1413	0.015	0.014	0.013	
(3, f, 7)	(2, f, 4)	47.3169	40.9925	6.3244	0.041	0.016		
(4, e, 11)	(5, e, 6)	52.5864	46.1867	6.3998	0.013			
(2, f, 5)	(1, f, 2)	43.6110	37.1685	6.4426	0.188	0.113	0.040	
(4, f, 7)	(3, f, 4)	49.7583	43.2861	6.4723	0.023			
(3, e, 11)	(4, e, 6)	49.8005	43.2603	6.5402	0.025			
(4, e, 6)	(3, e, 3)	43.0625	36.4987	6.5638	0.021	0.013		
(3, f, 4)	(3, e, 3)	43.0793	36.4987	6.5807	0.153	0.099	0.042	
(5, e, 4)	(4, e, 1)	43.2998	36.6606	6.6392	0.042	0.027	0.011	
(4, e, 8)	(4, f, 2)	46.8653	40.2010	6.6643	0.011			
(5, e, 9)	(5, f, 3)	50.2040	43.5344	6.6697	0.037	0.010		
(4, e, 9)	(4, f, 3)	47.7758	41.0746	6.7012	0.071	0.027		
(3, f, 6)	(2, f, 3)	44.6251	37.9020	6.7231	0.247	0.136	0.041	
(2, e, 10)	(3, e, 6)	47.5867	40.8630	6.7237	0.048	0.019		
(3, e, 9)	(3, f, 3)	45.9754	39.1980	6.7774	0.091	0.043		
(3, e, 10)	(4, e, 4)	47.3295	40.5128	6.8167	0.015			
(3, e, 12)	(4, e, 6)	50.0826	43.2603	6.8223	0.025			
(1, e, 9)	(1, f, 3)	46.2110	39.3159	6.8951	0.011			
(2, e, 8)	(2, f, 3)	44.8065	37.9020	6.9045	0.077	0.042	0.013	
(4, e, 9)	(3, e, 6)	47.7758	40.8630	6.9128	0.013			
(4, f, 4)	(4, e, 3)	45.5960	38.6763	6.9197	0.016			

Tabela XII. *Kontynuacja.*

$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_t	E_i	ΔE	$I(4 \text{ K})$	$I(3 \text{ K})$	$I(2 \text{ K})$	$I(1 \text{ K})$
(5, e, 9)	(4, e, 6)	50.2040	43.2603	6.9437	0.011			
(1, e, 8)	(2, e, 6)	45.9465	39.0028	6.9438	0.090	0.043		
(3, e, 8)	(2, e, 5)	45.0759	38.1153	6.9606	0.102	0.055	0.016	
(4, f, 6)	(3, f, 3)	46.1699	39.1980	6.9719	0.213	0.100	0.022	
(2, e, 11)	(3, e, 6)	47.8415	40.8630	6.9785	0.039	0.015		
(5, f, 4)	(4, f, 3)	48.0808	41.0746	7.0062	0.055	0.021		
(3, e, 8)	(3, f, 2)	45.0759	37.9592	7.1167	0.022	0.012		
(4, f, 8)	(5, f, 3)	50.6723	43.5344	7.1380	0.010			
(4, e, 8)	(3, e, 5)	46.8653	39.6748	7.1904	0.117	0.052	0.010	
(3, e, 7)	(2, e, 4)	43.5044	36.3040	7.2004	0.556	0.370	0.164	0.014
(3, f, 8)	(4, f, 3)	48.2755	41.0746	7.2008	0.026			
(1, e, 9)	(2, e, 6)	46.2110	39.0028	7.2082	0.012			
(6, f, 4)	(5, f, 3)	50.7545	43.5344	7.2201	0.053	0.015		
(3, f, 5)	(2, f, 2)	43.5043	36.2715	7.2329	0.564	0.376	0.168	0.015
(2, f, 7)	(3, f, 3)	46.4440	39.1980	7.2460	0.040	0.019		
(1, f, 5)	(2, f, 3)	45.1921	37.9020	7.2901	0.035	0.019		
(4, f, 5)	(4, e, 3)	45.9675	38.6763	7.2911	0.072	0.036		
(5, f, 5)	(4, f, 3)	48.3815	41.0746	7.3068	0.087	0.033		
(2, f, 5)	(2, e, 4)	43.6110	36.3040	7.3070	0.017	0.011		
(2, f, 6)	(2, e, 5)	45.4432	38.1153	7.3279	0.044	0.023		
(4, f, 8)	(4, e, 6)	50.6723	43.2603	7.4120	0.034			
(5, e, 8)	(4, e, 5)	49.2169	41.8046	7.4123	0.085	0.029		
(3, f, 8)	(3, e, 6)	48.2755	40.8630	7.4124	0.068	0.026		
(2, e, 9)	(3, e, 4)	45.5189	38.0932	7.4257	0.021	0.011		
(5, f, 8)	(5, e, 6)	53.6212	46.1867	7.4346	0.014			
(2, f, 7)	(2, e, 6)	46.4440	39.0028	7.4413	0.102	0.049	0.011	
(2, f, 6)	(3, f, 2)	45.4432	37.9592	7.4840	0.014			
(4, e, 7)	(3, e, 4)	45.6425	38.0932	7.5493	0.305	0.164	0.047	
(2, e, 7)	(2, f, 2)	43.8472	36.2715	7.5757	0.030	0.020		
(2, e, 9)	(2, f, 3)	45.5189	37.9020	7.6169	0.035	0.019		
(4, f, 4)	(3, f, 2)	45.5960	37.9592	7.6368	0.304	0.166	0.049	
(3, f, 7)	(3, e, 5)	47.3169	39.6748	7.6420	0.044	0.019		
(4, f, 8)	(5, f, 2)	50.6723	42.9838	7.6885	0.016			
(5, e, 7)	(4, e, 4)	48.3167	40.5128	7.8039	0.132	0.053		
(3, e, 9)	(2, e, 5)	45.9754	38.1153	7.8601	0.193	0.103	0.030	
(5, f, 4)	(4, f, 2)	48.0808	40.2010	7.8798	0.061	0.025		
(6, f, 5)	(5, f, 3)	51.4318	43.5344	7.8975	0.021			
(2, f, 8)	(1, f, 3)	47.2286	39.3159	7.9127	0.012			
(4, f, 7)	(4, e, 5)	49.7583	41.8046	7.9537	0.029	0.010		
(4, f, 5)	(3, f, 2)	45.9675	37.9592	8.0083	0.017			
(3, e, 8)	(4, e, 2)	45.0759	37.0316	8.0443	0.018	0.011		
(3, f, 8)	(4, f, 2)	48.2755	40.2010	8.0745	0.021			
(4, e, 9)	(3, e, 5)	47.7758	39.6748	8.1010	0.101	0.045		
(3, e, 10)	(3, f, 3)	47.3295	39.1980	8.1315	0.014			
(5, f, 6)	(5, e, 3)	49.3657	41.2255	8.1403	0.034	0.012		
(5, f, 5)	(4, f, 2)	48.3815	40.2010	8.1805	0.102	0.043		
(4, f, 6)	(3, f, 2)	46.1699	37.9592	8.2107	0.023	0.012		
(3, f, 5)	(3, e, 2)	43.5043	35.2732	8.2312	0.012			
(5, f, 7)	(5, e, 5)	52.7689	44.4993	8.2696	0.016			
(2, f, 6)	(1, f, 2)	45.4432	37.1685	8.2747	0.068	0.041	0.015	
(3, e, 10)	(2, e, 6)	47.3295	39.0028	8.3268	0.029	0.014		
(2, f, 7)	(2, e, 5)	46.4440	38.1153	8.3287	0.015			
(5, e, 9)	(4, e, 5)	50.2040	41.8046	8.3994	0.038	0.013		
(6, f, 5)	(5, f, 2)	51.4318	42.9838	8.4480	0.055	0.016		
(2, f, 7)	(3, f, 2)	46.4440	37.9592	8.4848	0.020	0.011		
(4, e, 9)	(5, e, 2)	47.7758	39.2296	8.5463	0.015			
(4, f, 4)	(4, e, 2)	45.5960	37.0316	8.5644	0.031	0.019		

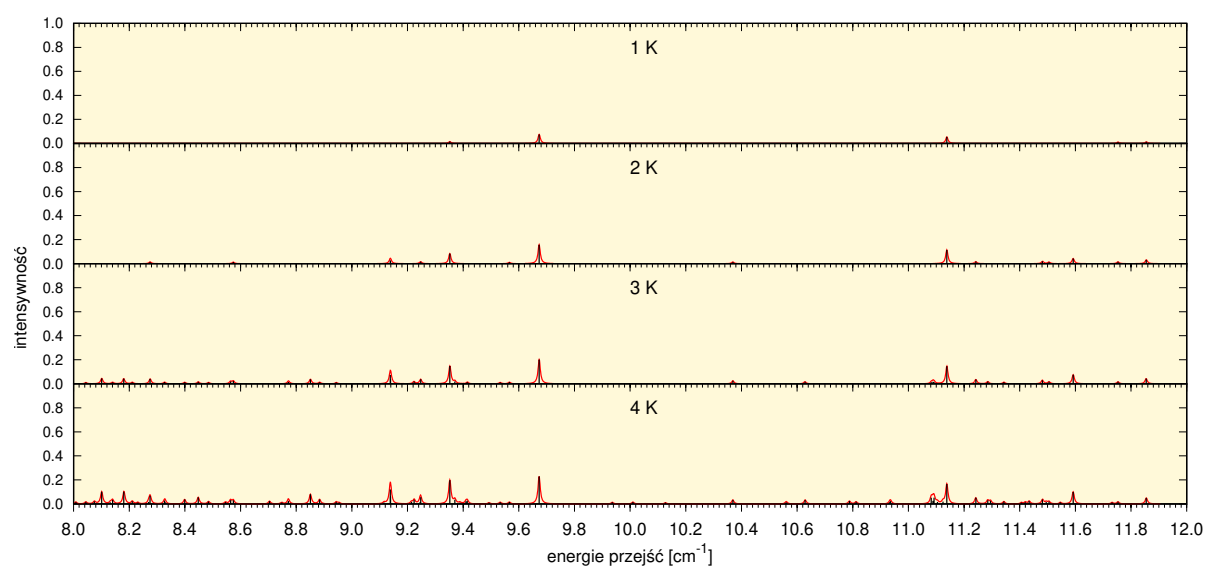
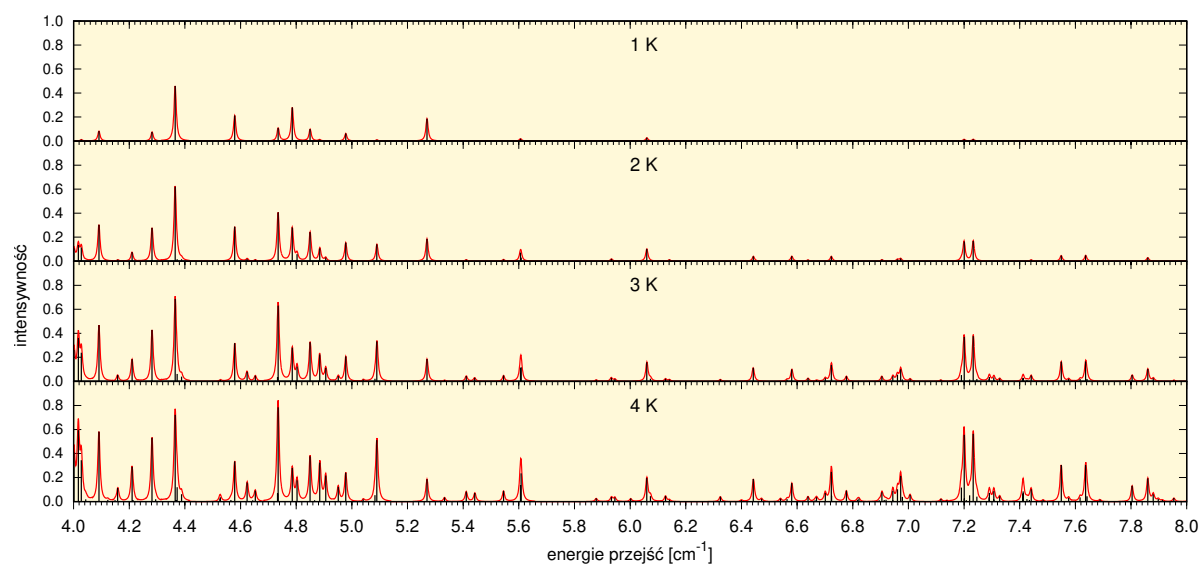
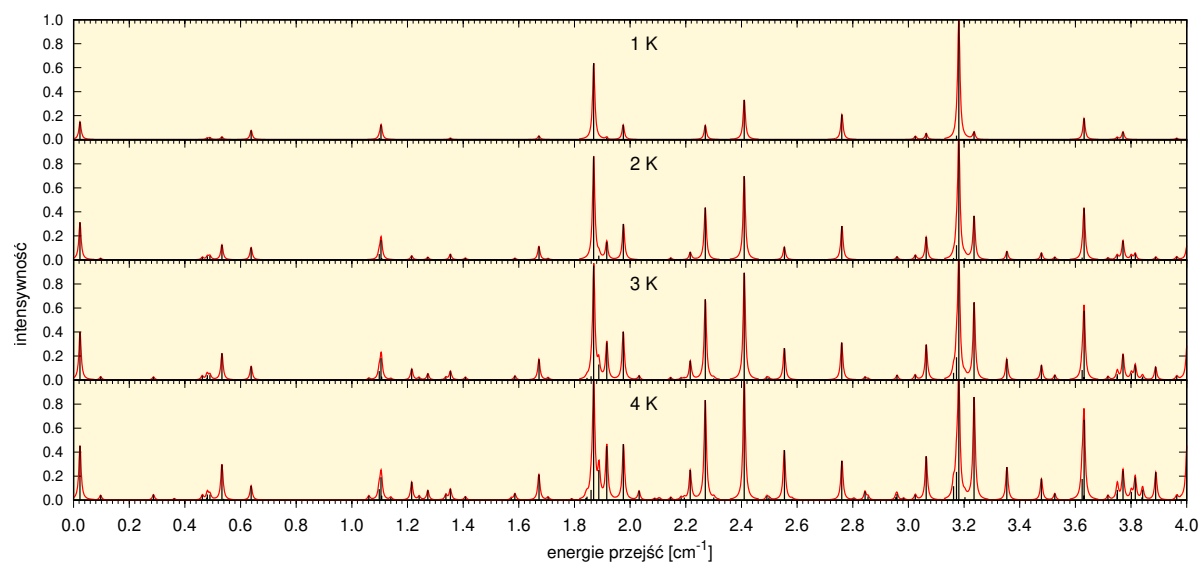
Tabela XII. *Kontynuacja – koniec.*

$(J', P', n'_{J', P'})$	$(J, P, n_{J, P})$	E_f	E_i	ΔE	$I(4\text{ K})$	$I(3\text{ K})$	$I(2\text{ K})$	$I(1\text{ K})$
(2, e, 7)	(3, e, 2)	43.8472	35.2732	8.5740	0.031	0.023	0.013	
(5, e, 8)	(4, e, 4)	49.2169	40.5128	8.7041	0.023			
(4, e, 10)	(3, e, 6)	49.6108	40.8630	8.7478	0.013			
(3, e, 8)	(2, e, 4)	45.0759	36.3040	8.7719	0.017	0.011		
(4, e, 8)	(3, e, 4)	46.8653	38.0932	8.7720	0.026	0.014		
(5, f, 4)	(5, e, 2)	48.0808	39.2296	8.8512	0.081	0.038		
(6, f, 4)	(6, e, 1)	50.7545	41.8703	8.8842	0.037	0.013		
(3, e, 9)	(4, e, 2)	45.9754	37.0316	8.9438	0.018	0.011		
(1, f, 4)	(2, f, 1)	43.0946	34.1403	8.9544	0.011			
(6, f, 6)	(6, e, 3)	53.2482	44.1324	9.1158	0.013			
(4, f, 6)	(4, e, 2)	46.1699	37.0316	9.1383	0.121	0.074	0.027	
(2, f, 6)	(2, e, 4)	45.4432	36.3040	9.1391	0.061	0.040	0.018	
(3, e, 10)	(2, e, 5)	47.3295	38.1153	9.2142	0.017			
(3, f, 7)	(3, e, 4)	47.3169	38.0932	9.2236	0.035	0.019		
(4, f, 7)	(4, e, 4)	49.7583	40.5128	9.2455	0.017			
(2, e, 9)	(2, f, 2)	45.5189	36.2715	9.2474	0.056	0.038	0.017	
(3, f, 6)	(3, e, 2)	44.6251	35.2732	9.3519	0.197	0.148	0.084	0.015
(3, e, 10)	(3, f, 2)	47.3295	37.9592	9.3703	0.036	0.019		
(5, e, 10)	(5, f, 2)	52.3719	42.9838	9.3881	0.011			
(4, e, 10)	(4, f, 2)	49.6108	40.2010	9.4099	0.021			
(3, f, 7)	(2, f, 3)	47.3169	37.9020	9.4148	0.027	0.015		
(2, e, 10)	(3, e, 4)	47.5867	38.0932	9.4935	0.011			
(2, e, 8)	(3, e, 2)	44.8065	35.2732	9.5333	0.015	0.011		
(3, e, 7)	(2, e, 2)	43.5044	33.9380	9.5664	0.016	0.014	0.011	
(2, f, 5)	(2, e, 2)	43.6110	33.9380	9.6730	0.228	0.202	0.157	0.075
(4, e, 10)	(3, e, 5)	49.6108	39.6748	9.9360	0.014			
(4, f, 9)	(5, f, 1)	51.4500	41.4402	10.0098	0.016			
(3, e, 14)	(2, e, 7)	54.2469	44.1201	10.1268	0.011			
(4, e, 7)	(3, e, 2)	45.6425	35.2732	10.3694	0.034	0.025	0.014	
(4, f, 7)	(3, f, 3)	49.7583	39.1980	10.5603	0.010			
(1, f, 7)	(2, f, 4)	51.5540	40.9925	10.5615	0.011			
(3, f, 9)	(4, f, 1)	49.0548	38.4264	10.6285	0.034	0.017		
(3, e, 16)	(2, e, 8)	55.8656	45.0774	10.7882	0.024			
(4, e, 15)	(3, e, 8)	56.1680	45.3561	10.8119	0.019			
(4, e, 16)	(3, e, 9)	57.1791	46.2462	10.9329	0.015			
(3, f, 11)	(2, f, 5)	54.8135	43.8778	10.9357	0.024			
(4, e, 14)	(3, e, 7)	54.8356	43.7536	11.0820	0.052	0.014		
(2, e, 10)	(3, e, 3)	47.5867	36.4987	11.0880	0.026	0.017		
(4, f, 11)	(3, f, 5)	54.8444	43.7524	11.0920	0.052	0.014		
(5, e, 13)	(4, e, 7)	56.9966	45.8924	11.1043	0.016			
(3, e, 11)	(4, e, 3)	49.8005	38.6763	11.1242	0.019			
(3, e, 8)	(2, e, 2)	45.0759	33.9380	11.1379	0.166	0.146	0.114	0.054
(2, f, 8)	(3, f, 1)	47.2286	35.9862	11.2424	0.052	0.036	0.017	
(5, e, 7)	(4, e, 2)	48.3167	37.0316	11.2851	0.030	0.018		
(4, f, 12)	(3, f, 6)	56.1905	44.8956	11.2949	0.027			
(2, e, 11)	(3, e, 3)	47.8415	36.4987	11.3428	0.021	0.013		
(3, e, 12)	(4, e, 3)	50.0826	38.6763	11.4063	0.011			
(3, e, 15)	(2, e, 7)	55.5397	44.1201	11.4196	0.016			
(5, f, 11)	(4, f, 4)	57.2894	45.8558	11.4336	0.023			
(1, e, 9)	(2, e, 3)	46.2110	34.7294	11.4816	0.037	0.030	0.019	
(5, f, 12)	(4, f, 6)	57.9611	46.4659	11.4952	0.016			
(2, f, 6)	(2, e, 2)	45.4432	33.9380	11.5052	0.019	0.017	0.013	
(5, e, 14)	(4, e, 7)	57.4381	45.8924	11.5458	0.013			
(4, e, 8)	(3, e, 2)	46.8653	35.2732	11.5921	0.101	0.076	0.043	
(0, f, 2)	(1, f, 3)	51.0476	39.3159	11.7318	0.013			
(3, e, 8)	(2, e, 1)	45.0759	33.3231	11.7529	0.018	0.017	0.016	0.011
(1, f, 6)	(2, f, 1)	45.9950	34.1403	11.8547	0.050	0.043	0.032	0.013



Rysunek 6. Widmo teoretyczne w podczerwieni dla kompleksu *para*D₂–CO obliczone dla wartości temperatury 1 K, 2 K, 3 K i 4 K. Dokładne położenia przejść i ich intensywności znajdują się w tabeli XII. Aby porównać to widmo z ewentualnym eksperymentem, należy do energii dodać energię przejścia wibracyjnego $v_2 = 0 \rightarrow 1$ w CO wynoszącą 2143.2711 cm⁻¹.

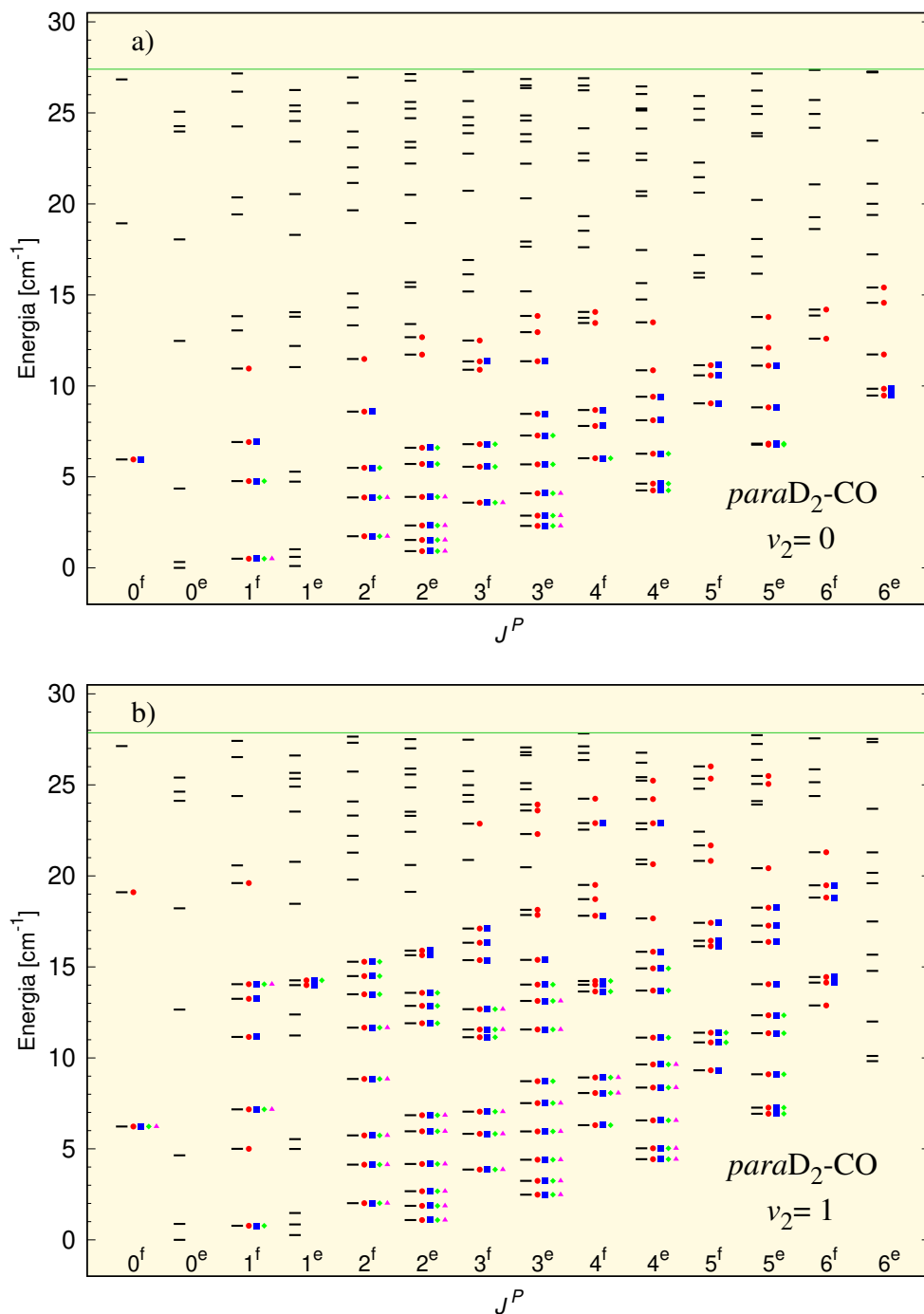
Kontynuacja rysunku na następnej stronie.



Rysunek 6. *Kontynuacja – koniec.*

Tabela XIII. Zestawienie liczby stanów oscylacyjno-rotacyjnych obliczonych dla kompleksu *para*D₂-CO, które biorą udział w przejściach w podczerwieni $(J', P', n'_{J', P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J, P}, 0)$ dla temperatur 1 K, 2 K, 3 K i 4 K. Stan zaliczamy do tego zbioru jeśli przejście z jego udziałem ma intensywność nie mniejszą niż 0.01 względem przejścia $(2, f, 2, 1) \leftarrow (1, f, 1, 0)$. Liczba przejść spełniających to kryterium znajduje się w ostatniej kolumnie.

T	liczba stanów aktywnych w widmie		liczba przejść
	$v_2 = 0$	$v_2 = 1$	
1 K	11	33	48
2 K	25	57	136
3 K	42	83	256
4 K	61	108	375



Rysunek 7. Schemat energii oscylacyjno-rotacyjnych stanów związanych dla $J \leq 6$ (poziome kreski) w kompleksie $paraD_2-CO$, z CO w dwóch stanach wibracyjnych: $v_2 = 0$ (panel a) i $v_2 = 1$ (panel b). Stany, które są aktywne w obliczonych widmach teoretycznych w przejściach o intensywnościach względnych większych niż 0.01, oznaczone są trójkątami ($T = 1$ K), rombami ($T = 2$ K), kwadratami ($T = 3$ K) i kołami ($T = 4$ K). Wartości energii podane są w cm^{-1} , względem stanu o najniższej energii $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 1, v_2)$.

X. KOMPLEKS HD-CO

Kompleks HD-CO jest ostatnim z serii izotopologów H_2 -CO, który rozważamy. Do tej pory nie opublikowano żadnych wyników teoretycznych dla tego kompleksu i tylko bardzo ograniczone dane eksperymentalne. Nasze obliczenia uzupełnią tę lukę. Powierzchnię $\langle V \rangle$ otrzymaliśmy tym razem uśredniając powierzchnię pełnowymiarową V_{23} po drganiach CO i HD. Podobnie jak dla wcześniej dyskutowanych kompleksów, skorzystaliśmy ze wzoru (7) i wartości uśrednionych r_1 i r_2 z tabeli II. Inaczej niż dla cząsteczek H_2 i D_2 , jądra w cząsteczce HD są rozróżnialne, więc nie musimy rozważać dwóch odmian spinowych. W przeciwieństwie do przypadków *para* H_2 -CO i *orto* H_2 -CO, gdzie wartości j_1 w indeksie zbiorczym Λ kątowych funkcji bazowych I_Λ , są odpowiednio parzyste i nieparzyste, dla przypadku HD-CO nie ma ograniczeń dotyczących wartości j_1 wynikających z symetrii spinowych. Możemy jednak ograniczyć z góry wartości j_1 . Wynika to z faktu, że stała rotacji $B_0^{\text{HD}} = 44.662 \text{ cm}^{-1}$ jest duża i przyczynki do energii w hamiltonianie związane z j_1 , które mają postać $j_1(j_1 + 1)B_0^{\text{HD}}$, rosną bardzo szybko wraz ze wzrostem wartości j_1 . Dlatego ograniczyliśmy wartości j_1 do zbioru $\{0, 1, 2, 3\}$ bez utraty dokładności obliczanych energii. Co więcej, podobnie jak dla *para* H_2 -CO, oscylacyjno-rotacyjne funkcje falowe Ψ są zdominowane przez wkłady I_Λ dla $j_1 = 0$. Wynika to z tego, że nawet dla $j_1 = 1$, przyczynki do energii wynoszą $j_1(j_1 + 1)B_0^{\text{HD}} = 1 \cdot 2 \cdot 44.662 \text{ cm}^{-1} = 89.324 \text{ cm}^{-1}$, czyli jest dużo większy niż energie stanów związanych oraz rezonansów leżących tuż nad granicą dysocjacji. Zakładając podczas dyskusji struktury funkcji falowej $j_1 = 0$, możemy, podobnie jak dla *para* H_2 -CO i *orto* D_2 -CO, posługiwać się tylko wartościami parametrów $\{j_2 l\}$ dla kluczowych funkcji bazowych I_Λ . Wkłady poszczególnych I_Λ precyzujemy wartościami współczynników $\lambda(\Lambda)$ zdefiniowanych w równaniu (13). Całkowity moment pędu J oraz parzystość spektroskopowa pozostają dla HD-CO ścisłymi liczbami kwantowymi.

Zanim przystąpimy do analizy wyników, sprecyzujmy, które stany można uznać za związane, a które za rezonansowe (kwazizwiązane). Obliczenia przeprowadziliśmy przy założeniu, że energia zerowa odpowiada układowi cząsteczek HD i CO rozsuniętych do nieskończoności, które są w rotacyjnych stanach podstawowych, natomiast ich stany oscylacyjne to $v_1 = 0$ dla HD oraz $v_2 = 0$ lub 1, w zależności od przypadku, dla CO. Tak wybrane zero energii jest też granicą dysocjacji dla stanów o parzystości spektroskopowej równej e . Jednak dla stanów typu f granica dysocjacji jest wyższa o wartość $j_2(j_2 + 1)B_{v_2}^{\text{CO}} = 2B_{v_2}^{\text{CO}}$, czyli 3.845 cm^{-1} (3.810 cm^{-1}) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Efekt ten występuje też dla *para* H_2 -CO i *orto* D_2 -CO, a jego źródło wyjaśniono w rozdziale VI.

W tabeli XIV przedstawiamy wyniki obliczeń dynamicznych dla HD–CO, obejmujące stany związane oraz rezonanse położone poniżej 10 cm^{-1} . Energie rezonansów z tabeli zostały otrzymane z obliczeń rozproszeniowych [54], ale niezależnie znajdowałam je metodą stabilizacji z użyciem programu BOUND [52]. Z tych ostatnich obliczeń pochodzą też wartości współczynników $\lambda(\Lambda)$. Energie oznaczone w tabeli XIV przez $\mathcal{E}_{\text{av}}^{v_2}$ pochodzą bezpośrednio z obliczeń, przy założeniu zera energii jak wyjaśniono wyżej. Z kolei $E_{\text{av}}^{v_2}$ obliczone są względem najniższych energii, którą posiadają stany $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 1, v_2)$ dla $v_2 = 0$ i 1, równych odpowiednio -22.8799 cm^{-1} i -23.0641 cm^{-1} . Znaleźliśmy 60 stanów związanych dla każdej z wartości v_2 oraz 25 (26) rezonansów dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). W związku z tym liczba stanów związanych jest większa niż 39 stanów związanych znalezionych dla kompleksu *para*H₂–CO [16, 17], ale mniejsza niż 88 stanów związanych dla *orto*D₂–CO (tabela IX). Te relacje są zgodne z intuicją opartą na zależnościach pomiędzy masami zredukowanymi dla kompleksów H₂–CO, HD–CO i D₂–CO, oraz zależnościach pomiędzy wielkościami stałych rotacji dla H₂, HD i D₂. Wartości parametru $\lambda(\Lambda)$ pokazują, że dla wielu stanów opisujące je funkcje falowe mają jeden dominujący wkład kątowy I_Λ . Przykładem takiego stanu jest stan podstawowy. W takich przypadkach j_2 i l można uznać za przybliżone liczby kwantowe, a odpowiadający stan można oznaczyć jako $\{J, j_2, l\}$. Z drugiej strony istnieją stany, dla których dwie funkcje bazowe kątowe przyczyniają się prawie równomiernie. Przykłady można znaleźć w bloku symetrii 2^f , gdyż stany $(2, f, 4, 0)$ i $(2, f, 5, 0)$ składają się głównie z funkcji bazowych z $\{j_2, l\} = \{1, 2\}$ i $\{3, 2\}$, które mają bardzo zbliżone wartości $\lambda(\Lambda)$. Analizując wartości $\{j_2, l\}$ i odpowiednich $\lambda(\Lambda)$ dla kolejnych stanów, możemy zauważyć pary stanów o takich samych wartościach $\{j_2, l\}$ dla dominującego wkładu I_Λ . W poprzednich rozdziałach zinterpretowaliśmy te stany jako podstawowy i wzbudzony w modzie rozciągającym kompleksu i przypisaliśmy dodatkowy indeks v_{vdW} , aby móc rozróżnić te stany. W tabeli XIV podaliśmy wartości v_{vdW} tylko dla tych stanów, które tworzą w danym bloku symetrii J^P parę różniącą się modem rozciągającym. Jedną z kilku takich par tworzą stany z bloku 0^e , $(0, e, 1, 0)$ i $(0, e, 4, 0)$, które charakteryzowane są przez te same wartości $\{j_2, l\} = \{0, 0\}$. Jest też przykład, para stanów $(1, e, 2, 0)$ i $(1, e, 8, 0)$ w bloku 1^e , gdzie stan z wzbudzonym modem van der Waalsa $v_{\text{vdW}} = 1$ jest rezonansem,

Dostępne są tylko bardzo ograniczone informacje eksperymentalne na temat kompleksu HD–CO. W pracy [70], Potapov i współpracownicy zmierzili trzy przejścia dla tego kompleksu w obszarze fal milimetrowych. Skonfrontujmy z tymi danymi nasze obliczone energie. Autorzy eksperymentu nie podali oszacowania temperatury, w której wykonali pomiary. W

analogicznym doświadczeniu dla *orto*H₂–CO temperatura wynosiła około 2 K, więc w obecnej symulacji widma założyliśmy taką samą. Podczas tego doświadczenia cząsteczka CO nie ulega wzbudzeniu wibracyjnemu, więc poziomy energetyczne początkowy i końcowy, na podstawie których obliczamy energię danego przejścia, obliczone zostały dla tej samej wartości $v_2 = 0$.

W pracy [70] do oznaczania stanów stosowano J i przybliżone liczby kwantowe j_2 i l , czyli zbiorczo (J, j_2, l) . Do oznaczania przejść możemy użyć wtedy oznaczeń $(J', j'_2, l') \leftarrow (J, j_2, l)$. Zgodnie z tymi oznaczeniami, wszystkie zmierzone przejścia były typu $(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$, a wartości J były równe 1, 2 i 3. W tabeli XV zebrano informacje o energiach eksperymentalnych oraz teoretycznych. Oprócz odpowiednich wartości J , j_2 i l , podane są także wartości $n_{J,P}$, aby łatwiej zidentyfikować odpowiednie stany w tabeli IX. Energie teoretyczne podane są tylko dla przejść należących do rozpatrywanego typu, ale dla wszystkich wartości J . Oprócz zmierzonych wartości przejść, autorzy pracy [70] podali również oszacowania energii przejść oparte na podobieństwie kompleksu HD–CO do kompleksów *para*H₂–CO i *orto*D₂–CO. Szacowane wartości, oznaczone jako ΔE_{est} w tabeli XV, zostały uzyskane jako średnie wartości odpowiadających przejść $(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$ zmierzonych dla *para*H₂–CO [64] i *orto*D₂–CO [69]. Diagram z rysunku (8) prezentuje wszystkie poziomy energetyczne dla HD–CO umieszczone w tabeli IX oraz strzałki, które symbolizują przejścia typu $(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$. Jeśli przypomnimy, że tylko trzy z nich były zarejestrowane w eksperymencie, to łatwo zauważyć, że próbkowano tam tylko znikomą część całego układu poziomów energetycznych.

Porównanie obliczonych wartości przejść ΔE_{theo} z eksperymentalnymi ΔE_{expt} pokazuje, że eksperymentalne energie przejść są nieco większe, a różnica zmienia się od 0.0075 cm^{-1} dla $J = 1$, do 0.0085 cm^{-1} dla $J = 3$. Takie różnice są konsystentne z oszacowaniami dokładności obliczonych poziomów energetycznych dla *para*H₂–CO i *orto*D₂–CO, dla których RMSE miał wartość około 0.006 cm^{-1} . Jednocześnie różnice energii przejść teoretycznych i doświadczalnych mają bardzo podobne wartości dla trzech rozpatrywanych linii. Takie zachowanie obserwowaliśmy dla analogicznych różnic dla *orto*D₂–CO i wytłumaczyliśmy je faktem, że w przejściach należących do jednego typu angażowane są stany, które również są podobnego typu, a dokładność przy wyznaczaniu energii stanu tego samego typu powinny być zbliżone, bo w obliczeniach próbkowane są te same obszary funkcji falowej. Dla trzech zmierzonych przejść, można sprawdzić dokładność oszacowania zaproponowanego w [70]. Wartość bezwzględna ich rozbieżności z wartościami eksperymentalnymi, $\Delta_{\text{est-expt}}$, jest porównywal-

na z rozbieżnościami $\Delta_{\text{theo-expt}}$ dla wartości teoretycznych. Jednak wartości $\Delta_{\text{est-expt}}$, które zmieniają się od 0.0085 cm^{-1} ($J = 1$), poprzez -0.0014 cm^{-1} ($J = 2$), aż do 0.0091 cm^{-1} ($J = 3$), nie wykazują tak systematycznego zachowania jak wartości $\Delta_{\text{theo-expt}}$. Stąd można wnioskować, że oszacowania wartości doświadczalnych na podstawie teoretycznych energii przejść dałoby bardziej wiarygodne wartości niż z zastosowaniem oszacowania z pracy [70]. Na przykład, można oszacować wartość przejścia $(1, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ dodając do teoretycznej energii 3.4976 cm^{-1} przesunięcie 0.0075 cm^{-1} między wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi obserwowanymi dla przejścia $(2, 1, 1) \leftarrow (1, 0, 1)$. Otrzymana energia przejścia 3.5051 cm^{-1} powinna być znacznie bliższa prawdziwej wartości niż 3.5236 cm^{-1} , oszacowana w pracy [70]. Technika pomiaru zastosowana w pracy [70] pozwala na pomiar energii przejścia z bardzo wysoką precyzją 50 kHz , co odpowiada około $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Niestety, wymaga też wstępnej informacji gdzie na osi częstotliwości (energii) szukać sygnału związanego z przejściem. Dla *para*H₂-CO i *orto*D₂-CO wykorzystywano w tym celu energie eksperymentalne otrzymane z eksperymentów w podczerwieni [16, 59], a dla HD-CO energie oszacowane. Widać, że nasze wyniki teoretyczne świetnie spełniałyby rolę prekursorów pomiarów wykonanych w [70]. Wadą techniki eksperymentalnej stosowanej w [70] jest też stosunkowo niewielki zakres częstotliwości, w którym można zmierzyć sygnał. Nie został on określony w [70], ale we wcześniejszych pomiarach dla *orto*D₂-CO, na tej samej aparaturze, został on określony na 108-125 GHz, czyli od około 3.6 do 4.2 cm^{-1} . Na rysunku (9) zaprezentowaliśmy pełne widmo teoretyczne w zakresie fal milimetrowych, wraz z intensywnościami dla $T = 2 \text{ K}$. Widać, że zarejestrowane energie przejść są jedynymi, które pojawiają się dostępnym dla tego eksperymentu zakresie energii. W pracy [70] nie podano też intensywności. Określenie intensywności w pomiarach tego typu jest bardzo niedokładne, co można zobaczyć na przykładzie widma *orto*H₂-CO [30]. Nasze obliczenia uzupełniają tę lukę. Z rysunku (9) widać też, gdzie są inne przejścia w zakresie milimetrowym i jakie mają intensywności.

Dla wcześniej rozważanych izotopologów H₂-CO, poza *para*D₂-CO, znane są widma teoretyczne i doświadczalne w podczerwieni w temperaturze 49 K bądź zbliżonej. Dla *orto*D₂-CO obliczone zostały w tej pracy i zestawione z widmem eksperymentalnym, natomiast dla *para*H₂-CO i *orto*H₂-CO podobne zestawienia pojawiły się w pracach [17, 30, 53]. Dla HD-CO nie dysponujemy widmem doświadczalnym w podczerwieni, ale wygenerowaliśmy takie widmo teoretyczne dla $T = 49 \text{ K}$, aby pokazać jak powinno wyglądać, oczywiście z dokładnością podobną do tej, którą mieliśmy dla *para*H₂-CO czy *orto*D₂-CO. Efekt zaprezentowany jest na rysunku (10). Kształty linii widmowych modelowane są profilami Lorentza

z parametrem takim, jak w pracy [17]. Oczywiście, dysponując danymi teoretycznymi obliczonymi na potrzeby tej pracy można też wykonać symulację widma dla innych warunków eksperymentalny, gdyby zaszła taka potrzeba.

Tabela XIV. Wartości energii oscylacyjno-rotacyjnych $\mathcal{E}_{v_2}$ obliczonych dla kompleksu HD–CO, gdy cząsteczka CO jest w stanie oscylacyjnym $v_2 = 0$ lub 1, a zero energii zdefiniowane jest dla cząsteczek HD i CO rozsuniętych do nieskończoności. Energie oznaczone $E_{av}^{v_2}$ to $\mathcal{E}_{v_2}$ podane względem energii stanów podstawowych kompleksu wynoszących -22.8799 cm^{-1} i -23.0641 cm^{-1} , odpowiednio dla $v_2 = 0$ i 1. Energie podane są w blokach symetrii określonych przez ścisłe liczby kwantowe J i P , a liczby $n_{J,P}$ numerują kolejne stany w danym bloku. Wartości j_2 i l są użyte do oznaczania składowych kątowych oscylacyjno-rotacyjnych funkcji falowych. Podano je dla widzących składowych, gdy wartość współczynnika $\lambda^{v_2}(\Lambda)$, zdefiniowanego w równaniu (13), jest nie mniejsza niż 0.1. Przybliżona liczba kwantowa opisująca rozciąganie van der Waalsa kompleksu, v_{vdW} , jest podana wszędzie tam, gdzie można ją określić. Stany rezonansowe oznaczone są gwiazdkami. Jednostką energii jest cm^{-1} .

Kontynuacja tej tabeli na następnej stronie.

$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 0^e$									
1	0	0	0	0.93	-22.8799	0.0000	0.92	-23.0641	0.0000
2	1	1		0.91	-15.8638	7.0161	0.91	-16.0769	6.9872
3	2	2		0.73	-8.4116	14.4683	0.73	-8.6469	14.4172
	0	0		0.20			0.20		
4	0	0	1	0.89	-0.9777	21.9022	0.89	-1.0203	22.0438
$J^P = 1^f$									
1	1	1	0	0.97	-19.1264	3.7535	0.97	-19.3364	3.7277
2	2	2		0.94	-7.9292	14.9507	0.94	-8.2125	14.8516
3	1	1	1	0.79	1.4682	24.3481	0.77	1.3047	24.3688
	3	3		0.19			0.21		
$J^P = 1^e$									
1	0	1	0	0.92	-22.1178	0.7621	0.92	-22.3017	0.7624
2	1	0	0	0.82	-19.3823	3.4976	0.82	-19.5926	3.4715
	1	2		0.14			0.14		
3	1	2		0.79	-14.9299	7.9500	0.79	-15.1422	7.9219
	1	0		0.13			0.13		
4	2	1		0.85	-9.4104	13.4695	0.85	-9.6733	13.3908
5	2	3		0.78	-6.3020	16.5779	0.79	-6.5550	16.5091
	0	1		0.14			0.14		
6	0	1	1	0.88	-0.6140	22.2659	0.88	-0.6546	22.4095
7 [†]	1	0		0.42	0.7362	23.6161	0.56	0.5209	23.5850
	0	1		0.35			0.34		
	3	2		0.21					
8*	1	0	1	0.87	3.8147	26.6946	0.80	3.7343	26.7984
	3	2					0.11		
$J^P = 2^f$									
1	1	2		0.97	-17.5569	5.3230	0.97	-17.7657	5.2984
2	2	1		0.94	-11.5792	11.3007	0.94	-11.8563	11.2078
3	2	3		0.91	-6.0700	16.8099	0.91	-6.3502	16.7139
4	1	2		0.51	1.9543	24.8342	0.44	1.7023	24.7664
	3	2		0.43			0.49		
5	1	2		0.48	3.6599	26.5398	0.52	3.4425	26.5066
	3	2		0.43			0.38		
6 [†]	2	1		0.64	9.9134	32.7933	0.52	9.7455	32.8096
	1	2		0.24			0.35		

Tabela XIV. *Kontynuacja.*

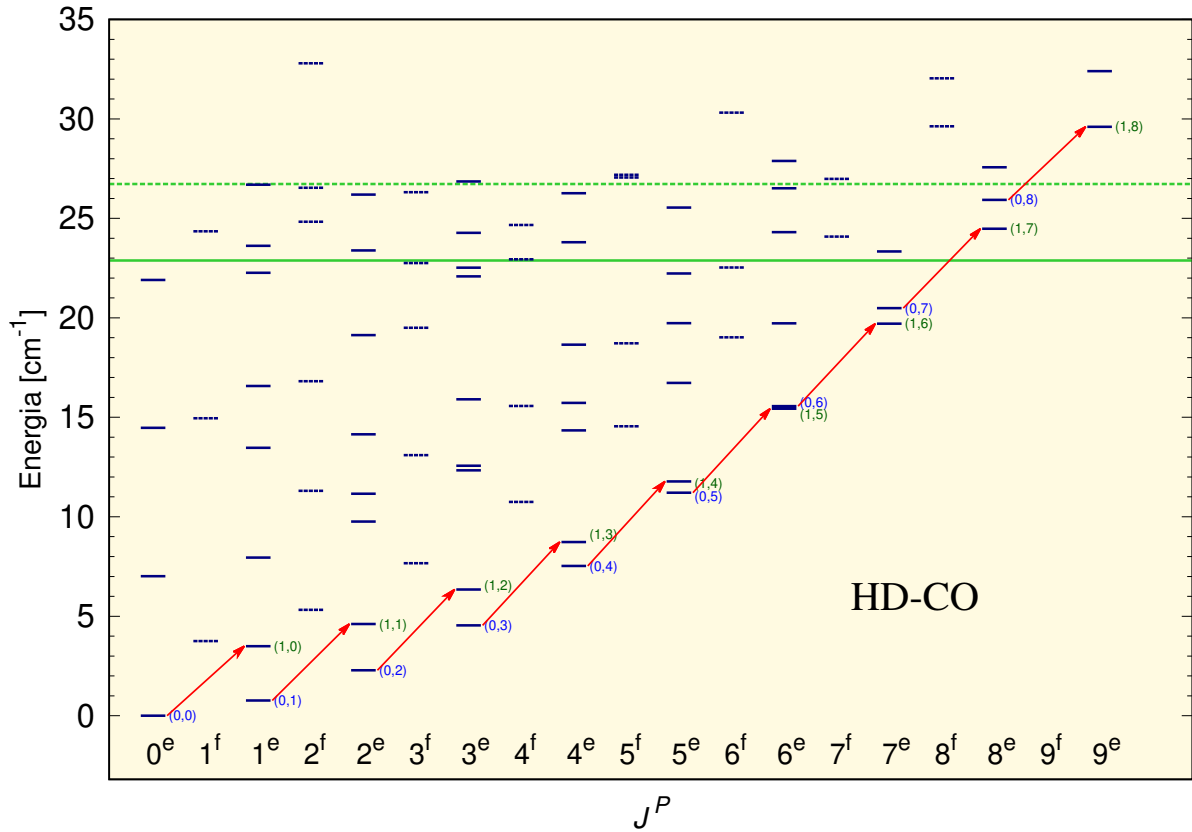
$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 2^e$									
1	0	2		0.92	-20.5996	2.2803	0.92	-20.7830	2.2811
2	1	1		0.84	-18.2723	4.6076	0.84	-18.4817	4.5824
	1	3		0.11			0.11		
3	1	3		0.83	-13.1218	9.7581	0.83	-13.3331	9.7310
4	2	0		0.73	-11.7247	11.1552	0.73	-12.0001	11.0640
	2	2		0.23			0.23		
5	2	2		0.68	-8.7382	14.1417	0.68	-8.9984	14.0657
	2	0		0.18			0.18		
6	2	4		0.74	-3.7520	19.1279	0.75	-3.9961	19.0680
	0	2		0.18			0.18		
7*	3	1		0.53	0.5098	23.3897	0.40	0.2296	23.2937
	1	1		0.38			0.29		
	0	2					0.27		
8 [†]	1	1		0.52	3.3147	26.1946	0.51	3.1171	26.1812
	3	1		0.24			0.22		
	3	3		0.13			0.18		
$J^P = 3^f$									
1	1	3		0.97	-15.2189	7.6610	0.97	-15.4258	7.6383
2	2	2		0.94	-9.7813	13.0986	0.94	-10.0582	13.0059
3	2	4		0.91	-3.3835	19.4964	0.91	-3.6595	19.4046
4	3	1		0.93	-0.1300	22.7499	0.93	-0.5093	22.5548
5	1	3		0.63	3.4310	26.3109	0.56	3.2212	26.2853
	3	3		0.33			0.39		
$J^P = 3^e$									
1	0	3		0.91	-18.3380	4.5419	0.91	-18.5206	4.5435
2	1	2		0.86	-16.5361	6.3438	0.86	-16.7436	6.3205
3	1	4		0.72	-10.5495	12.3304	0.60	-10.7913	12.2728
	2	1		0.19			0.32		
4	2	1		0.62	-10.3113	12.5686	0.49	-10.5503	12.5138
	1	4		0.15			0.27		
	2	3		0.13			0.12		
5	2	3		0.79	-6.9759	15.9040	0.79	-7.2362	15.8279
6	2	5		0.54	-0.8006	22.0793	0.57	-1.0049	22.0592
	0	3		0.38			0.34		
7	3	0		0.76	-0.3607	22.5192	0.74	-0.7283	22.3358
	3	2		0.15			0.16		
8*	3	2		0.59	1.3884	24.2683	0.61	1.0870	24.1511
	1	2		0.31			0.28		
9 [†]	1	2		0.85	3.9748	26.8547	0.79	3.8877	26.9518
$J^P = 4^f$									
1	1	4		0.97	-12.1338	10.7461	0.97	-12.3379	10.7262
2	2	3		0.95	-7.3111	15.5688	0.95	-7.5870	15.4771
3	2	5		0.91	0.0587	22.9386	0.91	-0.2114	22.8527
4	3	2		0.93	1.7903	24.6702	0.93	1.4124	24.4765
$J^P = 4^e$									
1	0	4		0.90	-15.3526	7.5273	0.89	-15.5343	7.5298
2	1	3		0.87	-14.1481	8.7318	0.86	-14.3521	8.7120
3	2	2		0.86	-8.5403	14.3396	0.86	-8.8159	14.2482
4	1	5		0.88	-7.1534	15.7265	0.88	-7.3502	15.7139
5	2	4		0.86	-4.2304	18.6495	0.86	-4.4916	18.5725
6*	3	1		0.81	0.9225	23.8024	0.82	0.5603	23.6244
7*	3	3		0.62	3.3805	26.2604	0.66	3.0920	26.1561
	1	3		0.34			0.29		

Tabela XIV. *Kontynuacja.*

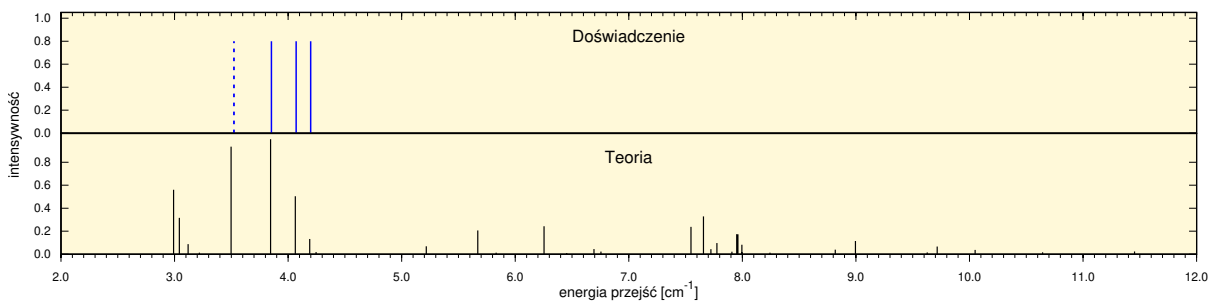
$n_{J,P}$	j_2	l	v_{vdW}	$\lambda^0(\Lambda)$	$\mathcal{E}_0$	E_0	$\lambda^1(\Lambda)$	$\mathcal{E}_1$	E_1
$J^P = 5^f$									
1	1	5		0.97	-8.3330	14.5469	0.97	-8.5331	14.5310
2	2	4		0.96	-4.1634	18.7165	0.96	-4.4374	18.6267
3*	2	6		0.85	4.1700	27.0499	0.71	3.9113	26.9754
	1	5					0.16		
4*	3	3		0.90	4.3090	27.1889	0.77	3.9322	26.9963
	2	6					0.19		
$J^P = 5^e$									
1	0	5		0.87	-11.6722	11.2077	0.85	-11.8543	11.2098
	1	4					0.10		
2	1	4		0.86	-11.1060	11.7739	0.83	-11.3032	11.7609
3	2	3		0.88	-6.1528	16.7271	0.87	-6.4237	16.6404
4	1	6		0.89	-3.1494	19.7305	0.89	-3.3413	19.7228
5	2	5		0.89	-0.6509	22.2290	0.89	-0.9112	22.1529
6*	3	2		0.79	2.6609	25.5408	0.83	2.3035	25.3676
	1	4		0.10					
$J^P = 6^f$									
1	1	6		0.98	-3.8630	19.0169	0.98	-4.0574	19.0067
2	2	5		0.96	-0.3502	22.5297	0.96	-0.6214	22.4427
3 [†]	3	4		0.86	7.4330	30.3129	0.72	7.0650	30.1291
	1	6		0.10			0.24		
$J^P = 6^e$									
1	1	5		0.93	-7.4477	15.4322	0.91	-7.6570	15.4071
2	0	6		0.91	-7.3190	15.5609	0.89	-7.4792	15.5849
3	2	4		0.88	-3.1562	19.7237	0.88	-3.4236	19.6405
4*	1	7		0.86	1.4303	24.3102	0.87	1.2462	24.3103
5 [†]	2	6		0.79	3.6344	26.5143	0.62	3.3797	26.4438
	0	6		0.14			0.35		
6*	3	3		0.79	5.0033	27.8832	0.81	4.6539	27.7180
	1	5		0.12			0.10		
$J^P = 7^f$									
1	1	7		0.97	1.2046	24.0845	0.97	1.0183	24.0824
2*	2	6		0.96	4.1026	26.9825	0.97	3.8356	26.8997
$J^P = 7^e$									
1	1	6		0.91	-3.1754	19.7045	0.92	-3.3643	19.6998
2	0	7		0.89	-2.3921	20.4878	0.89	-2.5583	20.5058
3*	2	5		0.89	0.4609	23.3408	0.88	0.1959	23.2600
4 [†]	0	7					0.69	7.6809	30.7450
	1	8					0.13		
	1	6					0.11		
$J^P = 8^f$									
1*	1	8		0.96	6.7465	29.6264	0.96	6.5721	29.6362
2*	2	7		0.95	9.1556	32.0355	0.95	8.8953	31.9594
$J^P = 8^e$									
1*	1	7		0.89	1.5945	24.4744	0.90	1.4213	24.4854
2*	0	8		0.86	3.0486	25.9285	0.86	2.8892	25.9533
3*	2	6		0.79	4.6897	27.5696	0.86	4.4268	27.4909
	0	8		0.16					
$J^P = 9^f$									
$J^P = 9^e$									
1*	1	8		0.83	6.7247	29.6046	0.85	6.5716	29.6357
	0	9		0.11			0.10		
2 [†]	2	7		0.67	9.5181	32.3980	0.79	9.2578	32.3219
	0	9		0.28			0.13		

Tabela XV. Lista przejść teoretycznych i eksperymentalnych [70] zarejestrowanych w zakresie fal milimetrowych. Przejścia te są typu $(J + 1, 1, J) \leftarrow (J, 0, J)$, gdzie zbiór (J, j_2, l) charakteryzujący stany składa się z całkowitego momentu pędu J oraz przybliżonych liczb kwantowych j_2 i l . Teoretyczne energie przejść ΔE_{theo} obliczone są z energii poziomów energetycznych z tabeli XIV. Eksperymentalne energie przejść oznaczone ΔE_{expt} oraz energie oszacowane ΔE_{est} pochodzą z pracy [70]. Odstępstwa energii przejść teoretycznych i oszacowanych od wartości doświadczalnych są zdefiniowane odpowiednio jako $\Delta_{\text{theo-expt}} = \Delta E_{\text{theo}} - \Delta E_{\text{expt}}$ i $\Delta_{\text{est-expt}} = \Delta E_{\text{est}} - \Delta E_{\text{expt}}$. Intensywności przejść I są obliczone dla temperatury $T = 2$ K względem najbardziej intensywnego przejścia $(2, 1, 1) \leftarrow (1, 0, 1)$ i podano tylko wartości $I > 0.001$. Zbiory (J, j_2, l) plus $n_{J,P}$ i (J', j'_2, l') plus $n_{J',P'}$ charakteryzują odpowiednio stany początkowy i końcowy. Wszystkie stany zaangażowane w prezentowane przejścia mają parzystość $P = e$. Energie podane są w cm^{-1} .

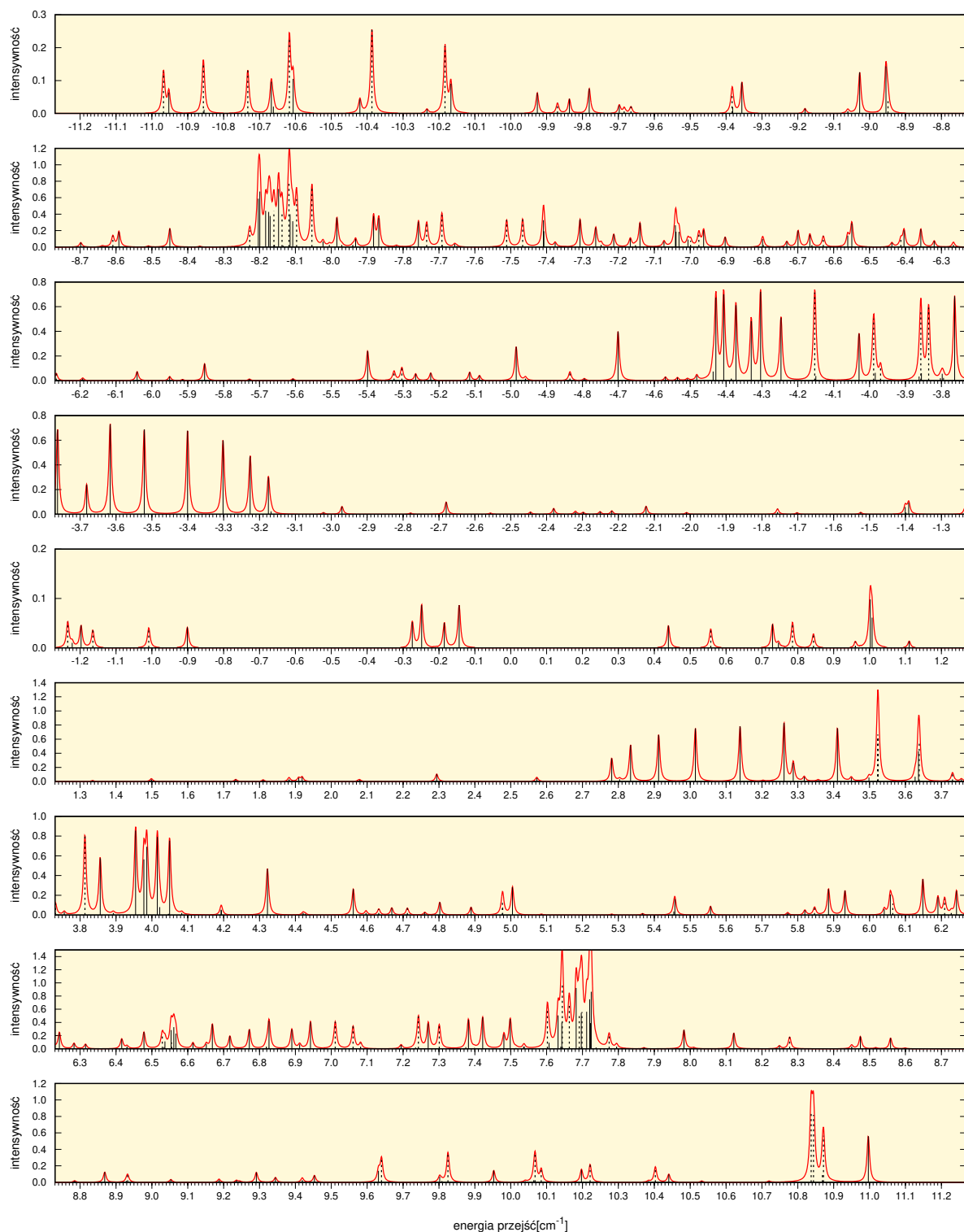
J'	j'_2	l'	$n_{J',P'}$	J	j_2	l	$n_{J,P}$	I	ΔE_{theo}	ΔE_{expt}	ΔE_{est}	$\Delta_{\text{theo-expt}}$	$\Delta_{\text{est-expt}}$
1	1	0	2	0	0	0	1	0.935	3.4976		3.5236		
2	1	1	2	1	0	1	1	1.000	3.8455	3.8530	3.8615	-0.0075	0.0085
3	1	2	2	2	0	2	1	0.504	4.0635	4.0712	4.0698	-0.0077	-0.0014
4	1	3	2	3	0	3	1	0.132	4.1899	4.1984	4.2075	-0.0085	0.0091
5	1	4	2	4	0	4	1	0.019	4.2466				
6	1	5	1	5	0	5	1	0.002	4.2245				
7	1	6	1	6	0	6	2		4.1436				
8	1	7	1	7	0	7	2		3.9866				
9	1	8	1	8	0	8	2		3.6761				



Rysunek 8. Poziomy energetyczne odpowiadające oscylacyjno-rotacyjnym stanom związanym i rezonansom w kompleksie HD–CO, obliczone z powierzchni uśrednionej po drganiach obu cząsteczek w oscylacyjnych stanach podstawowych. Energie dla stanów o parzystości spektroskopowej e są oznaczone liniami ciągłymi, a dla parzystości f liniami przerywanymi. Energie podane są względem energii najniższej, odpowiadającej stanowi $(J, P, n_{J,P}) = (0, e, 1)$, równej -22.8799 cm^{-1} . Granica dysocjacji dla stanów o parzystości e oznaczona jest zieloną linią ciągłą, natomiast dla stanów o parzystości f zieloną linią przerywaną, przesuniętą o 3.845 cm^{-1} ze względu na symetrię układu.



Rysunek 9. Widmo teoretyczne dla kompleksu HD–CO w zakresie fal milimetrowych obliczone dla temperatury $T = 2 \text{ K}$. Pionowe czarne linie w dolnej części rysunku, wskazują energie przejść, a ich długości są proporcjonalne do intensywności. Intensywność 1 przyjęto dla najsilniejszego przejścia, $(2, e, 2) \leftarrow (1, e, 1)$, o energii 3.8455 cm^{-1} . Zaprezentowano tylko przejścia o intensywności większej od 0.01. Ciągłe niebieskie linie w górnej części rysunku wskazują przejścia eksperymentalne zarejestrowane w [70], natomiast przerywana niebieska linia odpowiada energii przejścia oszacowanej w [70]. Eksperymentalna intensywność przejść nie jest znana, więc długość linii niebieskich jest umowna i niezwiązana z intensywnościami.



Rysunek 10. Widmo teoretyczne w podczerwieni obliczone dla kompleksu HD–CO z potencjału $\langle V \rangle$ dla temperatury $T = 49$ K. Pionowe linie wskazują położenia przejść i są ciągłe jeśli oba stany są związane, a przerywane jeśli przynajmniej jeden z nich jest rezonansem. Długość każdej linii jest proporcjonalna do intensywności przejścia obliczonej względem najsilniejszego przejścia $(2, e, 1) \leftarrow (1, e, 1)$ i energii 3.8455 cm^{-1} . Pokazano tylko przejścia, których intensywności względne są nie mniejsze niż 0.01. Kształty linii są modelowane profilami Voigta, zdefiniowanymi dla kompleksu *orto*H₂–CO w pracy [53]. Energie przejścia są podane względem podstawowego przejścia oscylacyjnego $v_2 = 1 \leftarrow 0$ w izolowanej cząsteczce CO. Skala na osi intensywności różni się dla poszczególnych paneli aby pokazać jak najwięcej szczegółów.

XI. WIDMA IZOTOPOLOGÓW $\text{H}_2\text{-CO}$ – RÉSUMÉ

W poprzednich rozdziałach omówiliśmy wyniki precyzyjnych obliczeń widm dla pięciu izotopologów i odmian spinowych kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$. W zależności od tego, czy dany przypadek był już wcześniej badany teoretycznie i czy dysponujemy danymi eksperymentalnymi, poruszane były różne aspekty. Dla najlepiej zbadanych przypadków *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ położyliśmy nacisk na przetestowanie dokładności obliczeń 4D w przybliżeniu sztywnego rotatora z zastostowaniem powierzchni usrednionej po drganiach cząsteczek $\langle V \rangle$. Dla kompleksu *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$, dla którego istnieją stosunkowo obszerne dane doświadczalne, przeprowadziliśmy pierwszą wyczerpującą analizę teoretyczną, a porównanie wyników pozwoliło na kolejny test skuteczności metody teoretycznej. Z kolei obliczenia dla przypadków *para* $\text{D}_2\text{-CO}$ i HD-CO były pierwszymi w literaturze. Aby syntetycznie spojrzeć na te pięć przypadków, pomocna może być tabela XVI. Zebrane są w niej podstawowe informacje o liczbie oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych dla każdego kompleksu, a także o liczbie przejść dla widm w podczerwieni dla temperatury 49 K, dla której wykonano kluczowe eksperymenty.

Tabela XVI. Zestawienie informacji o liczbie oscylacyjno-rotacyjnych stanów związanych oraz kwazizwiązanych dla kompleksów rozważanych w niniejszej pracy oraz informacji o liczbie obliczonych przejść w widmie IR o intensywnościach względnych większych niż 0.01. Liczby stanów odpowiadają przypadkowi, gdy cząsteczka CO jest w podstawowym stanie oscylacyjnym, $v_2 = 0$. Liczby w kolumnie oznaczonej „z-z” określają liczbę przejść pomiędzy dwoma stanami związanymi, natomiast w kolumnie „z-r, r-r” znajduje się informacja o liczbie przejść pomiędzy stanami, z których co najmniej jeden jest rezonansem. Intensywności przejść obliczone zostały dla temperatury 49 K.

	liczba stanów			liczba przejść		
	związane	rezonansowe	wszystkie	z-z	z-r, r-r	wszystkie
<i>para</i> $\text{H}_2\text{-CO}$	39	10	49	162	52	214
HD-CO	60	25	85	250	129	379
<i>orto</i> $\text{D}_2\text{-CO}$	88	25	113	431	144	575
<i>orto</i> $\text{H}_2\text{-CO}$	101	30	131	721	285	1006
<i>para</i> $\text{D}_2\text{-CO}$	232			1847		

W tabeli XVI kompleksy umieszczone są w kolejności rosnącej złożoności widm. Najlepiej porównać liczbę stanów związanych, gdyż nie podaliśmy liczby rezonansów dla *para* $\text{D}_2\text{-CO}$. Liczba rezonansów jest też mniej precyzyjna, gdyż część z nich jest bardzo szeroka i nie

wiadomo, czy mają znaczenie w widmie, czy też nie. Kompleksy *para*H₂-CO, HD-CO i *orto*D₂-CO są dość podobne z punktu widzenia obliczeń dynamicznych, ale liczba poziomów energetycznych sukcesywnie wzrasta, gdy przechodzimy kolejno od H₂, przez HD, aż do D₂. Ma to związek głównie ze zmianami masy zredukowanej kompleksu oraz użytych stałych rotacji. Zmieniają się też nieco powierzchnie $\langle V \rangle$, ponieważ za każdym razem uśredniane są po nieco innych funkcjach falowych, ale są to raczej subtelne efekty, co pokazaliśmy w rozdziale VIII, więc nie mają wpływu na zmianę liczby stanów związanych. Oczywiście, dla kolejnych kompleksów wzrasta też złożoność widm, wyrażająca się zwiększaniem się liczby przejść.

Kompleksy *orto*H₂-CO i *para*D₂-CO są dość różne z punktu widzenia spektroskopii od elementów poprzedniej grupy, gdyż dla cząsteczek *orto*H₂ i *para*D₂ wartości liczby kwantowej j_1 muszą być nieparzyste, co powoduje pojawienie się wiodących wkładów kątowych do całkowitej funkcji falowej z wartościami $j_1 = 1$. W związku z tym pojawiają się nowe możliwości sprzęgania momentów pędu, co prowadzi do zwiększenia liczby stanów własnych. Na przykład, dla *para*H₂-CO jest 39 stanów związanych, a dla *orto*H₂-CO ich liczba zwiększa się do 101. W konsekwencji wzrasta też złożoność widma, np. gdy przechodzimy od przypadku *orto*D₂-CO do *orto*H₂-CO, liczba wszystkich przejść rośnie z 575 do 1006. Co ciekawe, ten skokowy wzrost liczby przejść o 75% następuje przy wzroście liczby stanów ze 113 do 131, czyli o 16%. Wynika stąd, że inna struktura funkcji falowej w obu przypadkach, prowadzi do relatywnie większej liczby niezerowych elementów macierzowych operatora momentu dipolowego (14). Złożona postać widma dla *orto*H₂-CO pokazuje, dlaczego widma eksperymentalne McKellara zarejestrowane w 1998 roku [16], musiały długo czekać na pełną interpretację [17, 53]. Tabela XVI pokazuje też, że stopień komplikacji widma dla *para*D₂-CO jest jeszcze wyższy niż dla *orto*H₂-CO. Liczba stanów związanych rośnie ponad dwa razy, a liczba przejść pomiędzy nimi ponad 2.5 raza. Już widmo *orto*H₂-CO sprawiło duże problemy w interpretacji, więc ewentualne pojawienie się widma dla *para*D₂-CO będzie wymagało szczególnego wysiłku przy interpretacji. Wsparcie ze strony teorii będzie miało kluczowe znaczenie. Wyniki teoretyczne mogą służyć nie tylko do interpretacji doświadczenia, ale też mogą mieć znaczenie przy jego planowaniu. W rozdziale IX pokazaliśmy, jak na podstawie widm teoretycznych i ich zależności od temperatury, można planować doświadczenie, z góry zakładając znaczący udział teorii w interpretacji danych doświadczalnych.

Teoretyczne badania kompleksów pozwalają na znajdowanie takich informacji o nich, które trudno uzyskać z doświadczenia. Dyskutując widma eksperymentalne widzimy, jak wiele

jest ograniczeń pojawiających się w eksperymencie. Na przykład, widma w podczerwieni dla *orto*H₂–CO posiadają kilka obszarów, w których brakuje informacji o przejściach w kompleksie, gdyż są przesłonięte przez silne przejścia w nieoddziałujących cząsteczkach. Z kolei w widmach w zakresie milimetrowym jest bardzo wąskie okno, w którym można rejestrować przejścia. Tymczasem informacja teoretyczna jest dostępna bez ograniczeń. Nawet jeśli dokładność tych wyników nie dorównuje precyzji eksperymentalnej, to do niektórych zastosowań może być wystarczająca. Jako przykład można podać wyznaczanie energii dysocjacji dla kompleksów, co wynika z faktu, że dla kompleksów typu H₂–CO nisko leżące i wąskie rezonanse mogą być w widmach trudne do rozróżnienia od stanów związanych. Tymczasem w rozważaniach teoretycznych można jednoznacznie stwierdzić, czy stan jest związany. W tabeli XVII podano wartości stanów podstawowych dla wszystkich rozważanych w tej pracy kompleksów. Energia dysocjacji, równa odpowiedniej energii z przeciwnym znakiem, jest najmniejsza dla *para*H₂–CO i wynosi 19.4317 cm⁻¹ dla *v*₂, a potem stopniowo rośnie aby osiągnąć wartość maksymalną 27.4059 cm⁻¹ dla kompleksu *para*D₂–CO. Oczywiście, dokładność tych energii nie jest tak wysoka jak sugerowałaby liczba podanych miejsc znaczących, bo zależy między innymi od głębokości studni potencjału, ale realne jest, że jest dokładna do 0.1-0.2 cm⁻¹. Tymczasem w pracy [16] energia dysocjacji *para*H₂–CO została oszacowana bez informacji teoretycznej na 22 cm⁻¹, czyli z błędem 2.5 cm⁻¹.

Tabela XVII. Wartości najniższych poziomów energetycznych dla różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu H₂–CO, dla stanów oscylacyjnych CO określonych przez *v*₂. Energie podane są względem granicy dysocjacji obowiązującej dla danego przypadku, które określone są rozdziałach poświęconych poszczególnym kompleksom. Energie pochodzą z obliczeń 4D wykonanych z powierzchniami $\langle V \rangle$, dedykowanymi dla każdego przypadku. Energie podane są w cm⁻¹.

	<i>v</i> ₂ = 0	<i>v</i> ₂ = 1
<i>para</i> H ₂ –CO	–19.4317	–19.6028
<i>orto</i> H ₂ –CO	–20.7076	–20.8807
HD–CO	–22.8799	–23.0641
<i>orto</i> D ₂ –CO	–25.5279	–25.7212
<i>para</i> D ₂ –CO	–27.4059	–27.8607

XII. ANALIZA DOKŁADNOŚCI POWIERZCHNI ENERGII ODDZIAŁYWANIA

W poprzednich rozdziałach pokazaliśmy, że obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych w oparciu o metodę sztywnych rotatorów i powierzchnię energii oddziaływania uśrednioną po drganiach, prowadzi do widm teoretycznych, które są w dobrej zgodności z doświadczalnymi. Tak dobrej, że miały kluczowe znaczenie w interpretacji widm eksperymentalnych [17, 53]. Porównanie teorii z eksperymentem dało nam też oszacowanie niedokładności nadal obecnych w danych teoretycznych. Pokazaliśmy, że, w przypadku kompleksów typu $\text{H}_2\text{--CO}$, przybliżenie sztywnych rotatorów nie wprowadza znaczących błędów w porównaniu do obliczeń pełnowymiarowych. Głównym źródłem rozbieżności wyników teoretycznych i doświadczalnych jest więc niedokładność powierzchni energii oddziaływania. Nasze obliczenia pokazały, że widmo $\text{paraD}_2\text{--CO}$ jest znacznie bardziej skomplikowane niż widmo $\text{ortoH}_2\text{--CO}$, szczególnie w wyższych temperaturach w pomiarach w podczerwieni. Wynika stąd, że wyniki teoretyczne będą nieodzowne aby zinterpretować widmo doświadczalne. Z drugiej strony jednak może się okazać, że dotychczasowa dokładność powierzchni energii oddziaływania będzie zbyt niska, aby podołać takiemu działaniu. Postanowiliśmy więc sprawdzić, w jaki sposób można byłoby poprawić dokładność obliczania energii oddziaływania, a co za tym idzie dokładność powierzchni energii oddziaływania. Problemem tym zajmiemy się w niniejszym rozdziale.

A. Wpływ zaawansowanych efektów korelacyjnych na dokładność widm $\text{H}_2\text{--CO}$

Opracowując pełnowymiarową powierzchnię energii oddziaływania V_{23} korzystaliśmy z obliczeń *ab initio* wykonanych na poziomie sprecyzowanym w równaniach (3) i (4). Jednym z wkładów do energii oddziaływania jest poprawka $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$, która opisuje przyczynek do energii oddziaływania pochodzący od efektów korelacji elektronowej wykraczających poza przybliżeniem CCSD(T), a konkretnie na poziomie metody CCSDT(Q) (sprzężonych klastków z pojedynczymi, podwójnymi i potrójnymi wzbudzeniami oraz nieiteracyjnymi poczwórnymi) [38]. Wkład taki został uwzględniony już we wcześniejszej powierzchni V_{12} [17, 30], która, podobnie jak używane przez nas powierzchnie $\langle V \rangle$, została otrzymana w wyniku uśrednienia w oparciu o przybliżenie Taylora i wzór (7), ale bez konstruowania powierzchni pełnowymiarowej. Krótki opis tego procesu znajduje się w rozdziale IIIB. Analizując poziom teorii prowadzący do V_{12} zauważono, że kluczowe znaczenie dla dokładności tego potencjału w zastosowaniach spektroskopowych, może mieć wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$ do energii oddziaływania. Wniosek ten wyciągnięto na podstawie obliczeń dla kilku geometrii międzymolekularnych i

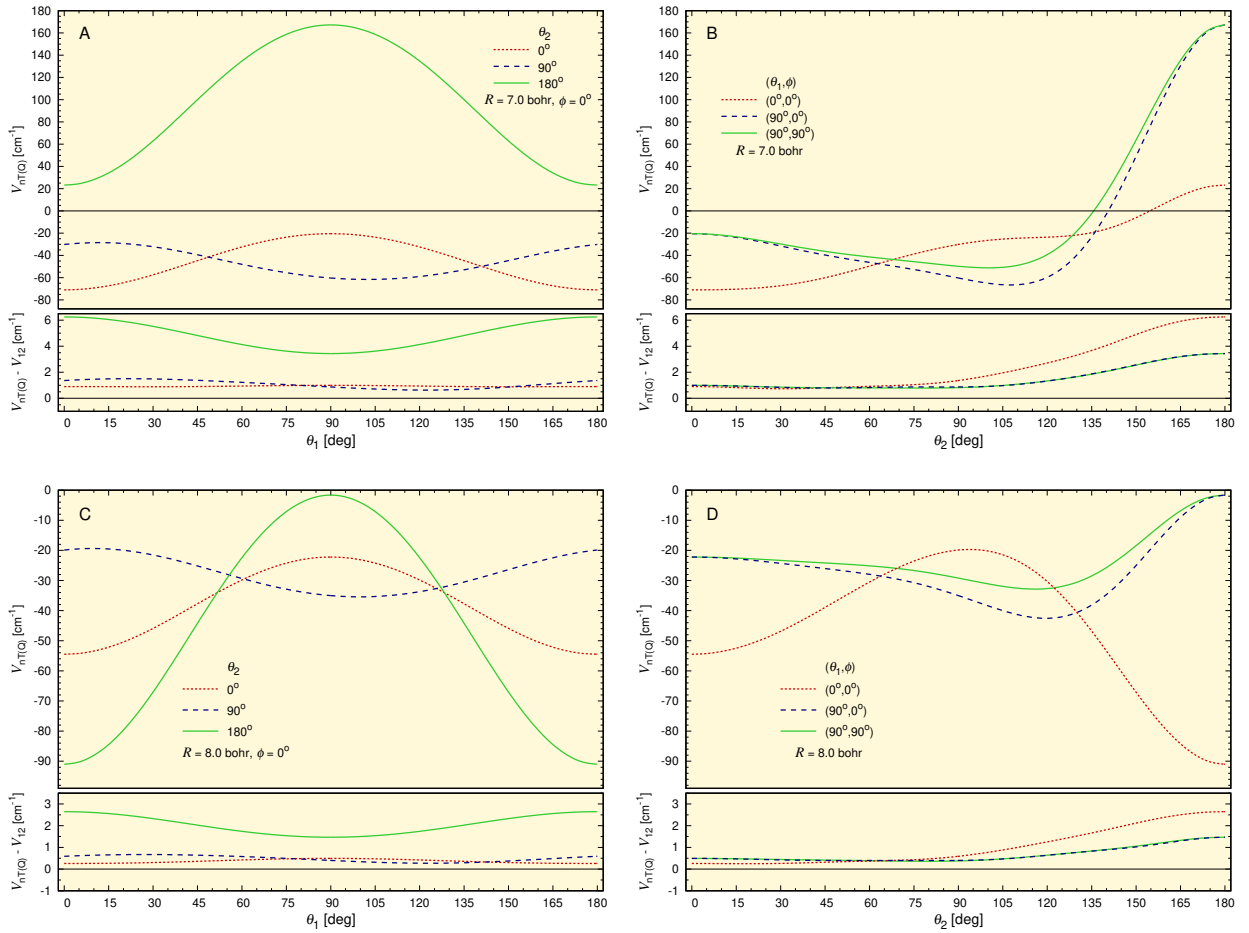
wielkości tego wkładu w porównaniu do energii oddziaływania na poziomie CCSD(T). Potencjał V_{12} wykazał wysoką skuteczność w obliczaniu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych i wynikających z nich widm. Nigdy jednak nie sprawdzono, jaki rzeczywisty wpływ na wynik obliczeń dynamicznych miało uwzględnienie poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$ do energii oddziaływania. Postanowiliśmy sprawdzić, czy i o ile bez tej poprawki zmieniają się położenia poziomów energetycznych, oraz jak to wpłynie na przydatność takich wyników do interpretowania danych doświadczalnych. Pytanie to ma też aspekt „ekonomiczny”, gdyż obliczanie poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ jest bardzo kosztowne.

Wyniki naszych testów zostały bardzo szczegółowo opisane w pracy [65], a w tym rozdziale przytoczę tylko najważniejsze fragmenty. Zachowane będą przy tym oznaczenia z tamtej pracy oraz dokładność podawania obliczonych energii, która ograniczała się do jednej tysięcznej dla energii podawanych w cm^{-1} .

Punktem wyjścia jest powierzchnia V_{12} oraz dane z obliczeń *ab initio*, na podstawie których ta powierzchnia powstała. Te dane to zbiór wartości energii oddziaływania obliczono dla zbioru geometrii opisujących różne wzajemne konfiguracje przestrzenne oddziałujących cząsteczek H_2 i CO . Poprawka $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ była obecna tylko w wyrazie wiodącym w rozwinięciu (7), czyli f_{00}^c . Stworzyliśmy nowy zbiór energii oddziaływania, które zostały obliczone w taki sposób jak poprzednie, ale z jednym wyjątkiem: nie zawierały wkładu $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Do takiego, nowego zbioru energii oddziaływania dopasowaliśmy powierzchnię energii oddziaływania o dokładnie takiej samej postaci analitycznej jak użyta w dopasowaniu powierzchni V_{12} . Również sama procedura dopasowywania była taka sama, aby ograniczyć ewentualne inne źródła różnic pomiędzy nową powierzchnią i V_{12} , czyli aby różnice wynikały tylko z uwzględnienia bądź nie wkładów $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ do energii oddziaływania. Powstałą powierzchnię nazwaliśmy $V_{\text{nT(Q)}}$. Do tej pory mówiliśmy o powierzchni V_{12} , ale pamiętajmy, że pod tą nazwą kryją się w praktyce dwie powierzchnie, odpowiadające usrednieniu energii oddziaływania po drganiach CO w stanach oscylacyjnych $v_2 = 0$ lub $v_2 = 1$. Było to niezbędne do wygenerowania widma w podczerwieni. Zatem również pod nazwą $V_{\text{nT(Q)}}$ kryją się dwie analogiczne powierzchnie. Dla powierzchni $V_{\text{nT(Q)}}$ wykonaliśmy obliczenia oscylacyjno-rotacyjne dla *para* H_2 – CO i *orto* H_2 – CO na takim samym poziomie dokładności jak obliczenia w pracach [17, 30]. Wyniki otrzymane dla powierzchni $V_{\text{nT(Q)}}$ porównaliśmy z ich odpowiednikami otrzymanymi wcześniej dla V_{12} oraz z eksperymentem.

Zanim przejdziemy do omawiania wyników obliczeń dynamicznych, przyjrzyjmy się samym powierzchniom V_{12} i $V_{\text{nT(Q)}}$, a właściwie różnicom pomiędzy nimi. Obie powierzchnie są

funkcjami współrzędnych międzymolekularnych $(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$. Na rysunku (11) przedstawiliśmy cztery przypadki przekrojów przez powierzchnię $V_{\text{nT(Q)}}$ dla ustalonych wartości trzech współrzędnych i zmieniającej się w dozwolonym zakresie czwartej współrzędnej. Wykresy w górnych częściach każdego panelu prezentują wartości $V_{\text{nT(Q)}}$, natomiast najważniejsze dla nas informacja znajduje się w dolnych panelach, które prezentują różnice $V_{\text{nT(Q)}} - V_{12}$. Dzięki zestawieniu informacji z obu części każdego panelu możemy zobaczyć jak zmiany potencjału spowodowane włączeniem członu $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ mają się w stosunku do energii całkowitej $V_{\text{nT(Q)}}$.



Rysunek 11. Porównanie powierzchni energii oddziaływania $V_{\text{nT(Q)}}$ i V_{12} dla wybranych konfiguracji przestrzennych określonych przez zmieniające się kąty θ_1 lub θ_2 i ustalone pozostałe współrzędne międzymolekularne. W górnej części każdego panelu narysowano $V_{\text{nT(Q)}}$, a odpowiednie różnice energii $V_{\text{nT(Q)}} - V_{12}$ narysowane są w dolnych częściach.

Przeanalizujemy szczegółowo jeden z przypadków zilustrowanych na rysunku (11). W panelu D możemy zobaczyć, jak zmienia się $V_{\text{nT(Q)}} - V_{12}$ gdy oddalamy się od punktu

$(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = (8.0, 0^\circ, 180^\circ, 0^\circ)$, leżącego w okolicach minimum globalnego, poprzez zmniejszanie kąta θ_2 , co odpowiada obracaniu cząsteczki CO. Przy takich zmianach θ_2 wartości $V_{\text{nT(Q)}} - V_{12}$ zmniejszają się stopniowo od wartości 2.65 cm^{-1} dla $\theta_2 = 180^\circ$, do 0.26 cm^{-1} dla $\theta_2 = 0^\circ$. Przy tych samych zmianach θ_2 wartość $V_{\text{nT(Q)}}$ rośnie od -91.0 cm^{-1} do -55.5 cm^{-1} . Zatem uwzględnienie $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ w ogólnym wyrażeniu na energię oddziaływania wzmacnia anizotropię o około 2.4 cm^{-1} , co stanowi 2.6% energii oddziaływania w sąsiedztwie minimum. Inny przypadek możemy znaleźć w panelu C analizując energie dla geometrii określonych przez $(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = (8.0, \theta_1, 90^\circ, 0^\circ)$, czyli dla obracającej się cząsteczki H₂. Tym razem wartości $V_{\text{nT(Q)}} - V_{12}$ zmieniają się nieznacznie i anizotropia wyznaczona przez $V_{\text{nT(Q)}}$ praktycznie się nie zmienia.

Tabela XVIII. Położenia (R_{min}) i wartości (E_{min}) minimów globalnego i lokalnego dla powierzchni $V_{\text{nT(Q)}}$ i V_{12} . Wartości V_{12} są wzięte z pracy [30]. Odległości podane są w jednostkach atomowych (bohr’ach), a energie w cm^{-1} . Kąt $\phi = 0^\circ$.

	$(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 180^\circ)$		$(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 0^\circ)$	
	R_{min}	E_{min}	R'_{min}	E'_{min}
$v_2 = 0$				
$V_{\text{nT(Q)}}$	7.931	-91.266	7.176	-72.981
V_{12}	7.911	-94.096	7.168	-73.738
$v_2 = 1$				
$V_{\text{nT(Q)}}$	7.946	-89.976	7.176	-73.996
V_{12}	7.925	-92.775	7.169	-74.769

Powierzchnie energii oddziaływania porównuje się często zestawiając ich wartości dla pewnych charakterystycznych konfiguracji przestrzennych. W przypadku H₂-CO są dwie takie konfiguracje: pierwsza odpowiada minimum globalnemu, występującemu dla orientacji zdefiniowanej przez $(\theta_1, \theta_2, \phi) = (0^\circ, 180^\circ, 0^\circ)$, oraz druga, która odpowiada minimum lokalnemu dla orientacji $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. Wyznaczyliśmy odległości międzymolekularne R , dla których występują te minima, a ich wartości umieściliśmy w tabeli XVIII. Skoncentrujemy się na przypadku $v_2 = 0$. Minimum globalne V_{12} występuje dla $R = 7.911$ bohr, czyli o 0.020 bohr mniejszej niż dla $V_{\text{nT(Q)}}$. Podobnie minimum lokalne V_{12} pojawia się dla $R = 7.911$ bohr, więc o 0.010

bohr bliżej niż dla $V_{\text{nT(Q)}}$. Różnice te są więc niewielkie. Wartości energii oddziaływania dla tych punktów różnią się jednak w sposób dość wyraźny. Na przykład, minimum globalne dla $V_{\text{nT(Q)}}$ wynosi -91.266 cm^{-1} , a dla V_{12} jest to -94.096 cm^{-1} . Różnica 2.830 cm^{-1} jest dość duża, gdyż stanowi około 3% energii oddziaływania. Dla minimum lokalnego różnica energii V_{12} i $V_{\text{nT(Q)}}$ to 0.757 cm^{-1} , czyli 1% energii oddziaływania dla tej geometrii. Widać stąd, że poprawka $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ powoduje obniżenie się obu minimów, ale nie w jednakowym stopniu, czyli zmienia się anizotropia powierzchni energii oddziaływania. Z tabeli XVIII widać, że powierzchnie $V_{\text{nT(Q)}}$ i V_{12} dla $v_2 = 1$ są w podobnej relacji jak dla dyskutowanego przypadku $v_2 = 0$. W tabeli XIX porównaliśmy poziomy energetyczne $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ otrzymane dla *para*H₂-CO z obliczeń dla $V_{\text{nT(Q)}}$, z poziomami obliczonymi dla V_{12} , $E_{12}^{v_2}$, oraz z poziomami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$. Wartość RMSE dla rozbieżności energii $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ w stosunku do $E_{\text{expt}}^{v_2}$ wynoszą 0.072 cm^{-1} dla obu wartości $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$, podczas gdy odpowiednie wartości RMSE dla $E_{12}^{v_2}$ są odpowiednio równe 0.005 cm^{-1} i 0.007 cm^{-1} . Stąd dokładność energii $E_{12}^{v_2}$ jest o rząd wielkości większa niż energii $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$. Patrząc bezpośrednio na relacje $E_{12}^{v_2}$ i $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ widać, że dla niektórych stanów te energie są bardzo małe, mniejsze od 0.01 cm^{-1} , a dla innych wielokrotnie większe, sięgające nawet 0.18 cm^{-1} . Można to wytłumaczyć różną anizotropią potencjałów V_{12} i $V_{\text{nT(Q)}}$, która wynika z uwzględnienia w pierwszym z tych potencjałów wkładu do energii $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$.

Z poprzednich rozważań dla przypadków *para*H₂-CO i *orto*H₂-CO wiemy, że dla drugiego z nich jest znacznie więcej poziomów energetycznych. Lista poziomów dla *orto*H₂-CO obliczonych z potencjałem $V_{\text{nT(Q)}}$ znajdują się w tabeli XX i są zestawione ze swoimi odpowiednikami obliczonymi z V_{12} w pracy [17]. W tabeli znajdują się nie tylko stany związane, ale także rezonanse znalezione w [17]. Rozbieżności pomiędzy $E_{12}^{v_2}$ i $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ są jeszcze większe, niż te obserwowane dla *para*H₂-CO i w szeregu przypadkach osiągają wartość kilku dziesiątych cm^{-1} . Podobnie jednak do wyników dla *para*H₂-CO, dla niektórych stanów te różnice energii są znacznie mniejsze, na poziomie kilku setnych cm^{-1} . W efekcie wartości RMSE dla różnych energii $E_{12}^{v_2}$ i $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ wynoszą 0.122 cm^{-1} . Również tym razem, podobnie jak dla *para*H₂-CO, tak różny poziom zgodności energii wyznaczonych z potencjałów V_{12} i $V_{\text{nT(Q)}}$ można wytłumaczyć istotnymi zmianami anizotropii powierzchni jeśli włączymy poprawkę $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Warto też zwrócić uwagę na fakt, że w obu tabelach jest mniej stanów związanych otrzymanych w obliczeniach z $V_{\text{nT(Q)}}$, niż z V_{12} . Wynika to z mniejszej głębokości $V_{\text{nT(Q)}}$, która powoduje, że niektóre stany związane dla V_{12} , które leżały tuż pod granicą dysocjacji, stają się rezonansami, gdy użyjemy płytszego potencjału $V_{\text{nT(Q)}}$.

Z analizy tabel XIX i XX wiemy, że poziomy energetyczne otrzymane z $V_{nT(Q)}$ są różnią się znacznie od tych otrzymanych z V_{12} . Oczywiście, w oparciu o poziomy energetyczne i odpowiadające im funkcje falowe możemy wygenerować widma. Ponieważ mamy widma doświadczalne w podczerwieni zarejestrowane w temperaturze 49 K [16, 17, 30], więc obliczyliśmy odpowiadające im widma teoretyczne dla $V_{nT(Q)}$. Na rysunkach (12) i (13) porównaliśmy je z widmami teoretycznymi obliczonymi wcześniej dla V_{12} [17, 30] oraz eksperymentalnymi dla wybranych zakresów energii. Interesuje nas, czy na podstawie danego widma teoretycznego, obliczonego z $V_{nT(Q)}$ lub V_{12} , bylibyśmy w stanie dokonać prawidłowej interpretacji widma eksperymentalnego. Polega ona na wskazaniu jak powstała dana linia w widmie, czyli jakie poziomy energetyczne były zaangażowane w to przejście. Mając tak opisane przejścia eksperymentalne można pokusić się o znalezienie eksperymentalnych poziomów energetycznych. Zła interpretacja jakiegoś przejścia prowadzi do błędnego wyznaczenia niektórych poziomów, albo wręcz uniemożliwia wyznaczenie jakichkolwiek z powodu wewnętrznych sprzeczności.

Przyjrzyjmy się najpierw dwóm fragmentom widma $paraH_2$ –CO z rysunku (12). W obszarach widma zaznaczonych zielonym kolorem, położenie linii widmowych otrzymanych z powierzchni $V_{nT(Q)}$ można bez problemów skorelować z odpowiednimi liniami eksperymentalnymi. Niektóre piki są znacząco przesunięte, jak w obszarach oznaczonych II czy VII, ale są na tyle daleko od innych pików, że ich kolejność się nie zmienia i można bez ryzyka pomyłki znaleźć ich eksperymentalne odpowiedniki. Jednak zgodność z eksperymentem widma V_{12} jest znacznie lepsza. Kolorem błękitnym na rysunku (12) zaznaczone są fragmenty widma, dla których zgodność linii obliczonych z $V_{nT(Q)}$ z liniami eksperymentalnymi wydaje się dobra, ale są pewne zaburzenia układu linii teoretycznych, które mogłyby sprawić kłopoty przy przypisywaniu do linii doświadczalnych. Na przykład, w obszarze I obliczone przejście A jest przesunięte w stronę niższych energii tak mocno, że jako odpowiednik przejścia A z eksperymentu mogłoby być wzięty słaby pik o energii 2.9 cm^{-1} . Z kolei w obszarze VI obliczone przejście A też jest bardzo przesunięte i można byłoby uznać, że w eksperymencie pokrywa się z przejściem D. Ten sam fragment widma obliczony z V_{12} na tyle dobrze odwzorowuje eksperyment, że przyporządkowanie widma doświadczalnego i teoretycznego nie prowadziło do błędów. Kolorem różowym oznaczono na rysunku (12) te fragmenty widma, które w czasie interpretacji na podstawie obliczeń z $V_{nT(Q)}$ mogłyby sprawić najwięcej problemów. W obszarze III są trzy linie, z których jedna oznaczona literą C jest znacząco przesunięta w widmie teoretycznym $V_{nT(Q)}$, co prowadzi do złej kolejności pików teoretycznych w porównaniu z eksperymentalnymi. Co prawda, w tym przypadku w sukurs

przychodzą intensywności, które sugerują właściwy porządek, ale taka sytuacja może generować wątpliwości przy próbach powiązania przejść doświadczalnych z teoretycznymi. Jeszcze mniej przejrzysta jest sytuacja w obszarze V. Są tam trzy dobrze odseparowane linie o bardzo podobnych intensywnościach. Gdybyśmy znali tylko przejścia obliczone z $V_{nT(Q)}$ oraz eksperymentalne, to byłoby prawie niemożliwe odgadnięcie prawidłowego przyporządkowania. W tym przypadku złe przyporządkowanie prowadziłyby do niewłaściwego wyznaczenia eksperymentalnej energii poziomu, czyli niedokładność $V_{nT(Q)}$ spowodowałaby błąd jakościowy. Fragmenty widma z obszarów III i V obliczone z potencjału V_{12} zgadzają się bardzo dobrze z widmem eksperymentalnym.

Podobną analizę fragmentów widma jak dla *para*H₂–CO można wykonać dla *orto*H₂–CO na podstawie rysunku (13). Znowu można wskazać obszary, dla których obliczenia z $V_{nT(Q)}$ dają sensowny opis widma, ale skupmy się na tych fragmentach, dla których pojawiają się problemy. W obszarze I znajduje się pięć linii widmowych, które są bardzo dobrze odtwarzane w obliczeniach z V_{12} . W widmie uzyskanym z potencjału $V_{nT(Q)}$ przejście oznaczone literą A jest wyraźnie przesunięte w stronę wyższych energii. Otrzymany układ pięciu linii przypomina ten eksperymentalny, ale gdybyśmy na tej podstawie zrobili przyporządkowanie, to otrzymalibyśmy błędną informację o pochodzeniu niektórych linii eksperymentalnych. Podobne przykłady, związane z niepoprawną kolejnością na skali energetycznej linii widmowych obliczonych z $V_{nT(Q)}$, obserwujemy w obszarach II i IV. W obszarze IV pomoc w ustaleniu przyporządkowań mogą intensywności, ale przyporządkowanie przejść w obszarze II byłoby obciążone wyższym ryzykiem popełnienia błędu. Pozycje linii obliczonych z V_{12} w obszarach II i IV są nieco przesunięte w porównaniu z eksperymentem, ale raczej nie popełnilibyśmy błędu interpretując pochodzenie linii eksperymentalnych na ich podstawie.

Powyższa analiza widm teoretycznych uzyskanych z potencjałów $V_{nT(Q)}$ i V_{12} oraz widm eksperymentalnych prowadzi do wniosku, że widma otrzymane z $V_{nT(Q)}$ są znacznie mniej dokładne niż te otrzymane z V_{12} . Pokazaliśmy, że w wielu przypadkach te niedokładności prowadzą do zamiany kolejności linii w widmie, a to może uniemożliwić interpretację widma eksperymentalnego. Dokładność widm z V_{12} też w niektórych obszarach nie jest idealna. W pracy [53] pokazaliśmy, że wyniki teoretyczne uzyskane z potencjału V_{23} , których dokładność jest podobna do wyników dla V_{12} , pozwoliły tak precyzyjnie opisać widmo doświadczalne, że możliwe było wyznaczenie poziomów eksperymentalnych dla *orto*H₂–CO. Udało się to pomimo, że niektóre linie teoretyczne miały niewłaściwą kolejność, ale wynikające z tego luki w informacji udało się uzupełnić dzięki analizie intensywności przejść. W testach za-

prezentowanych w tym rozdziale pokazaliśmy, że w obliczeniach w przybliżeniu sztywnych rotatorów potencjał V_{12} prowadzi do zdecydowanie dokładniejszych wyników niż potencjał $V_{\text{nT(Q)}}$. Jedyną istotną różnicą pomiędzy nimi, to uwzględnienie zaawansowanych efektów korelacyjnych poprzez włączenie poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Jednocześnie wiemy, że powierzchnia V_{12} , albo odpowiadająca jej i testowana w poprzednich rozdziałach powierzchnia uśredniona po drganiach $\langle V \rangle$ (otrzymana z V_{23}), nie są idealne, bo najlepsze obecnie widma teoretyczne ciągle wykazują pewne rozbieżności z eksperymentalnymi. Warto zaznaczyć, że systematyczne badania wpływu zaawansowanych efektów korelacyjnych na kompletne widma kompleksu o stopniu złożoności takim jak $\text{H}_2\text{--CO}$ nie przeprowadził nikt wcześniej w literaturze. Dostarczyliśmy więc danych, które mogą zostać wykorzystane przy planowaniu obliczeń i dyskusji ich dokładności dla innych kompleksów.

Tabela XIX. Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ i $E_{12}^{v_2}$ ($v_2=0, 1$) obliczonych dla *para*H₂-CO odpowiednio dla powierzchni $V_{\text{nT(Q)}}$ i V_{12} z wartościami eksperymentalnymi $E_{\text{expt}}^{v_2}$ [16]. Rozbieżności teoria-eksperyment oznaczone są jako $\Delta_{\text{nT(Q)}}^{v_2} = E_{\text{nT(Q)}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$ i $\Delta_{12}^{v_2} = E_{12}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Z kolei różnice pomiędzy energiami teoretycznymi oznaczone są $\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^{v_2} = E_{\text{nT(Q)}}^{v_2} - E_{12}^{v_2}$. Wartości $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ i $E_{12}^{v_2}$ podano względem energii stanów podstawowych, które wynoszą odpowiednio -18.705 (-19.440) cm⁻¹ i -18.884 (-19.616) cm⁻¹ odpowiednio dla $v = 0$ i 1, dla $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ ($E_{12}^{v_2}$). Rezonanse są oznaczone gwiazdkami. Wartości RMSE zostały obliczone dla wszystkich stanów wemienionych w tabelce, również rezonansów. Wyniki dla V_{12} są wzięte z pracy [17]. Energie podano w cm⁻¹.

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{12}^0	Δ_{12}^0	$E_{\text{nT(Q)}}^0$	$\Delta_{\text{nT(Q)}}^0$	$\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^0$	E_{expt}^1	E_{12}^1	Δ_{12}^1	$E_{\text{nT(Q)}}^1$	$\Delta_{\text{nT(Q)}}^1$	$\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^1$
0	2	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0	2	2	7.079	7.083	0.004	7.045	-0.034	-0.038	7.056	7.052	-0.004	7.015	-0.041	-0.037
0	2	3	15.168	15.178	0.010	15.083	-0.085	-0.095	15.121	15.122	0.001	15.033	-0.088	-0.089
1	1	1	4.090	4.085	-0.005	4.115	0.025	0.030	4.067	4.059	-0.008	4.090	0.023	0.031
1	1	2	15.665	15.654	-0.011	15.624	-0.041	-0.030	15.570	15.555	-0.015	15.526	-0.044	-0.029
1	2	1	1.054	1.055	0.001	1.047	-0.007	-0.008	1.059	1.055	-0.004	1.047	-0.012	-0.008
1	2	2	3.618	3.614	-0.004	3.645	0.027	0.031	3.596	3.587	-0.009	3.620	0.024	0.033
1	2	3	8.485	8.489	0.004	8.443	-0.042	-0.046	8.463	8.460	-0.003	8.415	-0.048	-0.045
1	2	4	13.660	13.658	-0.002	13.626	-0.034	-0.032	13.583	13.573	-0.010	13.544	-0.039	-0.029
1	2	5	17.913	17.914	0.001	17.738	-0.175	-0.176	17.872	17.866	-0.006	17.710	-0.162	-0.156
2	1	1	6.266	6.263	-0.003	6.278	0.012	0.015	6.246	6.238	-0.008	6.254	0.008	0.016
2	1	2	11.690	11.686	-0.004	11.725	0.035	0.039	11.600	11.592	-0.008	11.632	0.032	0.040
2	1	3	18.341	18.332	-0.009	18.283	-0.058	-0.049	18.252	18.239	-0.013	18.191	-0.061	-0.048
2	2	1	3.148	3.150	0.002	3.125	-0.023	-0.025	3.153	3.151	-0.002	3.126	-0.027	-0.025
2	2	2	5.014	5.011	-0.003	5.033	0.019	0.022	4.994	4.985	-0.009	5.009	0.015	0.024
2	2	3	11.097	11.106	0.009	11.045	-0.052	-0.061	11.059	11.063	0.004	11.009	-0.050	-0.054
2	2	4	11.367	11.357	-0.010	11.386	0.019	0.029	11.296	11.281	-0.015	11.306	0.010	0.025
2	2	5	14.807	14.807	0.000	14.776	-0.031	-0.031	14.731	14.726	-0.005	14.697	-0.034	-0.029
3	1	1	9.490	9.489	-0.001	9.481	-0.009	-0.008	9.473	9.468	-0.005	9.461	-0.012	-0.007
3	1	2	14.079	14.076	-0.003	14.094	0.015	0.018	13.990	13.982	-0.008	14.002	0.012	0.020
3	1	3	22.111	22.104	-0.007	22.018	-0.093	-0.086	22.029	22.018	-0.011	21.936	-0.093	-0.082
3	1	4	23.164	23.161	-0.003	23.195*	0.031	0.034	22.972	22.965	-0.007	23.001*	0.029	0.036
3	2	1	6.248	6.253	0.005	6.199	-0.049	-0.054	6.254	6.255	0.001	6.200	-0.054	-0.055
3	2	2	7.293	7.289	-0.004	7.300	0.007	0.011	7.277	7.268	-0.009	7.282	0.005	0.014
3	2	3	12.933	12.933	0.000	12.939	0.006	0.006	12.845	12.839	-0.006	12.847	0.002	0.008
3	2	4	14.821	14.822	0.001	14.729	-0.092	-0.093	14.811	14.807	-0.004	14.715	-0.096	-0.092
3	2	5	17.501	17.506	0.005	17.461	-0.040	-0.045	17.427	17.426	-0.001	17.385	-0.042	-0.041
4	1	1	13.709	13.711	0.002	13.669	-0.040	-0.042	13.698	13.695	-0.003	13.656	-0.042	-0.039
4	1	2	17.403	17.402	-0.001	17.391	-0.012	-0.011	17.317	17.311	-0.006	17.301	-0.016	-0.010
4	2	1	10.272	10.285	0.013	10.172	-0.100	-0.113	10.260	10.269	0.009	10.156	-0.104	-0.113
4	2	2	10.517	10.509	-0.008	10.523	0.006	0.014	10.527	10.513	-0.014	10.529	0.002	0.016
4	2	3	15.255	15.255	0.000	15.234	-0.021	-0.021	15.171	15.166	-0.005	15.146	-0.025	-0.020
4	2	4	19.411	19.414	0.003	19.271*	-0.140	-0.143	19.411	19.407	-0.004	19.268*	-0.143	-0.139
5	1	1	18.831	18.837	0.006	18.750	-0.081	-0.087	18.829	18.829	0.000	18.745	-0.084	-0.084
5	1	2	21.650	21.651	0.001	21.598	-0.052	-0.053	21.567	21.563	-0.004	21.513	-0.054	-0.050
5	2	1	14.524	14.527	0.003	14.451	-0.073	-0.076	14.510	14.508	-0.002	14.431	-0.079	-0.077
5	2	2	15.273	15.279	0.006	15.180	-0.093	-0.099	15.297	15.297	0.000	15.205	-0.092	-0.092
5	2	3	18.426	18.428	0.002	18.368	-0.058	-0.060	18.347	18.343	-0.004	18.286	-0.061	-0.057
6	1	1	24.683	24.692*	0.009	24.535*	-0.148	-0.157	24.695	24.699*	0.004	24.547*	-0.148	-0.152
6	1	2	26.768	26.773*	0.005	26.659*	-0.109	-0.114	26.692	26.693*	0.001	26.582*	-0.110	-0.111
6	2	1	19.401	19.402	0.001	19.296*	-0.105	-0.106	19.402	19.398	-0.004	19.293*	-0.109	-0.105
6	2	2	20.929	20.939*	0.010	20.766*	-0.163	-0.173	20.956	20.960*	0.004	20.797*	-0.159	-0.163
6	2	3	22.468	22.466*	-0.002	22.346*	-0.122	-0.120	22.400	22.397*	-0.003	22.275*	-0.125	-0.122
RMSE					0.005		0.072	0.075			0.007		0.072	0.072

Tabela XX. Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ i $E_{12}^{v_2}$ ($v_2=0, 1$) obliczonych dla *orto*H₂-CO odpowiednio z powierzchni $V_{\text{nT(Q)}}$ i V_{12} . Różnice tych energii oznaczono $\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^{v_2} = E_{\text{nT(Q)}}^{v_2} - E_{12}^{v_2}$. Wartości $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ i $E_{12}^{v_2}$ podano względem energii stanów podstawowych, które wynoszą odpowiednio 98.731 (97.967) cm⁻¹ i 98.530 (97.789) cm⁻¹ dla $v_2 = 0$ i 1, dla $E_{\text{nT(Q)}}^{v_2}$ ($E_{12}^{v_2}$). Rezonanse są oznaczone gwiazdkami. Wartości RMSE zostały obliczone dla $\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^{v_2}$. Wyniki dla V_{12} zaczerpnięto z pracy [17]. Energie podano w jednostkach cm⁻¹.

Kontynuacja na następnych stronach.

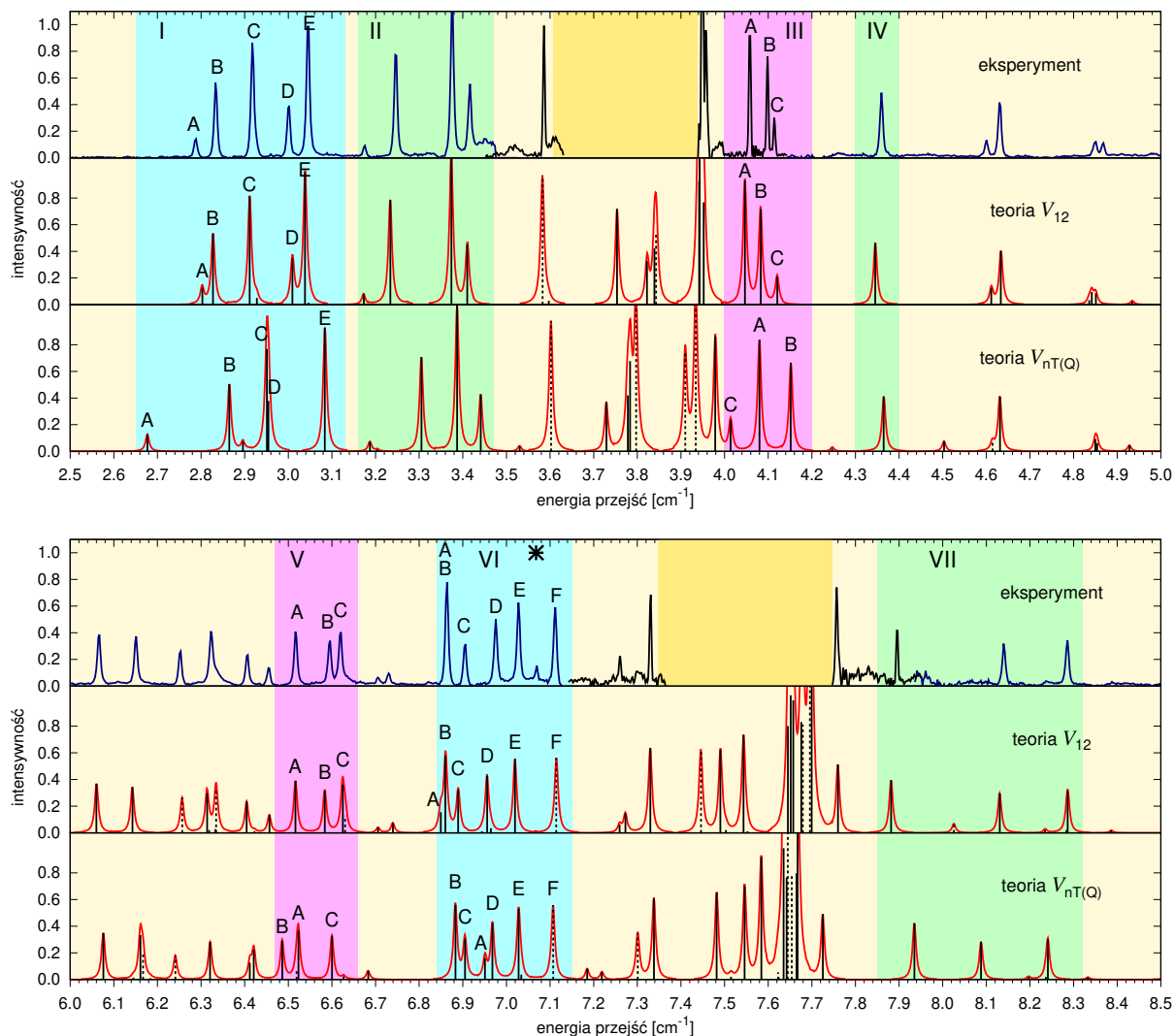
J	P	$n_{J,P}$	E_{12}^0	$E_{\text{nT(Q)}}^0$	$\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^0$	E_{12}^1	$E_{\text{nT(Q)}}^1$	$\Delta_{12,\text{nT(Q)}}^1$
0	1	1	5.694	5.656	-0.038	5.693	5.678	-0.015
0	1	2	18.962	18.831	-0.131	18.870	18.763	-0.107
0	1	3	24.472	23.883	-0.589	24.597	23.910	-0.687
0	2	1	0.387	0.442	0.055	0.356	0.311	-0.045
0	2	2	1.171	1.259	0.088	1.226	1.430	0.204
0	2	3	4.322	4.368	0.046	4.325	4.404	0.079
0	2	4	13.062	13.091	0.029	12.982	13.033	0.051
0	2	5	18.854	18.702	-0.152	18.767	18.651	-0.116
1	1	1	0.819	0.806	-0.013	0.844	0.845	0.001
1	1	2	4.339	4.377	0.038	4.316	4.376	0.060
1	1	3	7.576	7.551	-0.025	7.566	7.561	-0.005
1	1	4	11.556	11.518	-0.038	11.474	11.455	-0.019
1	1	5	13.252	13.224	-0.028	13.179	13.184	0.005
1	1	6	13.563	13.472	-0.091	13.517	13.444	-0.073
1	1	7	19.422	19.072	-0.350	19.425	19.133	-0.292
1	1	8	20.611	20.330*	-0.281	20.617	20.344*	-0.273
1	2	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	2	2	1.686	1.836	0.150	1.771	1.693	-0.078
1	2	3	2.036	2.026	-0.010	2.004	2.251	0.247
1	2	4	4.854	4.897	0.043	4.830	4.900	0.070
1	2	5	5.573	5.610	0.037	5.563	5.622	0.059
1	2	6	11.578	11.539	-0.039	11.495	11.474	-0.021
1	2	7	12.364	12.379	0.015	12.283	12.322	0.039
1	2	8	14.105	14.008	-0.097	14.074	14.006	-0.068
1	2	9	15.082	15.067	-0.015	15.004	15.012	0.008
1	2	10	18.421	18.222	-0.199	18.360	18.196	-0.164
1	2	11	20.294	19.668	-0.626	20.419	19.828	-0.591
1	2	12	23.743*	23.361*	-0.382	23.679*	23.394*	-0.285
1	2	13	24.182*	23.539*	-0.643	24.289*	23.672*	-0.617
2	1	1	2.953	2.927	-0.026	2.976	2.961	-0.015
2	1	2	4.216	4.219	0.003	4.220	4.243	0.023
2	1	3	5.509	5.529	0.020	5.494	5.537	0.043
2	1	4	10.579	10.549	-0.030	10.574	10.554	-0.020
2	1	5	11.586	11.606	0.020	11.487	11.538	0.051
2	1	6	14.275	14.226	-0.049	14.194	14.163	-0.031
2	1	7	15.334	15.297	-0.037	15.260	15.253	-0.007
2	1	8	15.797	15.673	-0.124	15.735	15.629	-0.106
2	1	9	19.473	19.266	-0.207	19.397	19.232	-0.165
2	1	10	24.449*	23.683*	-0.766	24.551*	23.808*	-0.743

Tabela XX. *Kontynuacja.*

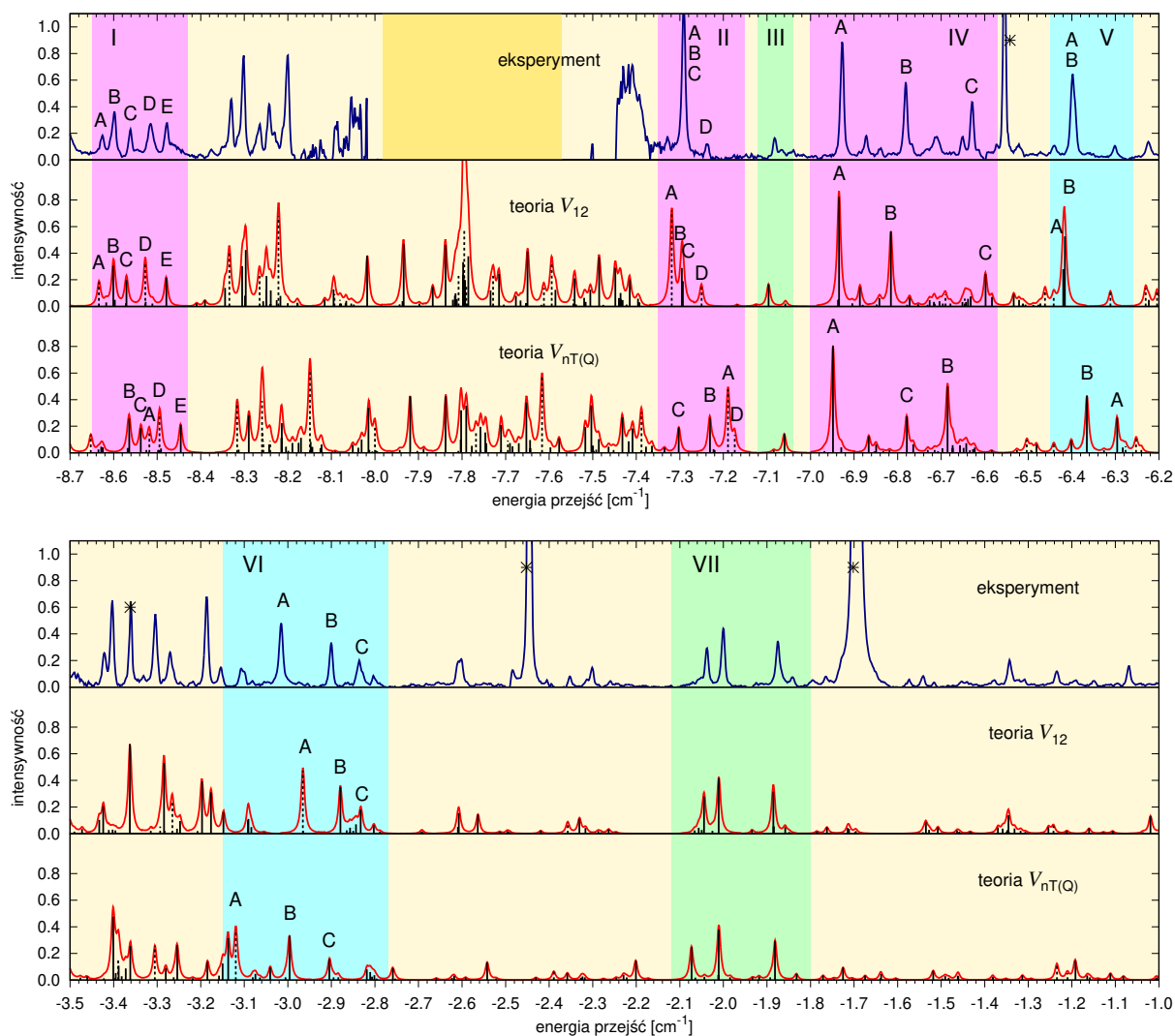
J	P	$n_{J,P}$	E_{12}^0	$E_{nT(Q)}^0$	$\Delta_{12,nT(Q)}^0$	E_{12}^1	$E_{nT(Q)}^1$	$\Delta_{12,nT(Q)}^1$
2	2	1	1.251	1.241	-0.010	1.246	1.236	-0.010
2	2	2	2.701	2.795	0.094	2.745	2.816	0.071
2	2	3	4.157	4.251	0.094	4.224	4.349	0.125
2	2	4	4.683	4.642	-0.041	4.636	4.638	0.002
2	2	5	6.665	6.682	0.017	6.636	6.683	0.047
2	2	6	7.730	7.743	0.013	7.719	7.751	0.032
2	2	7	12.158	12.185	0.027	12.056	12.106	0.050
2	2	8	12.901	12.913	0.012	12.818	12.850	0.032
2	2	9	14.358	14.292	-0.066	14.280	14.235	-0.045
2	2	10	17.099	16.976	-0.123	17.069	16.974	-0.095
2	2	11	17.918	17.832	-0.086	17.849	17.792	-0.057
2	2	12	19.497	19.343	-0.154	19.420	19.296	-0.124
2	2	13	23.900*	23.369*	-0.531	23.885*	23.465*	-0.420
3	1	1	6.099	6.053	-0.046	6.116	6.078	-0.038
3	1	2	6.908	6.900	-0.008	6.915	6.930	0.015
3	1	3	7.710	7.704	-0.006	7.700	7.720	0.020
3	1	4	11.880	11.879	-0.001	11.817	11.836	0.019
3	1	5	12.965	12.988	0.023	12.890	12.927	0.037
3	1	6	14.563	14.495	-0.068	14.537	14.499	-0.038
3	1	7	17.492	17.413	-0.079	17.424	17.364	-0.060
3	1	8	18.419	18.359	-0.060	18.346	18.315	-0.031
3	1	9	19.013	18.844	-0.169	18.937	18.789	-0.148
3	1	10	23.238*	23.232*	-0.006	21.228*	20.994*	-0.234
3	2	1	3.494	3.465	-0.029	3.488	3.453	-0.035
3	2	2	4.353	4.435	0.082	4.392	4.483	0.091
3	2	3	6.848	6.959	0.111	6.926	7.053	0.127
3	2	4	7.949	7.888	-0.061	7.893	7.867	-0.026
3	2	5	9.454	9.448	-0.006	9.421	9.444	0.023
3	2	6	10.808	10.792	-0.016	10.800	10.802	0.002
3	2	7	11.944	11.940	-0.004	11.884	11.900	0.016
3	2	8	14.173	14.193	0.020	14.070	14.113	0.043
3	2	9	14.937	14.928	-0.009	14.853	14.866	0.013
3	2	10	16.966	16.840	-0.126	16.904	16.799	-0.105
3	2	11	21.075*	20.882*	-0.193	21.035*	20.886*	-0.149
3	2	12	24.402*	24.288*	-0.114	24.174*	24.159*	-0.015
4	1	1	10.170	10.101	-0.069	10.169	10.094	-0.075
4	1	2	10.472	10.466	-0.006	10.502	10.530	0.028
4	1	3	10.956	10.899	-0.057	10.943	10.917	-0.026
4	1	4	15.042	15.018	-0.024	14.962	14.961	-0.001
4	1	5	15.456	15.438	-0.018	15.395	15.395	0.000
4	1	6	19.296	19.206	-0.090	19.269	19.205	-0.064
4	1	7	21.609*	21.472*	-0.137	21.558*	21.448*	-0.110
4	1	8	22.421*	22.250*	-0.171	22.356*	22.266*	-0.090
4	1	9	22.965*	22.796*	-0.169	22.860*	22.713*	-0.147
4	1	10	25.034*	24.920*	-0.114	24.871*	24.812*	-0.059

Tabela XX. *Kontynuacja – koniec.*

J	P	$n_{J,P}$	E_{12}^0	$E_{nT(Q)}^0$	$\Delta_{12,nT(Q)}^0$	E_{12}^1	$E_{nT(Q)}^1$	$\Delta_{12,nT(Q)}^1$
4	2	1	6.706	6.641	-0.065	6.693	6.591	-0.102
4	2	2	6.824	6.905	0.081	6.875	7.005	0.130
4	2	3	9.832	9.926	0.094	9.880	9.989	0.109
4	2	4	12.035	11.966	-0.069	11.972	11.939	-0.033
4	2	5	13.167	13.147	-0.020	13.153	13.155	0.002
4	2	6	14.792	14.740	-0.052	14.791	14.757	-0.034
4	2	7	15.500	15.456	-0.044	15.441	15.419	-0.022
4	2	8	17.261	17.258	-0.003	17.157	17.178	0.021
4	2	9	18.059	18.019	-0.040	17.975	17.958	-0.017
4	2	10	20.436	20.238*	-0.198	20.397	20.225*	-0.172
4	2	11	23.295*	23.285*	-0.010	23.136*	23.136*	0.000
5	1	1	14.788	14.767	-0.021	14.809	14.741	-0.068
5	1	2	14.969	14.911	-0.058	14.981	14.999	0.018
5	1	3	15.362	15.215	-0.147	15.345	15.231	-0.114
5	1	4	18.563	18.518	-0.045	18.481	18.458	-0.023
5	1	5	19.366	19.280	-0.086	19.318	19.252	-0.066
5	1	6	24.344*	24.252*	-0.092	24.282*	24.214*	-0.068
5	2	1	10.121	10.165	0.044	10.170	10.182	0.012
5	2	2	10.878	10.801	-0.077	10.882	10.854	-0.028
5	2	3	13.113	13.169	0.056	13.121	13.195	0.074
5	2	4	16.518	16.473	-0.045	16.453	16.441	-0.012
5	2	5	18.000	17.935	-0.065	18.009	17.963	-0.046
5	2	6	19.628	19.528	-0.100	19.638	19.555	-0.083
5	2	7	20.091	19.997*	-0.094	20.022	19.954	-0.068
5	2	8	21.310*	21.270*	-0.040	21.208*	21.192*	-0.016
5	2	9	22.225*	22.135*	-0.090	22.141*	22.081*	-0.060
6	1	1	19.773	19.740	-0.033	19.834	19.802	-0.032
6	1	2	20.323	20.195*	-0.128	20.306	20.205*	-0.101
6	1	3	20.835*	20.649*	-0.186	20.802*	20.654*	-0.148
6	1	4	22.896*	22.798*	-0.098	22.825*	22.750*	-0.075
6	1	5	24.224*	23.992*	-0.232	24.198*	24.020*	-0.178
6	2	1	14.250	14.286	0.036	14.323	14.347	0.024
6	2	2	15.909	15.774	-0.135	15.915	15.813	-0.102
6	2	3	16.927	16.929	0.002	16.896	16.920	0.024
6	2	4	21.165*	21.142*	-0.023	21.109*	21.113*	0.004
6	2	5	23.889*	23.758*	-0.131	23.900*	23.790*	-0.110
6	2	6	25.364*	25.262*	-0.102	25.270*	25.151*	-0.119
6	2	7	26.358*	26.256*	-0.102	26.295*	26.194*	-0.101
7	1	1	25.338*	25.302*	-0.036	25.419*	25.319*	-0.100
7	1	2	26.302*	26.094*	-0.208	26.300*	26.113*	-0.187
7	2	1	19.099	19.125	0.026	19.205	19.226	0.021
7	2	2	21.464*	21.335*	-0.129	21.392*	21.300*	-0.092
7	2	3	21.690*	21.534*	-0.156	21.710*	21.570*	-0.140
7	2	4	26.068*	26.040*	-0.028	26.003*	25.999*	-0.004
8	2	1	24.497*	24.489*	-0.008	24.632*	24.631*	-0.001
8	2	2	26.822*	26.642*	-0.180	26.732*	26.571*	-0.161
8	2	3	31.335*	31.260*	-0.075	31.259*	31.206*	-0.053
RMSE					0.122			0.122



Rysunek 12. Porównanie wybranych zakresów widm w podczerwieni dla kompleksu *para*H₂–CO obliczonych dla powierzchni $V_{nT(Q)}$ (dolna część każdego panelu), z wartościami eksperymentalnymi [16, 17] (górna część) oraz z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla powierzchni V_{12} [17, 30] (część środkowa). Widmo eksperymentalne jest przesunięte o wartość 2143.272 cm^{-1} odpowiadającą przejściu $\nu_2 = 1 \leftarrow 0$ w izolowanej cząsteczce CO. Część widma eksperymentalnego została zarejestrowana dla ciśnienia 3.5 Torr oraz temperatury $T = 49\text{ K}$ (linia niebieska) i połączone z widmem zmierzonym dla ciśnienia 1.1 Torr i temperatury 47.5 K (linia czarna). Pionowe linie przerywane w części teoretycznej oznaczają przejścia pomiędzy stanami, z których przynajmniej jeden jest rezonansem, a linii ciągłych użyto dla przejść pomiędzy stanami związanymi. Intensywności przejść teoretycznych zostały obliczone dla 49 K i zaznaczono tylko te przejścia, dla których intensywność jest większa niż 0.01 względem przejścia najbardziej intensywnego. Intensywnie żółte prostokąty pokazują luki w danych eksperymentalnych dla kompleksu, związane z bardzo słabymi liniami dla swobodnych cząsteczek CO, a przejścia wskazywane przez gwiazdki pochodzą od izotopologów CO obecnych w próbce. Zaciemnione kolorowe obszary wskazują fragmenty widm dyskutowane w tekście. Kolor zielony wskazuje te fragmenty, gdzie oba widma teoretyczne są na tyle zgodne z eksperymentalnym, że pozwoliłyby na jednoznaczne przyporządkowanie. Jeśli przejścia obliczone dla $V_{nT(Q)}$ są znacząco przesunięte względem tych obliczonych z V_{12} , to obszary zaznaczone są kolorem błękitnym. W przypadku, gdy kolejność pików obliczonych z $V_{nT(Q)}$ jest zmieniona w porównaniu z ich odpowiednikami otrzymanymi z V_{12} , to obszary zaznaczone są na różowo.



Rysunek 13. Porównanie wybranych zakresów widm w podczerwieni dla kompleksu *ortho*H₂–CO obliczonych z powierzchni $V_{nT(Q)}$ (górna część każdego panelu), z wartościami eksperymentalnymi [17] (górna część) oraz z wartościami teoretycznymi obliczonymi dla powierzchni V_{12} [17, 30] (część środkowa). Widmo eksperymentalne (linia niebieska) zostało zarejestrowane dla temperatury $T = 49$ K i jest przesunięte o wartość 2143.272 cm^{-1} odpowiadającą przejściu $v_2 = 1 \leftarrow 0$ w izolowanej cząsteczce CO. Szczegółowe informacje o symbolach i kolorach użytych na rysunku są takie same jak w opisie rysunku (12).

B. Niepewność obliczeń energii oddziaływania

Wyniki obliczeń widm dla różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$, przedstawione w rozdziałach VI – XI, pokazały, że zgodność widm teoretycznych, otrzymanych z potencjału $\langle V \rangle$, czyli uśrednionej po drganiach dla odpowiedniego przypadku powierzchni V_{23} , z widmami eksperymentalnymi jest bardzo wysoka. Jednak nadal występują pewne rozbieżności pomiędzy teorią i eksperymentem. Nie wynikają one z przybliżenia sztywnych rotatorów użytego wraz z powierzchnią uśrednioną $\langle V \rangle$ do obliczeń widm, co pokazaliśmy w rozdziałach VI i VII porównując te wyniki do otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych. Głównym źródłem rozbieżności teoria-eksperyment muszą więc być niedokładności powierzchni V_{23} . W rozdziale III A opisaliśmy poziom teorii użyty do obliczania energii oddziaływania dla siatki punktów w przestrzeni konfiguracji przestrzennych $\text{H}_2\text{-CO}$, do których została dopasowana powierzchnia V_{23} . W pracy [30] pokazano, że wkłady do energii oddziaływania zdefiniowanej w równaniu (3), oznaczone jako $E_{\text{int}}^{\text{HF}}[5]$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}[\text{Q5}]$, są bliskie ich granicznym wartościom, które zostałyby uzyskane dla bazy kompletnej. Stwierdzono to badając zmiany, które otrzymalibyśmy dla tych wkładów zwiększając zastosowane bazy o jeden poziom, czyli obliczając $E_{\text{int}}^{\text{HF}}[6]$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}[56]$, a więc pierwszy wkład z bazą aug-cc-pV6Z, a drugi z ekstrapolacji opartej o wyniki dla baz aug-cc-pV5Z i aug-cc-pV6Z. Trzeci wkład do energii oddziaływania z równania (3), $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$, okazał się kluczowy w doprowadzeniu do bardzo dobrej zgodności wyników teoretycznych z doświadczalnymi, co pokazaliśmy w rozdziale XII A. Jednak poprawka ta została obliczona w skromnej bazie aug-cc-pVDZ. W pracy [71] przeprowadzono testy tej poprawki dla kilku wybranych geometrii w bazie aug-cc-pVTZ, które nie wykazały dużych zmian całej poprawki, ale osobno obliczone wkłady od pełnych wzbudzeń potrójnych oraz od nieiteracyjnie uwzględnionych wzbudzeń poczwórnych, wykazywały istotne zmiany, które kasowały się po dodaniu. Niestety, koszty obliczeń CCSDT(Q) skalują się jak n^9 , gdzie n oznacza symbolicznie rozmiar problemu, zdefiniowany przez liczbę elektronów i liczbę użytych funkcji bazowych (dla porównania metoda CCSD(T) skaluje się jak n^7). Dlatego nie można przeprowadzić testów poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ w większych bazach, a co za tym idzie oszacować błędu tej poprawki wynikającego z obliczenia jej w bazie aug-cc-pVDZ. Zwiększenie bazy do aug-cc-pVTZ było możliwe dla kilku testowych geometrii kompleksu charakteryzujących się wysoką symetrią. Jednak obliczenie poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ w tej bazie dla wszystkich punktów leżących u podstaw powierzchni V_{23} , w tym dużej części bez symetrii, byłoby bardzo czasochłonne i wymagałoby dużych zasobów komputerowych. Niemniej, wysiłek obliczenia tej poprawki w bazie aug-cc-pVTZ powinien

być podjęty, aby kolejna powierzchnia energii oddziaływania była bardziej wiarygodna. Niestety, kolejne poziomy w hierarchii baz są niedostępne dla tej poprawki. Jak pokazaliśmy w poprzednim rozdziale wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$ daje około 2.5 cm^{-1} dla geometrii odpowiadającej minimum powierzchni. Gdyby niedokładność obliczenia tego wkładu w bazie aug-cc-pVDZ, w stosunku do granicy ze względu na jakość bazy, wynosiła 20%, co jest wielkością realną, to zmiana energii w minimum mogłaby być na poziomie 0.5 cm^{-1} . Oczywiście, dla innych geometrii te zmiany mogłyby być inne, a w efekcie anizotropia potencjału mogłaby się zmienić. To z kolei mogłoby zmienić nieco widma i przybliżyć je do eksperymentalnych.

Pojawia się pytanie, czy są jeszcze jakieś efekty fizyczne, które zostały zaniedbane w wyrażeniu (3) definiującym poziom teorii, na którym obliczaliśmy energię oddziaływania. Kolejną poprawką mogłoby być pełne uwzględnienie wzbudzeń poczwórnych w rozwinięciu klasterowym, czyli zastosowanie metody CCSDTQ. Jednak testy wykonane w pracy [71] pokazały, że poprawka taka byłaby bardzo mała. Wykorzystanie tej poprawki w praktyce, nawet dla bazy aug-cc-pVDZ, jest nierealne w związku z bardzo niekorzystnym skalowaniem wynoszącym n^{10} .

Spośród rozważanych w literaturze efektów, którymi można byłoby wzbogacić powierzchnię energii oddziaływania, na pierwszy plan wysuwają się dwa. Pierwszy to efekty relatywistyczne, a drugi to efekty adiabatyczne, wykraczające poza przybliżenie Borna-Oppenheimera. Oba te efekty były analizowane przez Nogę i współpracowników [72]. Pokazano, że uwzględnienie tych efektów dla geometrii bliskiej globalnemu minimum daje wkłady na poziomie około 0.1 cm^{-1} lub 0.1% całkowitej energii oddziaływania dla każdego z nich. Uznano je za nieistotne w kontekście niedokładności innych wkładów do energii oddziaływania w tamtym czasie.

W naszych badaniach rozważyliśmy po raz kolejny poprawki adiabatyczną i relatywistyczną, ale używając bardziej zaawansowanych metod niż te zastosowane w pracy [72]. Aby obliczyć diagonalną poprawkę Born-Oppenheimera (diagonal Born-Oppenheimer correction, DBOC) [73], którą oznaczamy $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$, użyliśmy gęstości elektronowych otrzymanych z obliczeń metodą CCSD [74–76] w bazie aug-cc-pVQZ. W pracy [72] użyto gęstości obliczone na poziomie metody Hartree-Focka w bazie aug-cc-pVTZ. Z kolei efekty relatywistyczne uwzględniliśmy poprzez poprawkę $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$, obliczoną metodą CCSD(T) z hamiltonianem relatywistycznym drugiego rzędu Douglas-Krolla-Hessa [77, 78]. Użyliśmy w pełni rozkontraktowanej bazy aug-cc-pVQZ, podobnie jak w pracy [79]. Testy przeprowadziliśmy dla ośmiu konfiguracji katowych $(\theta_1, \theta_2, \phi)$ kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$ i sekwencji odległości międzymolekular-

nach R , zmieniającej się w zakresie od 5.5 do 12 jednostek atomowych. Wyniki przedstawiamy w tabeli XXI. W tabeli znajdują się także wartości energii oddziaływania obliczone na poziomie CCSD(T) ze wzoru $E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}} = E_{\text{int}}^{\text{HF}}[5] + \delta E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}[\text{Q5}]$, oraz wartości wkładu opisującego wpływ wyższych efektów korelacyjnych $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}} \equiv \delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}[\text{D}]$.

Rozważmy najpierw wartości poprawek dla geometrii określonej przez $(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = (8.0 \text{ bohr}, 0^\circ, 180^\circ, 0^\circ)$, blisko geometrii minimum. W tym przypadku wartości $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ wynoszą odpowiednio -0.167 cm^{-1} i 0.045 cm^{-1} , sumując się do -0.122 cm^{-1} . Ta wartość stanowią tylko 5% poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ równej -2.639 cm^{-1} . Dla geometrii $(7.0 \text{ bohr}, 0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, zbliżonej do położenia minimum lokalnego, wartości poprawek to $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}} = -0.189 \text{ cm}^{-1}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}} = 0.099 \text{ cm}^{-1}$, co daje sumę -0.090 cm^{-1} , czyli 11% wartości $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Jeśli dla jakiegoś układu kątów znajdziemy wartość R , dla której energia $E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$ jest najniższa, to taka wartość R wyznacza nam minimum radialne. Jeśli rozważymy minima radialne dla wszystkich układów kątów w tabeli, to dla nich wartości $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ są znacznie mniejsze niż $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ i oscylują wokół 10%.

Wiemy z rozdziału XII A i wcześniejszych badań [17, 30, 65], że dla geometrii minimum poprawka $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ stanowi 3% $E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$. Dla orientacji kątowej $(0^\circ, 90^\circ, 0^\circ)$, odpowiedni stosunek jest jeszcze większy i wynosi 4%. Tak duże wkłady $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ do całkowitej energii oddziaływania sprawiają, że uwzględnienie tej poprawki jest niezbędne aby otrzymać dokładne widma, jak pokazaliśmy w poprzednim rozdziale i pracy [65]. Dla odległości R mniejszych niż położenie minimów radialnych, wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ może stanowić jeszcze większą część całkowitej energii oddziaływania niż obserwowana dla minimów, ale ten efekt wynika z faktu, że przekroje radialne powierzchni energii oddziaływania szybko rosną gdy zmniejszamy R i przyjmują wartości bliższe zera niż energia w minimum radialnym. Należy podkreślić, że bezwzględne wartości wielkości $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ mają zbliżone wartości, a dla dużej liczby rozważanych geometrii testowych ich znaki są przeciwne i poprawki te w pewnym stopniu się znoszą. Chociaż nie ma prostych reguł dla znaków tych poprawek, ich sumy są ujemne dla przeważającej liczby przypadków. Z drugiej strony, wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ jest zawsze ujemny, z wyjątkiem dużych odległości R dla przypadku $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$. Dla wszystkich orientacji kątowych badanych tutaj, poza $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$, gdy rosną wartości R , to wartości $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ maleją względnie szybciej niż wartości $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Na przykład, gdy dla $(0^\circ, 180^\circ, 0^\circ)$ przechodzimy od $R = 8 \text{ bohr}$ do 9 bohr , to wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ zmienia się z -2.639 cm^{-1} na -1.146 cm^{-1} , czyli maleje do 0.43 początkowej wartości, natomiast suma wkładów $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ zmienia się z -0.122 cm^{-1} na -0.026 cm^{-1} , czyli do 0.21 początkowej wartości. Zatem, gdy wzrasta war-

tość R , znaczenie $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ staje się relatywnie mniejsze niż $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$. Z naszej analizy poprawek $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$, $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ można zauważyć, iż sprawiają one, że studnia potencjału staje się głębsza, a $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ odgrywa w tym procesie dominującą rolę.

Z wcześniejszych rozważań wiemy, że wkład $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ do V_{23} został obliczony w małej bazie aug-cc-pVDZ, ale trudno oszacować jak duży błąd wynika z tego faktu. Jednak z uwagi na wolną zbieżność tej poprawki ze względu na wielkość bazy [71] wydaje się, że to właśnie niedokładności w obliczaniu $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$ najbardziej wpływają na niedokładności V_{23} . Pomimo, że poprawki $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ nie wydają się być kluczowe dla dalszego zwiększenia dokładności energii oddziaływania dla $\text{H}_2\text{--CO}$, są one stosunkowo łatwe do obliczenia i mogą zostać uwzględnione w następnej generacji powierzchni energii oddziaływania dla $\text{H}_2\text{--CO}$.

Tabela XXI. Wartości poprawek do supermolekularnej energii oddziaływania $E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$: $\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$, $\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ i $\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$, dla serii wartości odległości międzymolekularnej R i ośmiu zestawów kątów $(\theta_1, \theta_2, \phi)$. Definicje poprawek podano w rozdziale XII B. W obliczeniach przyjęto następujące wartości długości wiązań $r_1 = 1.474$ bohr i $r_2 = 2.165$ bohr. Jednostką energii jest cm^{-1} , a jednostką odległości bohr. *Kontynuacja na następnej stronie.*

R	$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$
(0°, 0°, 0°)					
5.50	832.435	-3.247	-1.409	-0.563	-1.973
5.75	422.683	-2.635	-0.789	-0.551	-1.340
6.00	182.162	-2.125	-0.397	-0.485	-0.882
6.50	-26.156	-1.352	-0.017	-0.321	-0.338
7.00	-74.488	-0.826	0.099	-0.189	-0.090
7.50	-71.799	-0.482	0.115	-0.104	0.011
8.00	-57.022	-0.269	0.101	-0.056	0.045
8.50	-42.446	-0.142	0.081	-0.032	0.049
9.00	-30.994	-0.069	0.063	-0.021	0.042
10.00	-16.704	-0.002	0.038	-0.012	0.026
11.00	-9.477	0.017	0.024	-0.007	0.017
12.00	-5.689	0.021	0.016	-0.004	0.012
(0°, 90°, 0°)					
5.50	239.873	-4.657	-0.318	-0.223	-0.542
5.75	114.646	-3.811	-0.224	-0.181	-0.405
6.00	41.695	-3.114	-0.164	-0.137	-0.301
6.50	-19.556	-2.068	-0.098	-0.066	-0.164
7.00	-31.149	-1.371	-0.065	-0.024	-0.090
7.50	-27.352	-0.914	-0.047	-0.003	-0.050
8.00	-20.524	-0.616	-0.035	0.006	-0.029
8.50	-14.460	-0.421	-0.026	0.009	-0.017
9.00	-9.916	-0.293	-0.020	0.009	-0.011
10.00	-4.566	-0.150	-0.012	0.007	-0.005
11.00	-2.128	-0.082	-0.008	0.005	-0.003
12.00	-1.011	-0.048	-0.005	0.003	-0.002
(0°, 180°, 0°)					
5.50	3331.313	-24.144	-3.221	2.321	-0.900
5.75	2067.735	-19.189	-2.176	1.035	-1.141
6.00	1236.263	-15.289	-1.432	0.319	-1.113
6.50	360.235	-9.786	-0.556	-0.235	-0.791
7.00	28.964	-6.303	-0.164	-0.304	-0.467
7.50	-74.662	-4.070	-0.006	-0.240	-0.246
8.00	-91.406	-2.639	0.045	-0.167	-0.122
8.50	-79.881	-1.726	0.054	-0.112	-0.058
9.00	-62.603	-1.146	0.047	-0.074	-0.026
10.00	-34.910	-0.537	0.029	-0.033	-0.004
11.00	-19.431	-0.278	0.016	-0.019	-0.003
12.00	-11.314	-0.158	0.009	-0.013	-0.004
(45°, 45°, 45°)					
5.50	348.855	-3.183	-0.909	-0.095	-1.004
5.75	170.287	-2.571	-0.589	-0.110	-0.699
6.00	66.787	-2.083	-0.383	-0.103	-0.486
6.50	-20.198	-1.373	-0.166	-0.070	-0.236
7.00	-37.822	-0.909	-0.079	-0.039	-0.118
7.50	-34.141	-0.608	-0.042	-0.020	-0.063
8.00	-26.053	-0.412	-0.026	-0.010	-0.036
8.50	-18.703	-0.284	-0.018	-0.004	-0.022
9.00	-13.149	-0.200	-0.013	-0.001	-0.014
10.00	-6.513	-0.104	-0.008	0.001	-0.007
11.00	-3.365	-0.058	-0.005	0.001	-0.004
12.00	-1.830	-0.035	-0.003	0.001	-0.003

Tabela XXI. *Kontynuacja.*

R	$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{T(Q)}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$	$\delta E_{\text{int}}^{\text{rel}} + \delta E_{\text{int}}^{\text{DBOC}}$
(90°, 0°, 0°)					
5.50	690.344	-2.340	-1.937	0.357	-1.580
5.75	378.712	-2.035	-1.266	0.184	-1.082
6.00	193.592	-1.758	-0.829	0.086	-0.743
6.50	26.674	-1.289	-0.365	0.008	-0.357
7.00	-20.099	-0.928	-0.173	-0.007	-0.180
7.50	-26.905	-0.663	-0.092	-0.006	-0.097
8.00	-22.587	-0.474	-0.056	-0.002	-0.058
8.50	-16.642	-0.341	-0.038	-0.000	-0.038
9.00	-11.682	-0.249	-0.028	0.001	-0.027
10.00	-5.572	-0.139	-0.017	0.002	-0.015
11.00	-2.720	-0.083	-0.011	0.002	-0.010
12.00	-1.389	-0.053	-0.008	0.001	-0.006
(90°, 180°, 0°)					
5.50	3354.394	-15.811	-3.911	2.847	-1.064
5.75	2160.655	-12.043	-2.699	1.809	-0.890
6.00	1370.615	-9.281	-1.845	1.144	-0.701
6.50	519.625	-5.652	-0.841	0.448	-0.393
7.00	173.218	-3.513	-0.373	0.173	-0.200
7.50	42.076	-2.206	-0.162	0.069	-0.093
8.00	-1.857	-1.394	-0.070	0.032	-0.038
8.50	-12.912	-0.888	-0.031	0.019	-0.012
9.00	-12.958	-0.571	-0.015	0.015	-0.001
10.00	-7.265	-0.246	-0.006	0.010	0.004
11.00	-3.308	-0.113	-0.003	0.007	0.003
12.00	-1.413	-0.054	-0.002	0.004	0.002
(90°, 90°, 0°)					
5.50	70.491	-2.740	0.150	-0.146	0.003
5.75	-5.217	-2.248	0.138	-0.144	-0.007
6.00	-44.758	-1.845	0.121	-0.132	-0.011
6.50	-67.920	-1.244	0.088	-0.100	-0.012
7.00	-61.301	-0.841	0.062	-0.070	-0.009
7.50	-48.056	-0.573	0.043	-0.048	-0.005
8.00	-35.727	-0.393	0.031	-0.033	-0.002
8.50	-26.087	-0.273	0.023	-0.023	-0.000
9.00	-19.029	-0.192	0.017	-0.017	0.000
10.00	-10.403	-0.100	0.010	-0.009	0.001
11.00	-5.987	-0.055	0.006	-0.006	0.000
12.00	-3.624	-0.032	0.004	-0.004	0.000
(90°, 90°, 90°)					
5.50	93.221	-2.625	0.032	-0.092	-0.060
5.75	15.811	-2.162	0.045	-0.099	-0.055
6.00	-25.920	-1.782	0.046	-0.095	-0.048
6.50	-53.533	-1.212	0.038	-0.073	-0.035
7.00	-50.606	-0.825	0.027	-0.051	-0.024
7.50	-40.126	-0.564	0.019	-0.034	-0.015
8.00	-29.796	-0.388	0.013	-0.023	-0.010
8.50	-21.598	-0.271	0.009	-0.015	-0.006
9.00	-15.590	-0.191	0.007	-0.011	-0.004
10.00	-8.313	-0.100	0.004	-0.006	-0.002
11.00	-4.661	-0.056	0.002	-0.003	-0.001
12.00	-2.753	-0.033	0.002	-0.002	-0.000

XIII. PODSUMOWANIE

W ramach pracy doktorskiej badałam izotopologi i odmiany spinowe kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$. Dwa z nich, *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$, wykorzystałam jako swoisty poligon doświadczalny do przetestowania wiarygodności obliczania widm oscylacyjno-rotacyjnych metodami opartymi na przybliżeniu sztywnych rotatorów. Punktem odniesienia były bardzo dokładne obliczenia pełnowymiarowe [53], otrzymane dla nowej pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania V_{23} . Obliczenia w przybliżeniu sztywnych rotatorów wymagają dostarczenia powierzchni energii oddziaływania zależnego tylko od współrzędnych międzymolekularnych, przy czym możemy ją wybrać na wiele sposobów. Dysponując pełnowymiarową powierzchnią V_{23} mogłam uzyskać powierzchnie w ramach różnych przybliżeń. Dwie powierzchnie, $V(r_e)$ i $V(\langle r \rangle)$, odpowiadały zamrożeniu geometrii cząsteczek z wartościami odpowiadającymi geometriom równowagowym ($V(r_e)$) albo geometriom uśrednionym po drganiach cząsteczek ($V(\langle r \rangle)$). Trzecią powierzchnię, $\langle V \rangle$, otrzymano przez uśrednienie potencjału V_{23} po drganiach cząsteczek. Dla wszystkich trzech przybliżonych powierzchni przeprowadziłam obliczenia dynamiczne w przybliżeniu sztywnych rotatorów, a otrzymane poziomy energetyczne porównałam z ich odpowiednikami z obliczeń pełnowymiarowych. Porównanie wypadło najslabiej dla powierzchni $V(r_e)$, bo rozbieżności z obliczeniami pełnowymiarowymi były tak duże, że widma otrzymane dla $V(r_e)$ nie miałyby żadnej wartości w ewentualnym interpretowaniu widm doświadczalnych. Nieco korzystniej od $V(r_e)$, w porównaniu z pełnowymiarowymi, wypadły energie otrzymane z obliczeń dla $V(\langle r \rangle)$. Jednak rozbieżności energii dla niektórych stanów były na tyle duże, że widma stworzone na podstawie tych energii również nie wypadałyby korzystnie w zestawieniu z doświadczalnymi. Poziomy energetyczne otrzymane z obliczeń dla powierzchni $\langle V \rangle$ były w doskonałej zgodności z wartościami referencyjnymi. Dla *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ dla stanów związanych RMSE wynosił 0.006 cm^{-1} , a dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ był równy 0.009 cm^{-1} . Oznacza to, że obliczenia w przybliżeniu sztywnych rotatorów a potencjałem $\langle V \rangle$ dają praktycznie takie same wyniki, jak obliczenia pełnowymiarowe. Formalnie obliczanie $\langle V \rangle$ wymaga znajomości potencjału pełnowymiarowego, ale w testach wykorzystywaliśmy przybliżoną metodę uśredniania opartą na rozwinięciu energii oddziaływania w szereg Taylora. Metoda ta w praktyce nie wymaga konstruowania powierzchni pełnowymiarowej i pozwala na duże oszczędności w obliczeniach numerycznych. Należy podkreślić, że przeprowadzone testy metod przybliżonych dla kompleksu składającego się z cząsteczek dwuatomowych zostały przeprowadzone po raz pierwszy w literaturze. Wysoka skuteczność powierzchni typu $\langle V \rangle$ w przewidywaniu widm powinna występować również dla innych kompleksów, dla których

sprężenie ruchów wewnątrzmolekularnych i międzymolekularnych jest niewielkie.

Powierzchnię $\langle V \rangle$ zastosowałam również do obliczeń pierwszych widm teoretycznych dla kompleksu *ortho*D₂-CO. Obliczone poziomy energetyczne świetnie zgadzały się z doświadczalnymi i zgodność ta była praktycznie taka sama jak dla *para*H₂-CO. Świadczy to o tym, że gdy w procesie uśredniania powierzchni po drganiach cząsteczek, użyjemy funkcji falowej otrzymanej dla odpowiednich izotopów, to powstała dedykowana powierzchnia $\langle V \rangle$ daje w obliczeniach dynamicznych bardzo dokładne wyniki. Wygenerowałam pełne widmo w podczerwieni, uwzględniając również niskoenergetyczne rezonanse, których uwzględnienie jest niezbędne dla pełnego zrozumienia widm. Powstałe widmo teoretyczne jest bardzo zbliżone do widma eksperymentalnego, zarówno jeśli chodzi o energie przejść, jak i intensywności. Stwarza to szanse znalezienia brakujących eksperymentalnych poziomów energetycznych, które nie zostały wyznaczone w oryginalnej pracy. Obliczenia dla *ortho*D₂-CO były też kolejnym, pozytywnie zdaniem, testem dokładności potencjału V_{23} .

Procedura obliczania widm, przetestowana dla wymienionych wyżej przypadków, została wykorzystana do zbadania dynamiki dwóch kolejnych kompleksów. Dla HD-CO istnieją, co prawda, dane eksperymentalne, ale są szczątkowe. Stąd moje wyniki dostarczają pierwszej wyczerpującej wiedzy o widmach tego kompleksu. Najbardziej wymagającym zastosowaniem naszej procedury było obliczenie widm dla przypadku *para*D₂-CO. Okazało się, że w tym przypadku jest aż 232 stanów związanych, czyli prawie sześć razy więcej niż dla najmniej skomplikowanego przypadku *para*H₂-CO. Dla *para*D₂-CO nie ma żadnych wyników eksperymentalnych, ale jedna z grup wyraziła zainteresowanie wykonaniem pomiarów, w związku z tym obliczyłam widma dla temperatur, w których mógłby być przeprowadzony ten eksperyment. Pokazałam, jak dla sekwencji temperatur zmienia się widmo. Mam nadzieję, że dzięki temu łatwiej będzie zaplanować szczegóły eksperymentu, a potem zinterpretować jego wyniki. Porównanie wyników obliczeń dynamicznych otrzymanych w spójny metodologicznie sposób dla pięciu rozważanych przypadków izotopologów i odmian spinowych H₂-CO, pozwala prześledzić jak rośnie złożoność widm. Jest to pierwsze porównanie tego typu wykonane na tak dużą skalę.

Porównanie naszych wyników teoretycznych z eksperymentem pokazuje, że aby uzyskać jeszcze lepszą zgodność, należy poprawić jakość powierzchni oddziaływania, czyli w praktyce zastosować jeszcze wyższy poziom teorii do obliczania energii oddziaływania. W celu znalezienia elementów do poprawy wykonałam szereg testów. Po pierwsze, sprawdziłam jaki wpływ na dokładność widm ma uwzględnienie poprawki opisującej zaawansowane efekty

korelacji elektronowej. Co prawda została ona uwzględniona przy tworzeniu powierzchni V_{23} , ale z małą bazą funkcyjną, więc jej wartość może być obarczona dużym błędem. Wykazałam, że włączenie tej poprawki ma kluczowe znaczenie dla otrzymania zgodności widm teoretycznych z eksperymentalnymi. Trzeba więc będzie w przyszłości powalczyć o zwiększenie dokładności tej poprawki, chociaż będzie to trudne z powodu znacznych kosztów jej obliczenia w większych bazach. Sprawdziłam też, jakie znaczenie dla dokładności obliczanej energii oddziaływania mogą mieć pomijane do tej pory poprawki relatywistyczna i adiabatyczna. Testy wykonałam lepszymi metodami niż zastosowane wcześniej w testach dostępnych w literaturze. Okazało się, że wielkość tych poprawek jest prawdopodobnie zbyt mała aby zmienić powierzchnię energii oddziaływania na tyle, by istotnie wzrosła zgodność obliczanych widm z eksperymentem.

Moje badania w istotny sposób wzbogaciły wiedzę o widmach różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$. Jednocześnie pokazały, że jeśli, wraz z powszechnie stosowanym w obliczeniach dynamicznych przybliżeniem sztywnych rotatorów, zastosujemy powierzchnię energii oddziaływania uśrednioną po drgających cząsteczkach, to otrzymamy wyniki bardzo zbliżone do otrzymanych z kosztownych obliczeń pełnowymiarowych.

-
- [1] K. Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. *Wiley Interdisc. Rev.-Comp. Mol. Sci.*, 2:254–272, 2012.
 - [2] B. Jeziorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chem. Rev.*, 94:1887–1930, 1994.
 - [3] A. Watanabe and H. L. Welsh. Direct spectroscopic evidence of bound states of $(\text{H}_2)_2$ complexes at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 13(26):810–812, 1964.
 - [4] A. Kudian, H. L. Welsh, and A. Watanabe. Spectra of $\text{H}_2\text{--Ar}$, $\text{H}_2\text{--N}_2$, and $\text{H}_2\text{--CO}$ van der Waals complexes. *J. Chem. Phys.*, 47:1553–1554, 1967.
 - [5] R. J. Allen, L. Loinard, A. R. W. McKellar, and J. Lequeux. A search for the CO--H_2 dimer in the galaxy. *Astrophys. J.*, 489:102–108, 1997.
 - [6] A. Potapov, Á. Sánchez-Monge, P. Schilke, U. U. Graf, Th. Möller, and S. Schlemmer. The CO--H_2 van der Waals complex and complex organic molecules in cold molecular clouds: A TMC-1C survey. *Astro. & Astrophys.*, 594:A117, 2016.
 - [7] E. B. Burgh, K. France, and S. R. McCandliss. Direct measurement of the ratio of carbon monoxide to molecular hydrogen in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.*, 658:446–

454, 2007.

- [8] S. C. O. Glover and M.-M. Mac Low. On the relationship between molecular hydrogen and carbon monoxide abundances in molecular clouds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 412:337–350, 2011.
- [9] A. D. Bolatto, M. Wolfire, and A. K. Leroy. The CO-to-H₂ conversion factor. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 51:207–268, 2013.
- [10] Z. Jiang, H. Huang, C. Lu, L. Zhou, S. Pan, J. Qiang, M. Shi, Z. Ye, P. Lu, H. Ni, W. Zhang, and J. Wu. Ultrafast photoinduced c-h bond formation from two small inorganic molecules. *Nature Comm.*, 15:2854, 2024.
- [11] G. J. Kubas. Hydrogen activation on organometallic complexes and H₂ production, utilization, and storage for future energy. *J. Organomet. Chem.*, 694(17):2648–2653, 2009.
- [12] N. Meiri, Y. Dinburg, M. Amoyal, V. Koukouliev, R. V. Nehemya, M. V. Landau, and M. Herskowitz. Novel process and catalytic materials for converting CO₂ and H₂ containing mixtures to liquid fuels and chemicals. *Faraday Discuss.*, 183(10):197–215, 2015.
- [13] T. M. Donahue, J. H. Hoffman, R. R. Hodges, Jr., and A. J. Watson. Venus was wet: A measurement of the ratio of deuterium to hydrogen. *Science*, 216(4546):630–633, 1982.
- [14] A. Omont. Molecules in galaxies. *Rep. Prog. Phys.*, 70(7):1099–1176, 2007.
- [15] J. Sadlej. *Spektroskopia Molekularna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [16] A. R. W. McKellar. High-resolution infrared spectrum and energy levels of the weakly bound complex, CO-paraH₂. *J. Chem. Phys.*, 108(5):1811–1820, 1998.
- [17] P. Jankowski, A. R. W. McKellar, and K. Szalewicz. Theory untangles the high-resolution infrared spectrum of the *ortho*H₂-CO van der Waals complex. *Science*, 336:1147–1150, 2012.
- [18] W. Kołos. *Chemia kwantowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [19] G. D. Dickenson, M. L. Niu, E. J. Salumbides, J. Komasa, K. S. E. Eikema, K. Pachucki, and W. Ubachs. The fundamental vibration of molecular hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 110:193601, 2013.
- [20] B. Jeziorski and K. Szalewicz. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, chapter Intermolecular Interactions by Perturbation Theory, pages 1376–1398. John Wiley & Sons Ltd., 2000.
- [21] W. Klopper, M. Quack, and M. A. Suhm. HF dimer: Empirically refined analytical potential energy and dipol hypersurfaces from ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 108:10096–10115, 1998.
- [22] C. Leforestier, K. Szalewicz, and A. van der Avoird. Spectra of water dimer from a new *ab*

- initio* potential with flexible monomers. *J. Chem. Phys.*, 137:014305, 2012.
- [23] J. Tennyson and B. T. Sutcliffe. Variationally exact rovibrational spectra of nonrigid triatomics: The HeHF van der waals molecule. *J. Chem. Phys.*, 79(1):43–51, 1983.
 - [24] E. M. Mas and K. Szalewicz. Effects of monomer geometry and basis set saturation on computed depth of water dimer potential. *J. Chem. Phys.*, 104(19):7606–7614, 1996.
 - [25] M. Jeziorska, P. Jankowski, K. Szalewicz, and B. Jeziorski. On the optimal choice of monomer geometry in calculations of intermolecular interaction energies: Rovibrational spectrum of Ar-HF from two- and three-dimensional potentials. *J. Chem. Phys.*, 113:2957–2968, 2000.
 - [26] G. W. M. Vissers, G. C. Groenenboom, and A. van der Avoird. Spectrum and vibrational predissociation of the HF dimer. I. bound and quasibound states. *J. Chem. Phys.*, 119(1):277–285, 2003.
 - [27] P. Jankowski. Approximate generation of full-dimensional *ab initio* van der Waals surfaces for high-resolution spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 121(4):1655–1662, 2004.
 - [28] P. Jankowski and K. Szalewicz. A new *ab initio* interaction energy surface and high-resolution spectra of the H₂-CO van der Waals complex. *J. Chem. Phys.*, 123:104301, 2005.
 - [29] P. Jankowski and K. Szalewicz. Effects of monomer flexibility on spectra of N₂-HF. *Chem. Phys. Lett.*, 459:60–64, 2008.
 - [30] P. Jankowski, L. A. Surin, A. V. Potapov, S. Schlemmer, A. R. W. McKellar, and K. Szalewicz. A comprehensive experimental and theoretical study of H₂-CO spectra. *J. Chem. Phys.*, 138:084307, 2013.
 - [31] A. Faure, P. Jankowski, T. Stoecklin, and K. Szalewicz. On the importance of full-dimensionality in low-energy molecular scattering calculations. *Sci. Rep. (Nature)*, 6:28449, 2016.
 - [32] B. Yang, P. Zhang, X. Wang, P. C. Stancil, J. M. Bowman, N. Balakrishnan, and R. C. Forrey. Quantum dynamics of CO-H₂ in full dimensionality. *Nature Comm.*, 6:6629, 2015.
 - [33] G. Garberoglio, P. Jankowski, K. Szalewicz, and A. H. Harvey. All-dimensional H₂-CO potential: Validation with fully quantum second virial coefficients. *J. Chem. Phys.*, 146:054304–1,13, 2017.
 - [34] G. Chałasiński and M. M. Szczęśniak. Origins of Structure and Energetics of van der Waals clusters from *ab initio* calculations. *Chem. Rev.*, 94:1723–1765, 1994.
 - [35] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem Phys.*, 96(9):6796–6806, 1992.

- [36] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, 157:479, 1989.
- [37] A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, and P. R. Taylor. Basis set convergence of the interaction energy of hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.*, 111(20):9157–9167, 1999.
- [38] Y. J. Bomble, J. F. Stanton, M. Kállay, and J. Gauss. Coupled-cluster method including noniterative corrections for quadrupole excitations. *J. Chem. Phys.*, 123:054101–1–8, 2005.
- [39] V. Babin, C. Leforestier, and F. Paesani. Development of a “First Principles” water potential with flexible monomers: Dimer potential energy surface, VRT spectrum, and second virial coefficient. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:5395–5403, 2013.
- [40] B. Fernández, H. Koch, and J. Makarewicz. Accurate intermolecular ground state potential of the Ar-N₂ complex. *J. Chem. Phys.*, 110(17):8525–8532, 1999.
- [41] B. J. Braams and J. M. Bowman. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality. *Intern. Rev. Phys. Chem.*, 28:577–606, 2009.
- [42] K. Pachucki. Born-Oppenheimer potential for H₂. *Phys. Rev. A*, 82:032509, 2010.
- [43] L. Song, A. van der Avoird, and G. C. Groenenboom. Three-dimensional ab initio potential energy surface for H-CO($\tilde{X}^2A'$). *J. Phys. Chem. A*, 117:7571–7579, 2013.
- [44] A. Le Floch. Revised molecular constants for the ground state of CO. *Mol. Phys.*, 72:133–144, 1991.
- [45] S. Bubin and L. Adamowicz. Variational calculations of excited states with zero total angular momentum (vibrational spectrum) of H₂ without use of the born-oppenheimer approximation. *J. Chem. Phys.*, 118(7):3079–3082, 2003.
- [46] W. Kolos, K. Szalewicz, and H. J. Monkhorst. New born-oppenheimer potential energy curve and vibrational energies for the electronic ground state of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.*, 84(6):3278–3283, 1986.
- [47] P. Huxley and J. N. Murrel. Ground-state diatomic potentials. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 79:323–328, 1983.
- [48] P. Jankowski and K. Szalewicz. *Ab initio* potential energy surface and infrared spectra of H₂-CO and D₂-CO van der Waals complexes. *J. Chem. Phys.*, 108(9):3554–3565, 1998.
- [49] S. Green. Rotational excitation in H₂-H₂ collisions: Close-coupling calculations. *J. Chem. Phys.*, 62:2271–2277, 1975.
- [50] A. E. Thornley and J. M. Hutson. Bound-state wave functions from coupled channel calcula-

- tions using log-derivative propagators: Application to spectroscopic intensities in Ar–HF. *J. Chem. Phys.*, 101(7):5578–5584, 1994.
- [51] J. M. Hutson. Coupled channel methods for solving the bound-state schrödinger equation. *Comput. Phys. Commun.*, 84:1–18, 1994.
- [52] J. M. Hutson and C. R. Le Sueur, 2020. MOLSCAT, BOUND, and FIELD, version 2020.0, <https://github.com/molscat/molscat> (2020).
- [53] M. Stachowiak, E. Grabowska, X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., K. Szalewicz, and P. Jankowski. Theory cracks old data: rovibrational energy levels of *ortho*H₂–CO derived from experiment. *Sci. Adv.*, 10(8):eadj8632, 2024.
- [54] M. Stachowiak, E. Grabowska, X.-G. Wang, T. Carrington Jr., K. Szalewicz, and P. Jankowski, 2023. to be published.
- [55] X.-G. Wang and T. Carrington, Jr. New ideas for using contracted basis functions with a Lanczos eigensolver for computing vibrational spectra of molecules with four or more atoms. *J. Chem. Phys.*, 117(15):6923–6934, 2002.
- [56] X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., J. Tang, and A. R. W. McKellar. Theoretical and experimental studies of the infrared rovibrational spectrum of He₂–N₂O. *J. Chem. Phys.*, 123:034301, 2005.
- [57] X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., R. Dawes, and A. W. Jasper. The vibration–rotation–tunneling spectrum of the polar and T-shaped-N-in isomers of (NNO)₂. *J. Mol. Spectrosc.*, 268:53–65, 2011.
- [58] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [59] A. R. W. McKellar. High-resolution infrared spectrum and energy levels of the weakly bound complex, CO-*ortho*D₂. *J. Chem. Phys.*, 112(21):9282–9288, 2000.
- [60] F. Thibault, K. Patkowski, P. S. Żuchowski, H. Jóźwiak, R. Ciuryło, and P. Wcisło. Rovibrational line-shape parameters for H₂ in He and new H₂–He potential energy surface. *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, 202:308–320, 2017.
- [61] H. Jóźwiak, N. Stolarczyk, K. Stankiewicz, M. Zaborowski, D. Lisak, S. Wójtewicz, P. Jankowski, K. Patkowski, K. Szalewicz, F. Thibault, I. E. Gordon, and P. Wcisło. Accurate reference spectra of HD in an H₂–He bath for planetary applications. *Astro. Astrophys.*, 687:A69, 2024.
- [62] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

- [63] I. Pak, L. A. Surin, B. S. Dumes, D. A. Roth, F. Lewen, and G. Winnewisser. Discovery of the rotational spectrum of the weakly bound complex CO–H₂. *Chem. Phys. Lett.*, 304:145–149, 1999.
- [64] A. V. Potapov, L. A. Surin, V. A. Panfilov, B. S. Dumes, T. F. Giesen, S. Schlemmer, P. L. Raston, and W. Jäger. Rotational spectroscopy of the CO-*para*-H₂ molecular complex. *Astrophys. J.*, 703:2108–2112, 2009.
- [65] P. Jankowski, E. Grabowska, and K. Szalewicz. On the role of coupled-clusters’ full triple and perturbative quadruple excitations on rovibrational spectra of van der Waals complexes. *Mol. Phys.*, 119(21-22):e1955989, 2021.
- [66] T. Stoecklin, A. Faure, P. Jankowski, S. Chefdeville, A. Bergeat, C. Naulin, S. Morales, and M. Costes. Comparative experimental and theoretical study of the rotational excitation of CO by collisions with *ortho*- and *para*-D₂ molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:189–195, 2017.
- [67] A. R. W. McKellar. Widmo nieopublikowane, otrzymane dzięki uprzejmości autora.
- [68] L. A. Surin, B. S. Dumes, G. Winnewisser, and I. Pak. The weakly bound complex CO–*ortho*D₂: Detection of millimeter-wave transitions. *J. Chem. Phys.*, 113(20):9351–9352, 2000.
- [69] A. V. Potapov, V. A. Panfilov, A. A. Dolgov, L. A. Surin, and B. S. Dumes. Microwave spectroscopy of the weakly bound CO-*ortho*-D₂ molecular complex. *Opt. Spectrosc.*, 106(5):655–659, 2009.
- [70] A. V. Potapov, L. A. Surin, and S. Schlemmer. First observation of the rotational spectrum of the HD–CO weakly bound complex. *J. Mol. Spectr.*, 307:18–19, 2014.
- [71] D. G. A. Smith, P. Jankowski, M. Slawik, H. A. Witek, and K. Patkowski. Basis set convergence of the post-CCSD(T) contribution to noncovalent interaction energies. *J. Chem. Theory Comput.*, 10:3140–3150, 2014.
- [72] J. Noga, M. Kállay, and P. Valiron. On the role of high excitations in the intermolecular potential of H₂–CO. *Mol. Phys.*, 104:2337–2345, 2006.
- [73] N. C. Handy, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III. The diagonal correction to the born-oppenheimer approximation: Its effect on the singlet-triplet splitting of CH₂ and other molecular effects. *J. Chem. Phys.*, 84(8):4481–4484, 1986.
- [74] E. F. Valeev and C. D. Sherrill. The diagonal Born-Oppenheimer correction beyond the hartree-fock approximation. *J. Chem. Phys.*, 118(9):3921–3927, 2003.
- [75] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton, and P. G. Szalay. Analytic calculation of the diagonal born-oppenheimer correction within configuration-interaction and coupled-cluster theory.

- J. Chem. Phys.*, 125(14):144111, 2006.
- [76] CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package.
- [77] M. Douglas and N. M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys.*, 82(1):89–155, 1974.
- [78] B. A. Hess. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Phys. Rev. A*, 33(6):3742, 1986.
- [79] K. Patkowski and K. Szalewicz. Argon pair potential at basis set and excitation limits. *J. Chem. Phys.*, 133:094304, 2010.