

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Kwantowej i Spektroskopii Atomowej

Marcin Stachowiak

Rozprawa doktorska

Wybrane aspekty teoretycznego przewidywania
widm kompleksów van der Waalsa ze
spektroskopową dokładnością

Praca wykonana pod kierunkiem
dr. hab. Piotra Jankowskiego, prof. UMK
(promotor)
dr. hab. inż. Mariusza Pawlaka, prof. UMK
(promotor pomocniczy)

Katedra Chemii Kwantowej
i Spektroskopii Atomowej

Spis treści

I. Wstęp	4
II. Informacje wstępne	9
A. Uwagi formalne	9
B. Odmiany spinowe cząsteczki wodoru	9
C. Parametryzacja geometrii kompleksu	15
D. Transformacja potencjału energii oddziaływania dla HD–CO	17
E. Powierzchnie energii oddziaływania o zredukowanym wymiarze	21
III. Niskoenergetyczne rezonanse w zderzeniach H ₂ i CO	25
A. Zderzenia - teoria	27
B. Stany rezonansowe	31
C. Identyfikacja stanów rezonansowych na podstawie obliczeń zderzeniowych	32
D. Szczegóły obliczeniowe	35
IV. Rezonanse w zderzeniach kompleksów H ₂ –CO	37
A. Rezonanse w interpretacji widm	37
B. Symetria kanałów zderzeniowych	38
C. Rezonanse w układzie <i>para</i> H ₂ –CO	42
D. Rezonanse w układzie HD–CO	53
E. Rezonanse w układzie <i>orto</i> D ₂ –CO	58
F. Rezonanse w układach z $j_1 = 0$ – podsumowanie	62
G. Rezonanse w układzie <i>orto</i> H ₂ –CO	65
H. Rezonanse w układzie <i>para</i> D ₂ –CO	70
I. Rezonanse w układach z $j_1 = 1$ – podsumowanie	75
J. Podsumowanie poszukiwań niskoenergetycznych rezonansów	78
V. Obliczenia widm teoretycznych dla <i>orto</i> H ₂ –CO	80
VI. Wyznaczenie eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla <i>orto</i> H ₂ –CO	94
A. Identyfikacja przejść	96
B. Wyznaczanie eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych	103

C. Odtworzenie widma i walidacja przypisań	116
D. Dedukcja eksperymentalnych poziomów energetycznych	117
E. Etap I procedury	119
F. Etap II procedury	123
VII. Analiza widma kompleksu <i>ortho</i> D ₂ –CO	127
A. Wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych	128
B. Przygotowanie widma teoretycznego	130
C. Nowe dane eksperymentalne ze „starych” widm	134
VIII. Adiabatyczna metoda uwzględniania niesztynności cząsteczek	157
A. Redukcja wymiaru zagadnienia dynamicznego	158
B. Algorytm uśredniania adiabatycznego	162
C. Uśrednianie z wykorzystaniem rozwinięcia Taylora	164
D. Problem wyboru stałych rotacji	167
E. Testy numeryczne dla kompleksu HF–HF	168
IX. Podsumowanie	186
Spis literatury	189

I. Wstęp

Atomy i cząsteczki oddziałując mogą tworzyć nowe cząsteczki, ale mogą też formować kompleksy, w których zachowana jest ich integralność. W tym drugim przypadku nie dochodzi do zrywania istniejących wiązań ani tworzenia nowych wiązań kowalencyjnych [1–3]. Oddziaływania tego typu określamy mianem międzycząsteczkowych (międzymolekularnych, van der Waalsa). To właśnie one decydują o właściwościach gazów i fazy skondensowanej, w tym kryształów molekularnych czy układów o znaczeniu biologicznym. Zrozumienie istoty oddziaływań międzymolekularnych pozwala na jakościowe wyjaśnienie różnych zjawisk i właściwości materii, natomiast umiejętność precyzyjnego opisu tych oddziaływań otwiera możliwość ilościowego charakteryzowania tych właściwości. Podczas gdy jeszcze 30-40 lat temu możliwy był głównie opis tylko jakościowo zgodny z eksperymentem, to obecnie możliwe jest obliczanie różnych wielkości z dokładnością ilościową. Co więcej, w niektórych przypadkach dokładność wyników teoretycznych jest tak wysoka, że można je wykorzystać do interpretacji danych eksperymentalnych albo uzupełnić takie dane, gdy są niedostępne [4–7]. Użyteczność wyników teoretycznych związanych z oddziaływaniami świetnie widać w zastosowaniach w astrofizyce i astrochemii. We Wszechświecie mamy olbrzymie spektrum warunków, skrajne rozpiętości temperatur, ciśnienia i gęstości, dla których potrzebne są dane opisujące właściwości cząsteczek, w tym parametrów związanych z ich zderzeniami [8]. Często warunki takie są niemożliwe do odtworzenia w laboratorium, albo jest to trudne, czasochłonne i kosztowne. Wtedy w sukurs przychodzą wyniki rozważań teoretycznych. Zazwyczaj procedura opisu danego procesu jest testowana poprzez konfrontację z dostępnymi albo specjalnie otrzymanymi wynikami eksperymentu, a potem, po stwierdzeniu stopnia jej wiarygodności, jest wykorzystywana do obliczeń odpowiadających innym warunkom.

Duża część dokładnych zastosowań teoretycznego opisu oddziaływań międzymolekularnych opiera się na dwustopniowym schemacie postępowania: najpierw opracowywana jest powierzchnia energii oddziaływania, która opisuje zależność energii oddziaływania od geometrii kompleksu, a następnie powierzchnia ta jest wykorzystywana w obliczeniach pożądaney właściwości fizyko-chemicznej. Jeśli cząsteczka składa się z N atomów, to jej geometrię możemy opisać używając $3N-6$ współrzędnych ($3N-5$ dla cząsteczek liniowych). Taka sama relacja obowiązuje dla kompleksów. Powierzchnię energii oddziaływania, która zależy od wszystkich stopni swobody (i współrzędnych) kompleksu, nazywamy powierzchnią pełnowymiarową. Dysponując taką powierzchnią możemy obliczać właściwości korzystając

również z metod pełnowymiarowych, albo z metod przybliżonych. Niestety, otrzymywanie powierzchni pełnowymiarowych, a potem ich wykorzystanie również w tym wariancie, jest złożone, a koszty rosną bardzo szybko wraz ze zwiększaniem układu. Na przykład, obecny limit wielkości kompleksu molekularnego przy otrzymywaniu widm oscylacyjno-rotacyjnych, które możemy uznać za ilościowo poprawne, to 6 atomów, a przykładem takich obliczeń są widma dla dimeru wody [9]. Dla większych układów pełny opis kwantowy ich dynamiki staje się właściwie niemożliwy, ale również obliczanie pełnowymiarowych powierzchni energii oddziaływania związane jest z koniecznością obniżenia jej dokładności. Ograniczenia te są przejawem tzw. „przekleństwa” wymiaru problemu (dimensionality „curse”). Na szczęście w przypadku oddziaływań międzymolekularnych jest nadzieja na sensowne złagodzenie powyższego problemu.

W tej pracy będziemy zajmować się kompleksami dwóch cząsteczek, ograniczymy się więc w dalszych rozważaniach do tak zwanych oddziaływań dwuciałowych. Istotą takich oddziaływań jest obecność dwóch cząsteczek, dla których energie wiązań są typowo 2-3 rzędy wielkości większe niż energia oddziaływania między nimi. Jądra atomowe drgają więc „szybko” w cząsteczkach, a cząsteczki wykonują znacznie wolniejsze ruchy w kompleksie. Taki obraz w naturalny sposób prowadzi do podziału współrzędnych na wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe, co pozwala na zastosowanie metod przybliżonych w opisie dynamiki kompleksu. Najlepiej znana metoda to przybliżenie sztywnych rotatorów, gdy cząsteczki (współrzędne wewnątrzcząsteczkowe) traktujemy jako zamrożone. Jeśli zamrozimy wszystkie wewnątrzcząsteczkowe stopnie swobody, to do opisu geometrii kompleksu potrzeba co najwyżej 6 współrzędnych międzymolekularnych, nawet dla dużych molekuł. Nie wszystkie efekty pojawiające się w badaniu dynamiki kompleksów da się opisać w ramach takiego przybliżenia, ale wiele podstawowych tak, a poza tym często nie mamy alternatywy. Jednak jeśli nawet zdecydujemy się na przybliżenie sztywnych rotatorów, to powierzchnia energii oddziaływania zależna tylko od współrzędnych międzymolekularnych może być wybrana na wiele sposobów, a wartości właściwości obliczanych z różnych powierzchni mogą się różnić w sposób znaczący [10]. Dlatego ważne są badania w kierunku optymalnego wyboru powierzchni, który zapewniłby wysoką skuteczność przewidywań spektroskopowych, stanowiących wymagający test dla teorii. Co istotne, nawet jeśli testy przeprowadzane są dla niewielkich cząsteczek, to wyniki takich badań mogą mieć kluczowe znaczenie dla możliwości wiarygodnych obliczeń dla znacznie większych układów.

W tytule rozprawy pojawia się zapowiedź, że badania w niej opisane prowadzą do ob-

liczenia widm kompleksów ze spektroskopową dokładnością. Brzmi to nieco obrazoburczo, ponieważ pomiary spektroskopowe, które zresztą wykonywane są w różnych zakresach fal i z wykorzystaniem różnych technik, należą do najdokładniejszych w fizyce i chemii. Stąd są one wykorzystywane, oprócz standardowych zastosowań, do bardzo subtelnych testów modeli fizycznych czy poszukiwania nowych zjawisk. Na przykład, ewentualne rozbieżności pomiędzy hiperdokładnymi obliczeniami dla prostych cząsteczek i równie dokładnymi wynikami eksperymentów, mogą wskazywać na istnienie „piątej siły” fundamentalnej [11]. Także w spektroskopii kompleksów van der Waalsa, która jest przedmiotem zainteresowania tej pracy, możemy dokonywać pomiarów z niezwykle dokładnością. Na przykład, grupa z Kolonii, dysponująca aparaturą do pomiarów w zakresie fal milimetrycznych, była w stanie zmierzyć pozycje linii odpowiadających przejściom oscylacyjno-rotacyjnym w kompleksie *para*H₂-CO z dokładnością 10^{-6} cm⁻¹ [12, 13]. Problemem jest jednak niekiedy zrozumienie, jaki jest charakter stanów kwantowych, pomiędzy którymi zachodzi zaobserwowane przejście. W przypadku cytowanych prac o *para*H₂-CO konieczna była informacja z mniej dokładnych ($5 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹) pomiarów wykonanych w podczerwieni [14], aby móc zinterpretować ten bardziej dokładny pomiar. Analogiczne pomiary w zakresie milimetrycznym dla kompleksu *orto*H₂-CO nie otrzymały takiej pomocy z pomiarów w podczerwieni, gdyż te, chociaż eksperyment został wykonany, nie zostały zinterpretowane. Dopiero wsparcie ze strony teorii pozwoliło w dużym stopniu zrozumieć wyniki obu eksperymentów [15, 16]. Co ciekawe, średni błąd położenia linii w widmie teoretycznym w porównaniu do ich odpowiedników w widmie eksperymentalnym, wynosi 0.017 cm⁻¹ [16], czyli jest o dwa rzędy wielkości większy, niż szacowana dokładność eksperymentu w podczerwieni i aż cztery rzędy wielkości od dokładności pomiarów w zakresie milimetrycznym. Zatem położenia teoretycznych linii widmowych posiadały istotne niedokładności, ale nie przeszkodziło to w ich skutecznym użyciu do interpretacji bardziej dokładnych widm eksperymentalnych, które bez wsparcia teoretycznego pozostałyby bezużyteczne. W ten sposób doszliśmy do miejsca, w którym możemy, dla potrzeb tej pracy, określić, że będziemy uważać, że widmo teoretyczne ma spektroskopową dokładność jeśli może być efektywnie wykorzystane do interpretacji widma doświadczalnego.

W trakcie realizacji moich badań na studiach doktoranckich starałem się osiągnąć kilka celów, które pojawiały się sukcesywnie. Pierwszym z nich było pełne wyjaśnienie widma doświadczalnego kompleksu *orto*H₂-CO [14, 15]. Warto podkreślić w tym miejscu, że kompleks H₂-CO zajmuje bardzo wysoką pozycję na liście zainteresowań astrofizyków i astrochemików. Wynika to z faktu, że cząsteczki H₂ są najpowszechniej obecnymi w przestrzeni kosmicznej,

a wśród pozostałych najwięcej jest cząsteczek CO. Te ostatnie występują często w towarzystwie H_2 , a ich spektroskopowa obserwacja pozwala na pośrednie szacowanie ilości wodoru w chmurach molekularnych. Z kolei zderzenia z udziałem H_2 i CO prowadzą do schładzania takich chmur. Stąd od kilku dziesięcioleci prowadzone są badania doświadczalne i teoretyczne układów H_2 z CO, więc widmo *ortho* H_2 -CO, zarejestrowane w 1998 roku [14] i dotąd niewyjaśnione, stanowiło poważne wyzwanie.

Wcześniejsze badania *ortho* H_2 -CO, opublikowane w pracach [15, 16], pokazały, że w widmach zmierzonych w podczerwieni dla tego kompleksu, istnieje wiele linii, które powstają w przejściach gdy przynajmniej jeden ze stanów, pomiędzy którymi takie przejście zachodzi, jest kwazizwiązany. Linii takich jest na tyle dużo i często są tak intensywne, że ich uwzględnienie w widmie teoretycznym jest konieczne by znaleźć relację z widmem doświadczalnym. We wspomnianych pracach rezonanse znajdowane były metodą stabilizacji. Używając ją bardzo trudno jest wyznaczyć precyzyjnie energię rezonansu i jego szerokość. Aby rozwiązać ten problem, użyłem metod rozproszeniowych, które wcześniej nie były stosowane w zespole, w którym pracowałem, ale również tylko sporadycznie były wykorzystywane w literaturze w kontekście widm kompleksów.

Energie rezonansów dla *ortho* H_2 -CO wraz z energiami stanów związanych otrzymanych z obliczeń, użyliśmy do obliczenia widma teoretycznego odpowiadającego widmu doświadczalnemu z pracy [15]. W pracy tej opublikowane było również widmo teoretyczne otrzymane na nieco niższym poziomie metod teoretycznych, co pozwoliło w pewnym stopniu zrozumieć widmo eksperymentalne. Niestety, nie został wtedy osiągnięty główny cel, jakim było znalezienie układu eksperymentalnych poziomów energetycznych, choć udało się to dużo wcześniej dla prostszego przypadku *para* H_2 -CO. Postanowiłem więc podjąć to wyzwanie i znaleźć układ poziomów energetycznych dla *ortho* H_2 -CO. Okazało się, że aby osiągnąć ten cel należy rozwiązać szereg szczegółowych problemów. Badania w tym kierunku zostaną opisane w kolejnych rozdziałach.

Powszechna obecność wodoru we wszechświecie oznacza także obecność jego izotopu 2H , czyli deuteru, przy czym stosunek ilości deuteru do izotopu 1H , oznaczany D/H, który na Ziemi wynosi $1.5576 \cdot 10^{-4}$, może być znacznie większy i np. wynosić 10^{-2} – 10^{-1} w chłodnych chmurach molekularnych [17]. Stąd izotopologi kompleksu H_2 -CO są również wnikliwie badane. Naturalnym krokiem było więc wykorzystanie doświadczenia zdobytego przy badaniu rezonansów dla *ortho* H_2 -CO i realizacja kolejnego celu, czyli znalezienie niskoenerygetycznych rezonansów dla innych izotopologów i odmian spinowych, mianowicie *para* H_2 -CO,

*ortho*D₂–CO, *para*D₂–CO i HD–CO.

Podczas prac nad rozwikłaniem widma *ortho*H₂–CO powstały procedury, które mogą być wykorzystane do interpretacji innych widm. Moim celem stał się kompleks *ortho*D₂–CO, którego widmo zostało zmierzone i w pewnym stopniu zinterpretowane już w roku 2000 [18]. Zdecydowałem zbadać poprawność tamtych wyników w oparciu o aktualne dane teoretyczne i surowe widma uzyskane od autora, a także, w miarę możliwości, znaleźć nowe poziomy energetyczne z tych starych danych doświadczalnych.

W obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych, które wykonywałem, korzystałem z metod przybliżonych traktujących cząsteczki jako sztywne rotatory. Okazuje się, że jeśli zastosujemy odpowiednio przygotowaną powierzchnię uśrednioną po drganiach cząsteczek [19], to widma teoretyczne są prawie dokładnie zgodne z widmami uzyskanymi ze znacznie bardziej czasochłonnych i wymagających sprzętowo obliczeń pełnowymiarowych. Postanowiliśmy więc sprawdzić, czy tak świetna zgodność będzie zachowana dla innych układów. Wybraliśmy kompleks o znacząco innej charakterystyce, HF–HF, przejawiającej się znacznie silniejszym i bardziej anizotropowym oddziaływaniem. Okazało się, że dokładność stosowanego przez nas przybliżenia nie była już tak wysoka jak dla H₂–CO. Wobec tego zaproponowaliśmy i przetestowaliśmy inne podejście, które jest bardziej zaawansowaną wersją poprzedniego, i które okazało się znacznie skuteczniejsze w opisie widm HF–HF. Wyniki tych badań również opisałem w niniejszej pracy.

II. Informacje wstępne

II.A. Uwagi formalne

W pracy pojawi się wiele tabel i rysunków, część z nich jest bardzo obszerna i rozciąga się na kilka kolejnych stron. Chciałbym, aby tekst z ich dyskusją znajdował się w ich bezpośrednim sąsiedztwie, ale taki cel jest bardzo trudny do osiągnięcia i mógłby doprowadzić do powstania przerw w tekście. Zastosowałem więc rozwiązanie kompromisowe, polegające na umieszczeniu dużych tabel i rysunków na końcu każdego rozdziału, w którym są po raz pierwszy dyskutowane.

W niniejszej pracy będę używał 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”. Z kolei wielkości związane z uśrednianiem oznaczone są indeksem „av”, a z uśrednianiem adiabatycznym indeksem „ad”. Energia graniczna (progowa), która się pojawi, będzie oznaczona przez „thr”. Przy opisie widm zmierzonych w podczerwieni często będę posługiwał się skrótem „IR” (infrared). W pracy będę dyskutował potencjały energii oddziaływania oparte na rozwinięciu w szereg Taylora (Taylor expansion), więc wielkości z nim związane oznaczone będą przez „TE”.

Wielokrotnie zachodzić też będzie potrzeba podania wartości błędu średniokwadratowego. Będziemy korzystać wtedy ze skrótu RMSE (od ang. root mean square error).

II.B. Odmiany spinowe cząsteczki wodoru

W niniejszej pracy przedstawione zostaną badania widm teoretycznych (z porównaniem do doświadczalnych) dla kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$, ale z różnymi podstawieniami izotopowymi w cząsteczce H_2 . Rozważać więc będziemy kompleksy $\text{H}_2\text{-CO}$, HD-CO oraz $\text{D}_2\text{-CO}$. Jednak liczba niezależnie rozpatrywanych przypadków jest w praktyce większa. Z podstaw spektroskopii wiemy, że dla cząsteczek dwuatomowych homojądrowych, gdy jądra budujące czą-

steczkę mają niezerowy spin jądrowy, widma rotacyjne cząsteczki mogą zależeć od wzajemnej orientacji tych spinów. W tym kontekście pojawia się pojęcie odmian spinowych cząsteczek dwuatomowych. Cząsteczki H_2 i D_2 , które są elementami rozważanych przez nas kompleksów, występują w różnych odmianach spinowych, gdyż spiny jąder wodoru i deuteru są niezerowe. Co więcej, widma oscylacyjno-rotacyjne kompleksów zawierających te cząsteczki, w bardzo istotny sposób zależą od tego, która odmiana jest obecna w kompleksie. Stąd właściwe zrozumienie odmian izotopowych H_2 i D_2 jest niezbędne dla właściwego zrozumienia widm zawierających je kompleksów. Pojęcia związane z odmianami izotopowymi są powszechnie używane, ale rozpoczynając przygodę z nimi miałem problem ze znalezieniem źródeł, które w sposób przekonujący wyjaśniałyby ten problem. Dlatego usystematyzowałem podstawowe wiadomości i prezentuję je w niniejszym podrozdziale.

Najprostszym i jednocześnie najważniejszym przykładem cząsteczki homojądrowej posiadającej odmiany spinowe, jest cząsteczka wodoru. Najpowszechniejszy izotop 1H posiada spin jądrowy połówkowy, $I = 1/2$, jest więc fermionem. Kolejny izotop wodoru: 2H (deuter, dalej oznaczany jako D), charakteryzuje się spinem jądrowym całkowitym, $I = 1$, czyli jest bozonem. Aby przeprowadzić formalną analizę, wykorzystamy standardowe przybliżenie polegające na zaniedbaniu sprzężeń pomiędzy stopniami swobody o różnym charakterze, takimi jak ruch elektronów, oscylacje, rotacje i spiny jąder. W efekcie można zapisać całkowitą funkcję falową cząsteczki w postaci iloczynu niezależnych czynników [20]:

$$\Psi = \psi_{el} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{rot} \cdot \psi_{ns}, \quad (1)$$

gdzie kolejno odpowiadają one za: ruch elektronów, drgania jąder, rotacje cząsteczki oraz konfigurację spinów jądrowych. Wiadome jest, że całkowita funkcja falowa cząsteczki musi spełniać określone warunki symetrii względem zamiany identycznych jąder. Dla fermionów jest ona antysymetryczna, a dla bozonów symetryczna. Wprowadzając operator $\hat{P}_{12}$, którego działanie powoduje wspomnianą zamianę, możemy zapisać:

$$\hat{P}_{12}\Psi_{\text{ferm}} = -\Psi_{\text{ferm}}, \quad \hat{P}_{12}\Psi_{\text{bos}} = +\Psi_{\text{bos}}. \quad (2)$$

Rozróżnienie odmian *orto* i *para* definiuje się na podstawie części spinowej, ψ_{ns} , całkowitej funkcji falowej Ψ . Oznaczenie *orto* odpowiada stanom o spinie jądrowym symetrycznym ze względu na działanie $\hat{P}_{12}$, a *para* – antysymetrycznym:

$$\hat{P}_{12}\psi_{ns} = \begin{cases} +\psi_{ns} & \textit{orto} \\ -\psi_{ns} & \textit{para} \end{cases} \quad (3)$$

W przypadku stanu podstawowego dwuatomowych cząsteczek homojądrowych, część elektro- nowa ψ_{el} jest symetryczna ze względu na zamianę jąder, podobnie jak część oscylacyjna ψ_{vib} , która zależy wyłącznie od odległości między jądrami. Z większą uwagą należy potraktować część rotacyjną ψ_{rot} , której parzystość zależy od wartości liczby kwantowej j_{rot} momentu pędu stanu rotacyjnego, $\hat{P}_{12}\psi_{\text{rot}} = (-1)^{j_{\text{rot}}}\psi_{\text{rot}}$. Oznacza to, że w przypadku parzystych (nieparzystych) wartości momentu pędu j_{rot} , część ta jest symetryczna (antysymetryczna). Relację tę można otrzymać bezpośrednio z analizy harmonik sferycznych tworzących część rotacyjną ψ_{rot} :

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}Y_{j_{\text{rot}}}^m(\theta, \varphi) &= Y_{j_{\text{rot}}}^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) \propto P_{j_{\text{rot}}}^m(\cos(\pi - \theta))e^{im(\pi + \varphi)} \\ &= P_{j_{\text{rot}}}^m(-\cos\theta)e^{im\pi}e^{im\varphi} \\ &= (-1)^{j_{\text{rot}}-m}P_{j_{\text{rot}}}^m(\cos\theta)(-1)^me^{im\varphi} \\ &= (-1)^{j_{\text{rot}}}P_{j_{\text{rot}}}^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \propto (-1)^{j_{\text{rot}}}Y_{j_{\text{rot}}}^m(\theta, \varphi),\end{aligned}\tag{4}$$

gdzie Y_j^m to harmonika sferyczna, a P_j^m to stowarzyszone wielomiany Legendre'a.

Przeanalizujemy teraz symetrie części funkcji Ψ związanej ze spinem jąder, czyli ψ_{ns} . W wielu opracowaniach temat ten pojawia się jedynie w formie skrótowej, najczęściej na przykładzie H_2 . Tutaj przedstawię go w nieco pełniejszej wersji, tak aby w sposób jawny pokazać reguły symetrii wynikające z dodawania spinów.

Podczas tworzenia się cząsteczki dwuatomowej, spiny jąder sumują się zgodnie z regułami algebry momentu pędu. Przyjmujemy standardowe oznaczenia: $|j_i m_i\rangle$ ($i = 1, 2$) dla stanów, które są sprzęgane, natomiast stan wypadkowy oznaczamy jako $|JM\rangle$. Można go wyrazić w bazie pierwotnych momentów pędów w postaci

$$\begin{aligned}|JM\rangle &= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | JM\rangle \\ &= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle,\end{aligned}\tag{5}$$

gdzie $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$, $M = m_1 + m_2$, a $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} = \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | JM\rangle$ to współczynniki Clebscha–Gordana (CG).

W przypadku H_2 funkcja falowa opisująca spiny jąder powstaje w wyniku dodania dwóch spinów o wartościach $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$. Wprowadźmy oznaczenia:

$$\begin{aligned}\left|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right\rangle &\equiv |\uparrow\rangle, \\ \left|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\right\rangle &\equiv |\downarrow\rangle,\end{aligned}\tag{6}$$

co prowadzi do czterech możliwych kombinacji w bazie niesprężonej (uncoupled representation [21]):

$$\left| \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{cases} |\uparrow, \uparrow\rangle \\ |\uparrow, \downarrow\rangle \\ |\downarrow, \uparrow\rangle \\ |\downarrow, \downarrow\rangle \end{cases} \quad (7)$$

Wypadkowy moment pędu może przyjmować wartości $J = 0$ lub $J = 1$, z odpowiednimi rzutami $M = 0$ oraz $M \in \{-1, 0, 1\}$. Zgodnie z równaniem (5) można zapisać:

$$|JM\rangle = C_{\uparrow, \uparrow}^{JM} |\uparrow, \uparrow\rangle + C_{\uparrow, \downarrow}^{JM} |\uparrow, \downarrow\rangle + C_{\downarrow, \uparrow}^{JM} |\downarrow, \uparrow\rangle + C_{\downarrow, \downarrow}^{JM} |\downarrow, \downarrow\rangle. \quad (8)$$

Rozważmy najprostszy przypadek, tj. stan $|00\rangle$. Korzystając z tablic współczynników CG otrzymujemy:

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle). \quad (9)$$

Aby zbadać symetrię tego stanu względem zamiany jąder, działamy operatorem $\hat{P}_{12}$:

$$\hat{P}_{12} |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{P}_{12} |\uparrow, \downarrow\rangle - \hat{P}_{12} |\downarrow, \uparrow\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \downarrow\rangle) = -|00\rangle. \quad (10)$$

Wynika stąd, że stan $|00\rangle$ dla H_2 jest stanem *para* (antysymetryczny).

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla stanów $|1M\rangle$, a w dalszej kolejności także dla bardziej skomplikowanego D_2 . Alternatywnym podejściem jest wykorzystanie relacji łączących współczynniki CG z symbolami 3-j Wignera, wzór (11a), które posiadają szereg własności użytecznych w tego typu analizach [21], np. tę podaną we wzorze (11b):

$$C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM} = (-1)^{j_1 - j_2 + M} \sqrt{2J + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}, \quad (11a)$$

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & J \\ m_2 & m_1 & -M \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + J} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \quad (11b)$$

Dla dwuatomowych cząsteczek homojądrowych $j_1 = j_2$, co można wykorzystać i wprowadzić oznaczenie $j = j_1 = j_2$. Ogólne wyrażenie na stan $|JM\rangle$ przyjmuje wówczas postać:

$$|JM\rangle = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} C_{j m_1, j m_2}^{JM} |j m_1, j m_2\rangle = (-1)^M \sqrt{2J + 1} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} \begin{pmatrix} j & j & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} |j m_1, j m_2\rangle, \quad (12)$$

gdzie skorzystaliśmy z relacji (11a). Działając teraz operatorem $\hat{P}_{12}$ otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{12} |JM\rangle &= \hat{P}_{12} \left(\sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} C_{jm_1, jm_2}^{JM} |jm_1, jm_2\rangle \right) = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} C_{jm_1, jm_2}^{JM} |jm_2, jm_1\rangle \\
&= \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} C_{jm_2, jm_1}^{JM} |jm_1, jm_2\rangle \\
&= (-1)^M \sqrt{2J+1} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} \begin{pmatrix} j & j & J \\ m_2 & m_1 & -M \end{pmatrix} |jm_1, jm_2\rangle \\
&= (-1)^{2j+J} (-1)^M \sqrt{2J+1} \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1+m_2=M}} \begin{pmatrix} j & j & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} |jm_1, jm_2\rangle \\
&= (-1)^{2j+J} |JM\rangle.
\end{aligned} \tag{13}$$

W drugiej linii przemianowano indeksy $m_1 \leftrightarrow m_2$, w trzeciej wykorzystano zależność (11a), a w czwartej relację (11b). W ostatecznej redukcji, przy przejściu od wyrażenia z linii przedostatniej do ostatecznego wzoru w (13), skorzystano z zależności (12).

Z równania (13) wynika wprost, że symetria względem zamiany jąder nie zależy od wartości rzutu M momentu pędu J , a wraz ze wzrostem J stany symetryczne i antysymetryczne występują naprzemiennie. Wystarczy więc przeanalizować symetrię stanu $|00\rangle$, aby ustalić ogólną regułę.

Dla fermionów $j = k - \frac{1}{2}$, $k = 1, 2, \dots$. Wynika stąd, że stan $|00\rangle_{\text{ferm}}$ jest antysymetryczny (spr.: $\hat{P}_{12} |00\rangle_{\text{ferm}} = (-1)^{2k-1} |00\rangle_{\text{ferm}} = -|00\rangle_{\text{ferm}}$), czyli odpowiada odmianie *para*. W dalszej kolejności stany $|1M\rangle_{\text{ferm}}$ należą do odmiany *orto*, a ten wzorec powtarza się aż do $|2k-1M\rangle_{\text{ferm}}$. Najważniejsza obserwacja jest taka, że stany o parzystym (nieparzystym) J odpowiadają odmianie *para* (*orto*). Sprzężenie dwóch spinów może być wykonane na $(2k)^2$ sposobów, spośród których $\binom{2k+1}{2}$ stanów należą do odmiany *orto*, a $\binom{2k}{2}$ do *para*, co daje stosunek *orto:para* równy $(2k+1):(2k-1)$.

W przypadku bozonów $j = k$, $k = 1, 2, \dots$ (pomijając trywialne $j = 0$). Tym razem stan $|00\rangle_{\text{bos}}$ jest symetryczny, (spr.: $\hat{P}_{12} |00\rangle_{\text{bos}} = (-1)^{2k} |00\rangle_{\text{bos}} = +|00\rangle_{\text{bos}}$), więc odpowiada odmianie *orto*. Widzimy tu przyporządkowanie odwrotne niż dla fermionów: stany o parzystym (nieparzystym) J należą do odmiany *orto* (*para*). Analogiczna analiza jak w przypadku fermionowym wykazuje, że spośród $(2k+1)^2$ stanów $\binom{2k+2}{2}$ należy do odmiany *orto*, a $\binom{2k+1}{2}$ do *para*, więc stosunek *orto:para* wynosi $(k+1):(k)$.

Zbierając powyższe informacje dla fermionów i bozonów, oraz używając j do określenia wartości spinu, można zauważyć, że w obu przypadkach ze sprzęgania spinów otrzymujemy

$(2j+1)^2$ stanów, z czego $\binom{2j+2}{2}$ należy do odmiany *orto*, a $\binom{2j+1}{2}$ do odmiany *para*, więc stosunek liczby stanów *orto:para* $(j+1) : (j)$. Przełożmy teraz te dość ogólne rozważania dotyczące odmian *orto* i *para*, na przypadki cząsteczek H_2 i D_2 .

Przypadek H_2 :

$$j = \frac{1}{2}, J \in \{0, 1\},$$

dla $J = 0$, $(-1)^{2j+J} = -1$ (zgodne z wyprowadzeniem „wprost” (10)), jedna funkcja *para* H_2 ,

dla $J = 1$, $(-1)^{2j+J} = +1$, zestaw trzech funkcji $|1M\rangle$, $M \in \{-1, 0, 1\}$, *orto* H_2 ,

stosunek *orto:para* równy $3 : 1$.

Przypadek D_2 :

$$j = 1, J \in \{0, 1, 2\},$$

dla $J = 0$, $(-1)^{2j+J} = +1$, jedna funkcja *orto* D_2 ,

dla $J = 1$, $(-1)^{2j+J} = -1$, zestaw trzech funkcji $|1M\rangle$, $M \in \{-1, 0, 1\}$, *para* D_2 ,

dla $J = 2$, $(-1)^{2j+J} = +1$, zestaw pięciu funkcji $|2M\rangle$, $M \in \{-2, -1, 0, 1, 2\}$, *orto* D_2 ,

stosunek *orto:para* równy $2 : 1$.

Po ustaleniu parzystości poszczególnych komponentów całkowitej funkcji falowej Ψ pod wpływem działania operatora zamiany jąder $\hat{P}_{12}$, możemy przeprowadzić jej pełną analizę. Części elektronowa i oscylacyjna są zawsze symetryczne. Część rotacyjna wnosi czynnik $(-1)^{j_{\text{rot}}}$ (równanie (4)), natomiast część spinowa czynnik $(-1)^{2j_{\text{ns}}+J_{\text{ns}}}$ (równanie (13)). Należy przy tym pamiętać, że w przypadku fermionów stany o parzystym J_{ns} odpowiadają odmianie *para*, a o nieparzystym J_{ns} odmianie *orto*. Dla bozonów sytuacja jest odwrotna: parzysty J_{ns} to odmiana *orto*, a nieparzysty – *para*. Wykorzystujemy też fakt, że całkowita funkcja falowa musi być antysymetryczna dla fermionów oraz symetryczna dla bozonów względem zamiany identycznych jąder. Ostatecznie otrzymujemy:

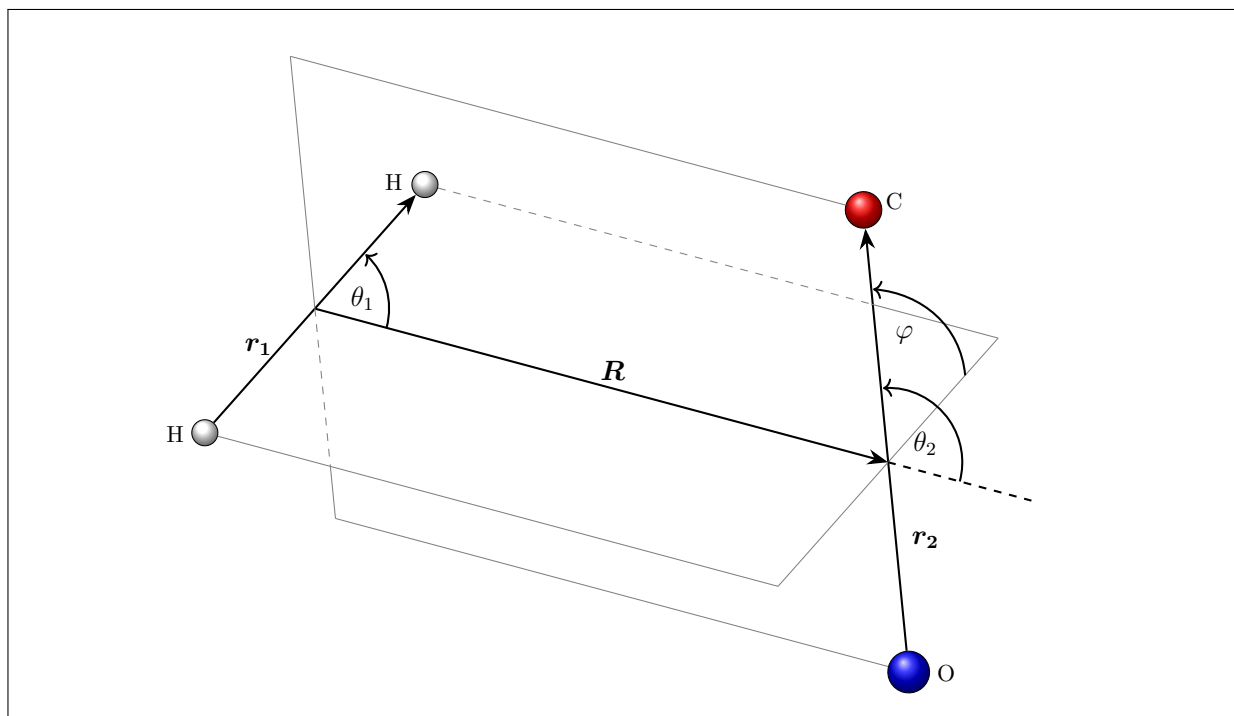
$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\Psi_{\text{ferm}} &= (-1)^{j_{\text{rot}}+2k+1+J_{\text{ns}}}\Psi_{\text{ferm}} = -\Psi_{\text{ferm}} \\ \Rightarrow j_{\text{rot}} + J_{\text{ns}} \in \text{parzyste}: &\begin{cases} j_{\text{rot}} = 0, 2, \dots & \textit{para} \\ j_{\text{rot}} = 1, 3, \dots & \textit{orto} \end{cases} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}\Psi_{\text{bos}} &= (-1)^{j_{\text{rot}}+2k+J_{\text{ns}}}\Psi_{\text{bos}} = \Psi_{\text{bos}} \\ \Rightarrow j_{\text{rot}} + J_{\text{ns}} \in \text{parzyste}: &\begin{cases} j_{\text{rot}} = 0, 2, \dots & \textit{orto} \\ j_{\text{rot}} = 1, 3, \dots & \textit{para} \end{cases} \end{aligned} \quad (15)$$

W temperaturze pokojowej wodór H_2 , tzw. wodór normalny, stanowi mieszaninę około 75% *orto* H_2 i 25% *para* H_2 , co odpowiada stosunkowi degeneracji spinowej 3 : 1 pomiędzy odmianami *orto*- i *para* H_2 . W miarę obniżania temperatury równowaga przesuwa się jednak w stronę parawodoru, ponieważ to właśnie jemu odpowiada najniższy stan rotacyjny $j = 0$. W temperaturze skraplania (ok. 20.4 K) niemal wszystkie cząsteczki reprezentują odmianę *para*. Konwersja *orto*–*para* w warunkach gazowych i ciekłych zachodzi bardzo powoli, co ma związek z faktem, że w izolowanej cząsteczce przejście to jest zabronione i może występować jedynie dzięki niezwykle subtelnym efektom, co zostało wykazane w pracy [22]. Proces konwersji można jednak znacząco przyspieszyć używając katalizatorów, co pozwala w praktyce otrzymać parawodór o wysokiej czystości (wykorzystany m.in. w eksperymencie [14]). Otrzymanie czystego ortowodoru nie jest możliwe, gdyż zawsze współistnieje on z frakcją *para*. W badaniu widma *orto* H_2 –CO [15], problem ten rozwiązano zastosowaniem przez odjęcie od widma zarejestrowanego dla wodoru normalnego widma zmierzone dla *para* H_2 . Tak uzyskany sygnał odpowiadał z dobrym przybliżeniem wyłącznie kompleksowi *orto* H_2 –CO i umożliwił jego dokładną analizę. W temperaturze pokojowej cząsteczki D_2 również występują w postaci mieszaniny odmian *orto* i *para*, jednak w tym przypadku proporcje są odmiennie niż dla H_2 , gdyż *orto* D_2 stanowi około dwie trzecie całej populacji cząsteczek. Ze względu na to, że najniższy stan rotacyjny $j_{\text{rot}} = 0$ występuje dla odmiany *orto*, to wraz z obniżaniem temperatury przewaga cząsteczek należących do odmiany *orto* rośnie. W bardzo niskich temperaturach niemal wszystkie cząsteczki D_2 reprezentują więc odmianę *orto*.

II.C. Parametryzacja geometrii kompleksu

Geometrię kompleksu H_2 –CO można opisać przy użyciu współrzędnych Jacobiego, które uwzględniają fizyczną rozdzielność podukładów. Taki wybór jest naturalny w przypadku słabo związanych układów molekularnych i jest powszechnie wykorzystywany w obliczeniach dynamicznych zarówno dla stanów związanych, jak też rozproszonych. Schematyczną definicję tych współrzędnych dla kompleksu H_2 –CO przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1: Współrzędne Jacobiego w układzie $\text{H}_2\text{-CO}$.

Geometrię kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$ charakteryzujemy 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.

W pracy rozważamy różne izotopologię 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 wyglądają one jak na rys. 1. W przypadku kompleksu HD-CO , znaczenie r_1 i r_2 się nie zmieni, nadal będą opisywać odległości między atomami odpowiednio w pierwszej i drugiej cząsteczce, ale środek masy w cząsteczce HD przesuwa się w stronę jądra deuteru. Dlatego ten sam zestaw wartości $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ w układzie HD-CO , opisuje inne położenie jąder w przestrzeni niż w układzie $\text{H}_2\text{-CO}$. Programy do obliczeń dynamicznych,

których używamy, wymagają zadania powierzchni energii oddziaływania w odpowiednich dla rozważanego układu współrzędnych Jacobiego. Tymczasem potencjał energii oddziaływania, którego będziemy używać w obliczeniach dynamicznych, V_{23} [23], zdefiniowany jest we współrzędnych Jacobiego dla $\text{H}_2\text{--CO}$. Dlatego jeśli korzystamy z niego do obliczeń dla HD--CO , wartości $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$, dla których program wymaga potencjału, musimy „przetłumaczyć” na odpowiedni zestaw $(R', \theta'_1, \theta'_2, \varphi')$, z którym zawołamy procedurę generującą wartości energii oddziaływania z potencjału V_{23} . Procedura takiej transformacji zmiennych jest znana w literaturze [24, 25], ale w niektórych źródłach opisana jest z błędami [24]. W związku z tym, na użytek tej pracy, wyprowadzone zostały stosowne wzory, co zostało przedstawione w następnym podrozdziale.

II.D. Transformacja potencjału energii oddziaływania dla HD--CO

Wyprowadźmy wzory definiujące przekształcenie współrzędnych Jacobiego parametryzujących kompleks HD--CO , do układu odniesienia (Jacobiego) właściwego dla kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$, w którym zdefiniowana jest powierzchnia energii oddziaływania. Zakładamy, że punktem wyjścia są współrzędne Jacobiego $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ zdefiniowane dla układu HD--CO i że celem jest wyznaczenie odpowiadających im współrzędnych $(R', \theta'_1, \theta'_2, \varphi')$ w układzie $\text{H}_2\text{--CO}$. Rozważamy konfigurację, w której środek masy (SM) cząsteczki CO znajduje się w początku układu współrzędnych, a SM cząsteczki HD znajduje się na osi z , w odległości R od początku układu współrzędnych. Zakładamy, że HD leży w płaszczyźnie xz , którą na rysunku 2 zaznaczono kolorem żółtym. Wektor $\vec{r}$ opisujący położenie CO w tym układzie możemy zapisać we współrzędnych sferycznych jako:

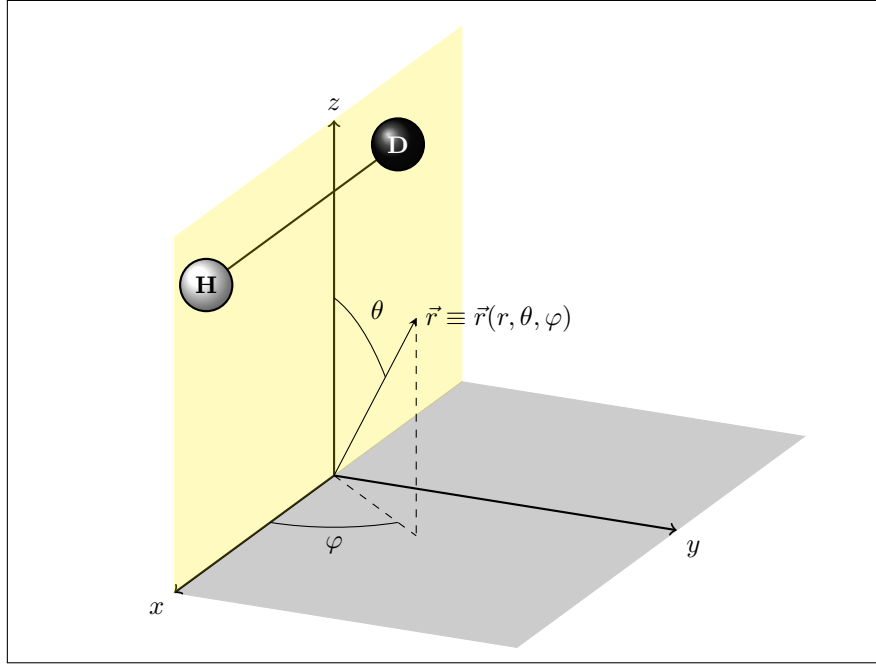
$$\vec{r} = (r \sin \theta \cos \varphi) \cdot \hat{x} + (r \sin \theta \sin \varphi) \cdot \hat{y} + (r \cos \theta) \cdot \hat{z},$$

gdzie $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ oznaczają wersory układu współrzędnych. Rzut wersora $\hat{r} = \frac{\vec{r}}{r}$ na oś z pozwala wyznaczyć $\cos \theta$:

$$\cos \theta = \hat{r} \cdot \hat{z},$$

natomiast rzut $\hat{r}$ na płaszczyznę xy , oznaczony $\hat{p}_{xy}$, a następnie na oś x , prowadzi do wyrażenia na $\cos \varphi$:

$$\hat{p}_{xy} = \frac{\hat{r} - (\hat{r} \cdot \hat{z})\hat{z}}{\sin \theta}, \quad \hat{p}_{xy} \cdot \hat{x} = \frac{\hat{r} \cdot \hat{x} - \cos \theta (\hat{z} \cdot \hat{x})}{\sin \theta} = \frac{\hat{r} \cdot \hat{x}}{\sin \theta} = \cos \varphi.$$



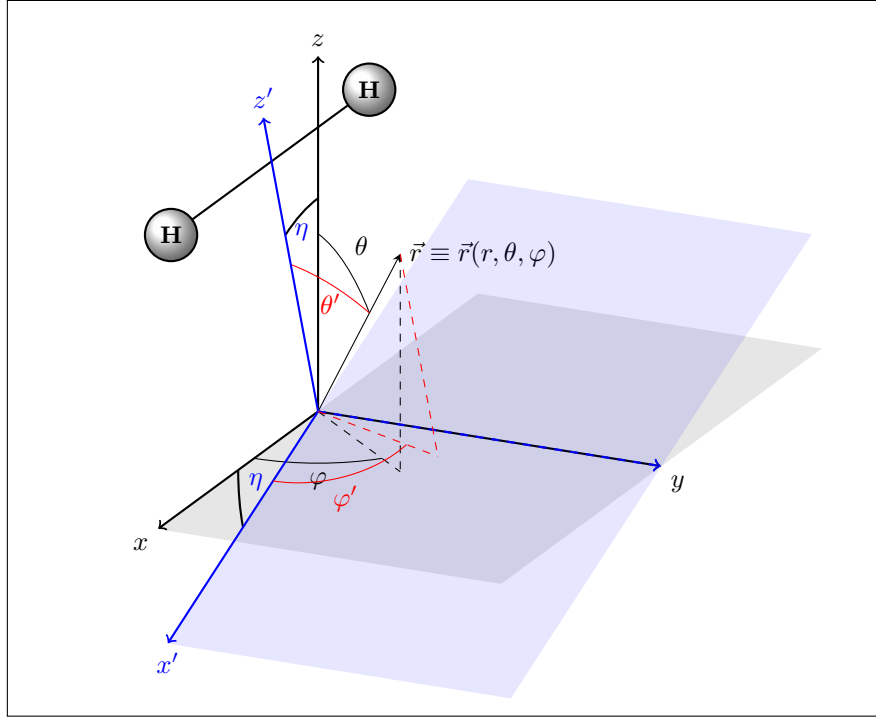
Rysunek 2: Układ odniesienia związany ze środkiem masy HD–CO.

W kolejnym kroku wykonujemy obrót układu współrzędnych o kąt η wokół osi y , rys. 3, tak, aby uzyskać układ odniesienia związany ze środkiem masy H_2 . Wersory nowego układu $(\hat{x}', \hat{y}', \hat{z}')$ uzyskujemy przez działanie macierzą obrotu $R_y(\eta)$ na wersory układu pierwotnego:

$$\hat{R}_y(\eta) = \begin{bmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Zatem otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \hat{x}' &= \begin{bmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \eta \\ 0 \\ -\sin \eta \end{bmatrix}, \\ \hat{y}' &= \begin{bmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \\ \hat{z}' &= \begin{bmatrix} \cos \eta & 0 & \sin \eta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \eta & 0 & \cos \eta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin \eta \\ 0 \\ \cos \eta \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (17)$$



Rysunek 3: Układ odniesienia związany ze środkiem masy $\text{H}_2\text{-CO}$ (kolor niebieski) oraz związany ze środkiem masy HD-CO (kolor czarny).

W nowym układzie współrzędnych wyznaczamy:

$$\begin{aligned}\cos \theta' &= \hat{r} \cdot \hat{z}' = \sin \theta \cos \varphi \sin \eta + \cos \theta \cos \eta, \\ \cos \varphi' &= \frac{\hat{r} \cdot \hat{x}'}{\sin \theta'} = \frac{\sin \theta \cos \varphi \cos \eta - \cos \theta \sin \eta}{\sin \theta'}.\end{aligned}\tag{18}$$

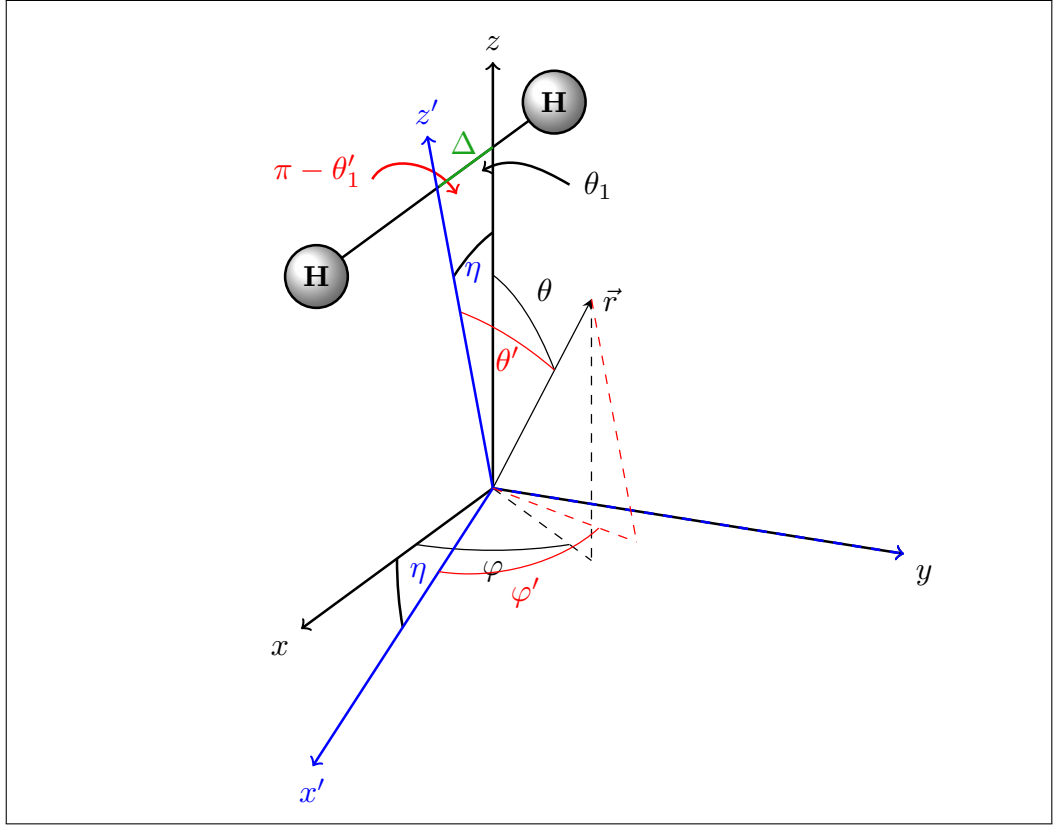
Ponieważ obrót wykonujemy wokół osi y , więc składowa y wektora $\hat{r}$ nie ulega zmianie. Zatem zachodzi równość:

$$\sin \theta \sin \varphi = \sin \theta' \sin \varphi',\tag{19}$$

co pozwala wyeliminować zmienną θ' z równania (18):

$$\begin{aligned}\cos \varphi' &= \frac{(\sin \theta \cos \varphi \cos \eta - \cos \theta \sin \eta) \sin \varphi'}{\sin \theta \sin \varphi}, \\ \text{ctg} \varphi' &= \text{ctg} \varphi \cos \eta - \text{ctg} \theta \frac{\sin \eta}{\sin \varphi}.\end{aligned}\tag{20}$$

Aby powiązać powyższe wyrażenia ze współrzędnymi stosowanymi w naszym opisie układu, przywołajmy rysunek 1 przedstawiający współrzędne Jacobiego dla $\text{H}_2\text{-CO}$. Jeśli przyjmiemy, że wektor $\vec{r}$ wskazuje atom węgla, to zachodzi związek $\theta = \pi - \theta_2$ (odpowiednio $\theta' = \pi - \theta'_2$). Mamy również kąt θ_1 (i θ'_1), który nie został wcześniej zaznaczony na rysunku.



Rysunek 4: Układy odniesienia z rys. 3 z zaznaczonymi kątami θ_1 (θ'_1)

Z trójkąta O–SM(H₂)–SM(HD), gdzie SM oznacza środek masy danej cząsteczki, odczytujemy zależność:

$$(\pi - \theta'_1) + \eta + \theta_1 = \pi \quad \Rightarrow \quad \theta'_1 = \theta_1 + \eta. \quad (21)$$

Oznaczając długość przesunięcia środka masy jako Δ , otrzymujemy z twierdzenia cosinusów:

$$R' = \sqrt{R^2 + \Delta^2 - 2R\Delta \cos \theta_1}, \quad (22)$$

natomiast z twierdzenia sinusów:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{\sin \eta} &= \frac{R}{\sin(\pi - \theta'_1)} = \frac{R}{\sin \theta'_1} = \frac{R}{\sin(\theta_1 + \eta)} \\ \frac{\sin(\theta_1 + \eta)}{\sin \eta} &= \frac{\sin \theta_1 \cos \eta + \sin \eta \cos \theta_1}{\sin \eta} = \frac{R}{\Delta} \\ \Rightarrow \quad \text{tg } \eta &= \frac{\Delta \sin \theta_1}{R - \Delta \cos \theta_1}. \end{aligned} \quad (23)$$

Otrzymana wartość kąta η pozwala wyznaczyć θ'_1 na podstawie równania (21), co dopełnia zbiór wielkości potrzebnych do wykonania transformacji.

Podsumowując, gdy chcemy znać energię oddziaływania w kompleksie HD–CO dla geometrii określonej przez wartości współrzędnych Jacobiego $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ zdefiniowanych dla tego

kompleksu, a procedura obliczająca energię oddziaływania dla $\text{H}_2\text{-CO}$ sparametryzowana jest współrzędnymi Jacobiego właściwymi dla $\text{H}_2\text{-CO}$, to musimy ją zawołać dla parametrów $(R', \theta'_1, \theta'_2, \varphi')$ zdefiniowanych w następujący sposób:

$$\begin{aligned} R' &= \sqrt{R^2 + \Delta^2 - 2R\Delta \cos \theta_1}, \\ \theta'_1 &= \theta_1 + \eta, \quad \text{gdzie } \eta = \arctg \left(\frac{\Delta \sin \theta_1}{R - \Delta \cos \theta_1} \right), \\ \theta'_2 &= \arccos (\cos \theta_2 \cos \eta - \sin \theta_2 \cos \varphi \sin \eta), \\ \varphi' &= \text{arccctg} \left(\text{ctg } \varphi \cos \eta + \text{ctg } \theta_2 + \frac{\sin \eta}{\sin \varphi} \right). \end{aligned} \tag{24}$$

II.E. Powierzchnie energii oddziaływania o zredukowanym wymiarze

Obliczenia dynamiczne dla różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$ zostały w tej pracy wykonane z wykorzystaniem nowej, pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania V_{23} [23], która jest obecnie najdokładniejszą powierzchnią w literaturze. Powierzchnia ta sparametryzowana jest sześcioma współrzędnymi Jacobiego $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi, r_1, r_2)$ zdefiniowanymi w rozdziale II.C. Dysponując taką powierzchnią można przeprowadzić obliczenia pełnowymiarowe (6D), ale są one bardzo czasochłonne. W niniejszej pracy skorzystamy, w części dotyczącej analizy widm dla *ortho* $\text{H}_2\text{-CO}$ przeprowadzonej w rozdziałach V i VI, z wyników takich obliczeń wykonanych przez współpracujących z naszą grupą naukowców z Kanady, o czym więcej informacji podane zostanie w rozdziale V.

Alternatywą dla pełnowymiarowych obliczeń dynamiki kompleksów van der Waalsa jest metoda sztywnych rotatorów, w której zakłada się, że cząsteczki są sztywne. W przypadku $\text{H}_2\text{-CO}$ obliczenia takie zależą tylko od zmiennych $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$, czyli są czterowymiarowe (4D). Potencjał używany w takich obliczeniach również musi być 4D, ale można go wybrać na szereg sposobów. Prace prowadzone w ostatnich latach pokazały, że jeśli użyjemy powierzchni, która powstaje z uśrednienia powierzchni pełnowymiarowej po drganiach jej cząsteczek [10, 19, 23, 26–28], to otrzymane poziomy oscylacyjno-rotacyjne są bardzo bliskie swoim odpowiednikom z obliczeń pełnowymiarowych. Tak wysoka zgodność jest prawdziwa zarówno dla obliczeń stanów związanych [19, 23, 28], jak też dla rozproszonych [27]. Postanowiliśmy więc wykorzystać przybliżenie sztywnych rotatorów w obliczeniach dla kompleksów, dla których nie dysponujemy wynikami 6D. Stąd wszystkie obliczenia związane z poszukiwaniem rezonansów dla *para* $\text{H}_2\text{-CO}$, *ortho* $\text{H}_2\text{-CO}$, HD-CO , *ortho* $\text{D}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$, opisane

w rozdziale III, oraz obliczenia stanów związanych dla kompleksu *orto*D₂–CO, przedstawione w rozdziale VII, zostały wykonane w przybliżeniu sztywnych rotatorów z uśrednioną powierzchnią energii oddziaływania.

W obliczeniach zastosowaliśmy jeszcze jedno przybliżenie. Powierzchnia uśredniona była obliczana nie bezpośrednio, z wykorzystaniem oscylacyjnych funkcji falowych dla cząsteczek H₂ i CO, ale w ramach przybliżenia Taylora [26]. Jest ono w szczególności opisane w nieco szerszym kontekście w rozdziale VIII, ale poniżej przytoczymy jego postać i praktyczne wzory, których użyliśmy w obliczeniach w obecnej pracy.

Zapiszmy pełnowymiarową powierzchnię energii oddziaływania w postaci $V(Q, r_1, r_2)$, gdzie Q reprezentuje współrzędne międzymolekularne $\{R, \theta_1, \theta_2, \varphi\}$. Wtedy powierzchnia uśredniona po drganiach cząsteczek, otrzymana z rozwinięcia w szereg Taylora ze względu na współrzędne wewnątrz-molekularne r_1 i r_2 , do wyrazów drugiego rzędu włącznie, ma postać:

$$\begin{aligned} V_{\text{av}, v_1 v_2}^{\text{TE}}(Q) = & \mathcal{V}^{00}(Q) + \mathcal{V}^{10}(Q)(\langle r_1 \rangle_{v_1} - r_{1c}) + V^{01}(Q)(\langle r_2 \rangle_{v_2} - r_{2c}) \\ & + \mathcal{V}^{11}(Q)(\langle r_1 \rangle_{v_1} - r_{1c})(\langle r_2 \rangle_{v_2} - r_{2c}) \\ & + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{20}(Q)(\langle r_1^2 \rangle_{v_1} - 2r_{1c}\langle r_1 \rangle_{v_1} + r_{1c}^2) + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{02}(Q)(\langle r_2^2 \rangle_{v_2} - 2r_{2c}\langle r_2 \rangle_{v_2} + r_{2c}^2), \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie uśrednienie następuje po stanach wibracyjnych odpowiadającym liczbom kwantowym v_1 i v_2 odpowiednio dla cząsteczek H₂ i CO, a r_{1c} i r_{2c} wskazują geometrie cząsteczek, wokół których następuje rozwinięcie. Symbole $\mathcal{V}^{ij}(Q)$ oznaczają pochodne cząstkowe rzędu i oraz j funkcji $V(Q, r_1, r_2)$, odpowiednio względem zmiennych r_1 i r_2 w punkcie (r_{1c}, r_{2c}) dla geometrii międzymolekularnej określonej przez Q . Pochodna $\mathcal{V}^{00}(Q)$ jest równa $V(Q, r_{1c}, r_{2c})$, natomiast pochodne dla $i + j \geq 1$ obliczane były w niniejszej pracy z następujących wzorów:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{10}(Q) &= \frac{V(Q, r_{1c} + h_1, r_{2c}) - V(Q, r_{1c} - h_1, r_{2c})}{2h_1}, \\ \mathcal{V}^{01}(Q) &= \frac{V(Q, r_{1c}, r_{2c} + h_2) - V(Q, r_{1c}, r_{2c} - h_2)}{2h_2}, \\ \mathcal{V}^{20}(Q) &= \frac{V(Q, r_{1c} + h_1, r_{2c}) - 2V(Q, r_{1c}, r_{2c}) + V(Q, r_{1c} - h_1, r_{2c})}{h_1^2}, \\ \mathcal{V}^{02}(Q) &= \frac{V(Q, r_{1c}, r_{2c} + h_2) - 2V(Q, r_{1c}, r_{2c}) + V(Q, r_{1c}, r_{2c} - h_2)}{h_2^2}, \\ \mathcal{V}^{11}(Q) &= \frac{V(Q, r_{1c} + h_1, r_{2c} + h_2) - V(Q, r_{1c} + h_1, r_{2c}) - V(Q, r_{1c}, r_{2c} + h_2) + V(Q, r_{1c}, r_{2c})}{h_1 h_2}, \end{aligned} \quad (26)$$

gdzie h_1 i h_2 oznaczają krok odpowiednio w zmiennych r_1 i r_2 . Aby obliczyć wartość wyrażenia (25) musimy znać wartości średnie potęg r_1 i r_2 , gdzie $\langle r_i^n \rangle_{v_i} \equiv \langle \chi_{v_i} | r_i^n | \chi_{v_i} \rangle$, $i = 1, 2$,

a $\chi_{v_i}(r_i)$ jest oscylacyjną funkcją falową dla i -tej cząsteczki odpowiadającą stanowi kwantowemu v_i .

Wartości tych średnich używane w obecnej pracy zebrane są w tabeli I. W tabeli uwzględnione są tylko stany wibracyjne $v_1 = 0$ oraz $v_2 = 0$ i 1 , ponieważ potrzebne były tylko dwie powierzchnie uśrednione (i) $V_{av,00}^{TE}(Q)$ oraz (ii) $V_{av,01}^{TE}(Q)$, które odpowiadają kompleksowi gdy (i) obie cząsteczki są w podstawowych stanach wibracyjnych albo (ii) cząsteczka H_2 jest w stanie wibracyjnym podstawowym, a CO pierwszym wzbudzonym. Wartości odległości r_{ic} , $i = 1, 2$, przyjęliśmy równe $\langle r_i \rangle_{v_i}$ dla rozważanego przypadku.

W tabeli I pojawiają się różne wartości $\langle r_1^n \rangle_{v_1}$ dla tych samych izotopów wodoru, ale różniących się odmianą spinową, czyli dla *para* H_2 i *orto* H_2 , i analogicznie dla *para* D_2 i *orto* D_2 . Wyjaśnijmy te różnice na przykładzie pierwszej z tych par. Jak dyskutowaliśmy w rozdziale II.B, dla *para* H_2 cząsteczka musi mieć parzystą rotacyjną liczbę kwantową j_1 , czego konsekwencją jest fakt, który będzie bliżej opisany w kolejnych rozdziałach, że w opisie tej cząsteczki w kompleksie używamy funkcji kątowych odpowiadających takiej parzystości, przy czym zdecydowanie dominujący jest wkład z $j_1 = 0$. Stąd wybór funkcji wibracyjnej $\chi_{v_1}(r_1)$ obliczonej dla cząsteczki H_2 , która nie rotuje, jest naturalny dla przypadku z *para* H_2 . Użyliśmy więc funkcji $\chi_{v_1}(r_1)$ otrzymanej dla $v_1 = 0$ i $j_1 = 0$. Z kolei dla *orto* H_2 wartości j_1 są nieparzyste, a największe znaczenie w obliczeniach dla kompleksu mają wkłady z $j_1 = 1$. Stąd w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych dla *orto* H_2 –CO używaliśmy funkcji wibracyjnej $\chi_{v_1}(r_1)$ obliczonej dla $v_1 = 0$ i $j_1 = 1$. Różnice w otrzymanych powierzchniach $V_{av,v_1v_2}^{TE}$, a w efekcie w energiach oscylacyjno-rotacyjnych, są subtelne, ale zauważalne [19, 27].

Należy podkreślić, że testy powierzchni otrzymanej z uśrednienia po drganiach cząsteczek z wykorzystaniem rozwinięcia w szereg Taylora, przeprowadzone dla kompleksów *para* H_2 –CO i *orto* H_2 –CO pokazały, że wyniki są równie dokładne jak te otrzymane przy pełnym uśrednianiu [19, 28].

Dzięki temu, że dysponujemy powierzchnią pełnowymiarową V_{23} [23], to w obliczeniach 4D przeprowadzonych w ramach tej pracy, mogliśmy wartości potencjałów $V_{av,0v_2}^{TE}(Q)$, $v_2 = 0, 1$, obliczać w locie, tzn. dla konkretnych wartości $Q = (R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ obliczane były wartości pochodnych $\mathcal{V}^{ij}(Q)$ ze wzorów (26), a następnie $V_{av,0v_2}^{TE}(Q)$ ze wzoru (25).

Tabela I: Wartości $\langle r_1 \rangle$ i $\langle r_1^2 \rangle$ dla różnych izotopologów i odmian spinowych cząsteczki H_2 oraz $\langle r_2 \rangle$ i $\langle r_2^2 \rangle$ dla różnych wzbudzeń wibracyjnych cząsteczki CO , użyte w konstrukcji powierzchni $V_{\text{av},00}^{\text{TE}}$ i $V_{\text{av},01}^{\text{TE}}$ według wzoru (25). 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

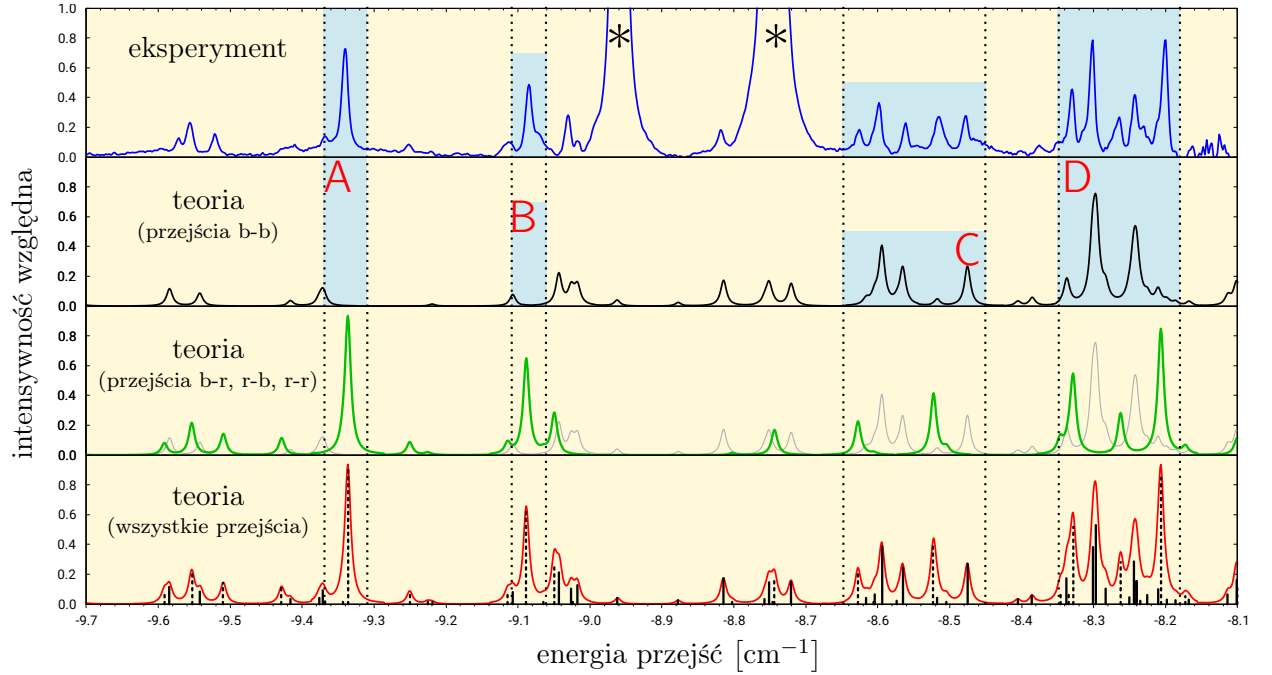
^a wartości z pracy [29]

^b obliczone z potencjału z pracy [30]

^c obliczone z potencjału z pracy [31]

III. Niskoenergetyczne rezonanse w zderzeniach H_2 i CO

Analiza teoretyczna kompleksu *ortho* H_2 –CO opublikowana w pracy [15] pokazała, że w widmie obserwowanym w podczerwieni w temperaturze 49 K, jest wiele bardzo intensywnych linii, które powstają na skutek przejść pomiędzy oscylacyjno-rotacyjnymi stanami kwantowymi, z których przynajmniej jeden jest rezonansem. Aby zrozumieć jak ważne są te linie, warto spojrzeć na fragment widma przedstawiony na rysunku 5. Naszym punktem odniesienia jest oczywiście widmo doświadczalne. Jeśli w opisie teoretycznym uwzględnilibyśmy tylko przejścia pomiędzy stanami związanymi dla kompleksu *ortho* H_2 –CO (przejścia b-b), to powstałe widmo wygląda zupełnie inaczej, niż widmo doświadczalne. Dopiero włączenie do opisu stanów rezonansowych (przejścia b-r, r-b i r-r) pozwala otrzymać widmo, które jest bardzo podobne do eksperymentalnego i zawiera większość jego cech charakterystycznych. Nie ma więc wątpliwości, że uwzględnienie w widmie teoretycznym rezonansów jest kluczowe dla zrozumienia jego eksperymentalnego odpowiednika.



Rysunek 5: Fragment widma w podczerwieni dla kompleksu *ortho* H_2 –CO. Na najwyższym pasku, linią niebieską, narysowane jest widmo eksperymentalne. Na pozostałych paskach są widma teoretyczne. Linia czarna reprezentuje widmo, które otrzymamy uwzględniając tylko przejścia pomiędzy stanami związanymi (b-b). Linia zielona z kolei pokazuje widmo uwzględniające przejścia pomiędzy stanami, z których przynajmniej jeden jest rezonansem (b-r, r-b, r-r). Na najniższym pasku, linią czerwoną narysowane jest pełne widmo teoretyczne, uwzględniające wszystkie przejścia, bez względu na charakter stanów, pomiędzy którymi zachodzą. Gwiazdki na widmie eksperymentalnym wskazują linie pochodzące od przejść oscylacyjno-rotacyjnych w nieoddziałującej cząsteczce CO, dla różnych jej izotopologów.

Jak wspominaliśmy we wstępie, duże zainteresowanie oddziaływaniem H_2 z CO wynika głównie z zastosowań astrofizycznych i astrochemicznych. Zachodzi potrzeba modelowania różnych procesów, np. również wspomnianego schładzania obłoków molekularnych. W wielu z nich kluczowe znaczenia mają efekty rozproszeniowe. Stąd od lat prowadzone są eksperymenty i obliczenia dla takich właśnie procesów. W badaniach tych analizowano również zderzenia niskoenergetyczne, ale nieelastyczne, opisujące wzbudzenia rotacyjne CO na skutek zderzeń z H_2 [32–36].

Pytania, na które w tych i innych pracach starali się odpowiedzieć autorzy, implikowane przez obliczane właściwości, np. całkowite przekroje czynne lub stałe szybkości reakcji, niekoniecznie są zbieżne z tymi, które interesują nas. Stąd postanowiliśmy zbadać rezonanse patrząc na nie jak na stany kwazizwiązane aktywne w spektroskopii, dlatego interesowała nas dokładna charakterystyka poszczególnych rezonansów, czyli ich położenie oraz szerokość.

We wcześniejszych pracach, w których uwzględniano obecność przejść angażujących stany rezonansowe [15, 16], stosowano do ich znajdowania metodę stabilizacji, która będzie omówiona później. Niestety, posiada ona pewne ograniczenia i informacje o położeniu rezonansów były w niektórych przypadkach mało precyzyjne. Co więcej, trudno było na ich podstawie oszacować szerokości tych rezonansów. Postanowiliśmy więc do opisu interesujących nas rezonansów użyć metod typowo rozproszeniowych, które zostaną przedstawione w dalszej części tego rozdziału.

Badania rezonansów w kontekście widm kompleksów nie są prowadzone rutynowo. Według naszej wiedzy, jedynym w zasadzie kompleksem o zbliżonym stopniu złożoności do H_2 –CO, dla którego prowadzono podobne rozważania, jest kompleks H_2 – H_2 [37–40]. Wynika to z faktu, że w przypadku tego dimeru i jego izotopologów jest bardzo niewiele stanów związanych, a w widmie jest wiele sygnałów od przejść angażujących stany kwazizwiązane.

W związku z tym, że w naszej grupie badawczej rozważamy widma różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu H_2 –CO, badania rezonansów wykonałem dla pięciu przypadków: *para* H_2 –CO, *orto* H_2 –CO, *orto* D_2 –CO, *para* D_2 –CO i HD–CO. W rozdziale IV przedstawimy otrzymane wyniki, w tym przede wszystkim energie znalezionych rezonansów oraz ich szerokości, ale także omówimy w szczegółach różne pojawiające się w obliczeniach problemy. Postaramy się także zwrócić uwagę na ewentualne cechy wspólne zależności przekrojów czynnych od energii zderzeń dla rozważanych przypadków. Informacje o rezonansach dla *orto* H_2 –CO i *orto* D_2 –CO wykorzystaliśmy do skutecznych analiz widm dla tych kompleksów i zostaną zaprezentowane w rozdziałach VI i VII.

III.A. Zderzenia - teoria

Większość wyników obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych przedstawionych w tej pracy uzyskano w przybliżeniu sztywnych rotatorów, w którym zmienne opisujące rozciąganie cząsteczek H_2 i CO są zamrożone. Oznacza to, że długości ich wiązań nie zmieniają się w trakcie ruchu, a dynamika układu sprowadza się do obrotów monomerów oraz ruchu względnego ich środków mas. W takim przypadku do opisu dynamiki układu wystarczają zmienne $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ i problem dynamiczny redukuje się do czterech wymiarów. Odpowiednie równanie Schrödingera jest dzięki temu znacznie prostsze. Jeśli w dalszej części pracy odnosić się będziemy do wyników obliczeń pełnowymiarowych, zostanie to wyraźnie zaznaczone przez dodanie oznaczenia 6D.

Teoria zderzeń cząsteczek w ramach przybliżenia sztywnych rotatorów jest dość obszernie przedstawiona w literaturze, np. [41–46], przypomnijmy jednak poniżej w sposób syntetyczny kluczowe zagadnienia, wprowadzając jednocześnie najważniejsze terminy przydatne w późniejszej dyskusji obliczeń i ich wyników. Potencjał opisujący ruch w przybliżeniu sztywnych rotatorów zadany jest przez powierzchnię energii oddziaływania. Hamiltonian dla ruchu jąder kompleksu przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + B_1^{v_1} \mathbf{j}_1^2 + B_2^{v_2} \mathbf{j}_2^2 + V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi),\end{aligned}\tag{27}$$

gdzie μ to masa zredukowana kompleksu, $\mathbf{j}_1$ i $\mathbf{j}_2$ są operatorami momentu pędu odpowiednio dla H_2 i CO , a $B_1^{v_1}$ oraz $B_2^{v_2}$ to odpowiadające im stałe rotacji w stanach oscylacyjnych v_1 i v_2 . Operator $\mathbf{l}$ opisuje moment pędu związany z obrotem wokół osi prostopadłej do prostej łączącej środki mas oddziałujących cząsteczek, poprowadzonej przez środek masy całego kompleksu (z ang. end-over-end angular momentum).

Pierwszy człon w równaniu (27) odpowiada za ruch radialny podukładów względem siebie, drugi za rotację kompleksu jako całości, a kolejne dwa za obroty poszczególnych cząsteczek. Potencjał $V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ zależy jedynie od współrzędnych międzymolekularnych. Z punktu widzenia formalizmu teorii zderzeń warto wprowadzić oznaczenie $\hat{h}_i$, operatora energii wewnętrznej monomeru i . W omawianym modelu sztywnych rotatorów mamy $\hat{h}_i = B_i^{v_i} \mathbf{j}_i^2$, a

jego wartości własne oznaczamy dalej jako $E_i = B_i^{v_i} j_i(j_i + 1)$. Oczywiście, energie te zależą od rozważanego stanu v_i , ale chwilowo pomińmy ten indeks w oznaczeniu E_i .

Celem teorii zderzeń jest rozwiązanie równania własnego

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (28)$$

gdzie E to energia całkowita układu, będąca sumą energii wewnętrznej monomerów oraz energii kinetycznej zderzenia E_{col} (*collision*):

$$E = E_{\text{col}} + E_1 + E_2.$$

W przeciwieństwie do zagadnienia dla stanów związanych, w którym celem jest wyznaczenie dyskretnej wartości własnych E , obliczenia rozproszeniowe przeprowadza się dla zadanej wartości energii całkowitej.

Niech $\hat{\mathbf{R}}_1$ i $\hat{\mathbf{R}}_2$ będą wersorami opisującymi orientację przestrzenną cząsteczek H_2 i CO . Jeśli oznaczymy przez $\mathbf{R}$ wektor łączący środki mas tych dwóch cząsteczek, a przez $R = |\mathbf{R}|$ jego długość, to możemy wprowadzić wersor $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$. Funkcję falową układu można wówczas zapisać w postaci:

$$\Psi(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \mathbf{R}) = R^{-1} \sum_{\Lambda} f_{\Lambda}(R) I_{\Lambda}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}), \quad (29)$$

gdzie $\Lambda \equiv \{JMj_1j_2j_{12}l\}$ oznacza zbiór indeksów definiujących funkcje bazy kątowej I_{Λ} . Wielkości J i M to odpowiednio wartość całkowitego momentu pędu i jego rzut na oś z , natomiast j_1 , j_2 , j_{12} oraz l to wartości własne operatorów $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$, $\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ oraz $\mathbf{l}$. Funkcje I_{Λ} skonstruowane są z posprzęganych harmonik sferycznych i mają postać:

$$\begin{aligned} I_{\Lambda}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}) &= \sum_{m_{12}, m} \langle j_{12}m_{12}, lm | JM \rangle Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \\ &\times \sum_{m_1, m_2} \langle j_1m_1, j_2m_2 | j_{12}m_{12} \rangle Y_{j_1m_1}(\hat{\mathbf{R}}_1) Y_{j_2m_2}(\hat{\mathbf{R}}_2), \end{aligned} \quad (30)$$

gdzie m , m_1 , m_2 i m_{12} to liczby kwantowe rzutów odpowiednich operatorów momentu pędu, a $\langle l_1m_1, l_2m_2 | lm \rangle$ są współczynnikami Clebscha–Gordana.

Tak skonstruowane funkcje bazowe spełniają warunek ortonormalności:

$$\int d\Omega I_{\Lambda}^*(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}) I_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}) = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta_{j_1j_1'} \delta_{j_2j_2'} \delta_{j_{12}j_{12}'} \delta_{ll'}, \quad (31)$$

co dla uproszczenia zapisu oznaczamy dalej jako $\delta_{\Lambda\Lambda'}$. Podstawienie powyższej postaci funkcji falowej oraz hamiltonianu (27) do równania Schrödingera prowadzi do układu sprzężonych równań różniczkowych względem R , których niewiadomymi są funkcje $f_{\Lambda}(R)$ numerowane

zbiorami indeksów Λ . W praktyce funkcje $f_\Lambda(R)$ wyznaczano na siatce punktów w zmiennej radialnej R metodą sprzężonych kanałów (coupled-channels method).

W tym miejscu warto uczynić pewną uwagę związaną z terminologią. W literaturze z zakresu teorii zderzeń pojęcie *kanal* najczęściej odnosi się do asymptotycznego stanu zderzających się cząsteczek, czyli konfiguracji określonej przez ich wewnętrzne stany kwantowe (tutaj j_1 i j_2). W metodzie sprzężonych kanałów natomiast kanal definiowany jest przez pełny zbiór indeksów Λ , obejmujący również liczby wynikające ze sprzęgania momentów pędu. Z tego względu warto odróżniać *kanal asymptotyczny*, związany jednoznacznie z energią wewnętrzną monomerów, od *kanalu sprzężonego*, który opisuje funkcje bazy kątowej w rozwinięciu funkcji falowej układu. W dalszej części omawiania problemów zderzeniowych, będziemy używać terminu *otwarcie nowego kanału (asymptotycznego)*, zdefiniowanego przez (j_1, j_2) . Rozumiemy przez to, że energia jest wystarczająco duża, aby taki kanal był energetycznie dostępny (dyskusja w rozdziale IV.B).

Po wstawieniu rozwinięcia funkcji falowej (29) do równania Schrödingera z hamiltonianem zdefiniowanym w (27), przemnożeniu z prawej strony przez $I_\Lambda^*(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}})$ oraz całkowaniu po zmiennych kątowych Ω , otrzymujemy układ sprzężonych równań różniczkowych postaci

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + \mathcal{E}_{\text{col}} \right] f_\Lambda(R) = \sum_{\Lambda'} V_{\Lambda\Lambda'} f_{\Lambda'}(R), \quad (32)$$

gdzie $\mathcal{E}_{\text{col}} = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_{\text{col}}$, a $V_{\Lambda\Lambda'}(R)$ są elementami potencjału sprzęgającymi kanały I_Λ .

$$V_{\Lambda\Lambda'}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int d\Omega I_\Lambda^*(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}) [V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)] I_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{R}}_1, \hat{\mathbf{R}}_2, \hat{\mathbf{R}}). \quad (33)$$

Równanie (32) można zapisać w postaci macierzowej jako

$$\mathbf{H}\mathbf{f} = \mathbf{V}\mathbf{f}, \quad (34)$$

gdzie $\mathbf{f}$ to wektor rozwiązań $f_\Lambda(R)$, a elementy macierzy $\mathbf{H}$ oraz $\mathbf{V}$ dane są wzorami

$$(\mathbf{H})_{\Lambda\Lambda'} = \left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} + \mathcal{E}_{\text{col}} \right] \delta_{\Lambda\Lambda'}, \quad (35)$$

$$(\mathbf{V})_{\Lambda\Lambda'} = V_{\Lambda\Lambda'}(R). \quad (36)$$

Jeśli rozwinięcie funkcji falowej Ψ zawiera N wyrazów o różnych wartościach Λ , to nałożenie warunku brzegowego $\mathbf{f}(R \rightarrow 0) = 0$ prowadzi do N liniowo niezależnych rozwiązań, które można zorganizować w macierz rozwiązań $\mathbf{F}(R)$. Wówczas układ równań można zapisać w postaci

$$\mathbf{H}\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{F}. \quad (37)$$

W granicy $R \rightarrow \infty$, gdzie potencjał oddziaływania staje się zaniedbywalnie mały, układ równań przyjmuje postać opisującą cząstkę swobodną. Rozwiązanie asymptotyczne można wyrazić jako kombinację funkcji Ricattiego-Bessela:

$$\mathbf{F}(R) = \mathbf{J}(R) + \mathbf{N}(R)\mathbf{K}, \quad (38)$$

gdzie $\mathbf{J}(R)$ oraz $\mathbf{N}(R)$ to diagonalne macierze zawierające odpowiednio funkcje Ricattiego-Bessela pierwszego i drugiego rodzaju:

$$(\mathbf{J})_{\Lambda\Lambda'} = \hat{j}_l(k_\Lambda R)\delta_{\Lambda\Lambda'}, \quad (39)$$

$$(\mathbf{N})_{\Lambda\Lambda'} = \hat{n}_l(k_\Lambda R)\delta_{\Lambda\Lambda'}, \quad (40)$$

a $k_\Lambda^2 = \mathcal{E}_{\text{col}}$ to asymptotyczny wektor falowy w kanale Λ .

Macierz $\mathbf{K}$ zawiera współczynniki względnych amplitud funkcji $\hat{j}_l$ i $\hat{n}_l$ w asymptocie. Jej znajomość pozwala wyznaczyć macierz rozpraszania $\mathbf{S}$ za pomocą transformacji

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1}(\mathbf{I} - i\mathbf{K}), \quad (41)$$

gdzie $\mathbf{I}$ to macierz jednostkowa. Macierz $\mathbf{S}$ koduje amplitudy przejść pomiędzy kanałami asymptotycznymi i stanowi główny wynik obliczeń w metodzie kanałów sprzężonych. Nazwa metody sprzężonych kanałów wynika z faktu, że pojawiają się w niej elementy macierzowe $V_{\Lambda\Lambda'}$.

Okazuje się, że te elementy macierzowe $V_{\Lambda\Lambda'}$ znikają, jeśli $I_{\Lambda'}$ i I_Λ różnią się liczbą kwantową całkowitego momentu pędu J lub wartością parzystości spektroskopowej $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l}$. Stąd sprzężone są tylko te równania różniczkowe (32), dla których Λ i Λ' mają te same wartości J i P , więc cały problem podzielony jest na bloki symetrii o ustalonych wartościach J i P , co często zapisujemy J^P . Każdy podukład sprzężonych równań różniczkowych, odpowiadający blokowi symetrii, jednoznacznie charakteryzowany przez wartość J^P , można rozwiązywać niezależnie. W związku z tym, każda funkcja falowa ma jednoznacznie ustalone wartości J i P , więc można je uznać za liczby kwantowe.

Warto zwrócić uwagę, że parzystość spektroskopowa P , której wartości w literaturze oznaczane są e (dla $P = +1$) lub f (dla $P = -1$), różni się od terminu parzystości stosowanej w fizyce, oznaczanej jako p , która opisuje zachowanie się funkcji falowej, gdy transformujemy zmienne przestrzenne $\vec{q} \rightarrow -\vec{q}$. W wyniku tej operacji stany mogą nie zmieniać znaku i wówczas mówimy, że są parzyste (even, $p = +1$), albo mogą zmieniać znak i wtedy nazywamy je nieparzystymi (odd, $p = -1$). Wielkości P i p powiązane są równaniem $P = (-1)^J p$.

W niniejszej pracy będziemy korzystać z obu tych pojęć, w zależności od wygody czy tradycji. Na przykład, symetrie funkcji falowych oznaczać będziemy podając wartość P , pozostając w zgodzie z konwencją przyjętą w programach do obliczeń dynamicznych MOLSCAT i BOUND. Z kolei użycie wartości p będzie wygodne przy definiowaniu reguł wyboru.

Wyznaczenie macierzy rozpraszania $\mathbf{S}$ umożliwia wyrażenie cząstkowych przekrojów czynnych na przejścia między kanałami asymptotycznymi. Kanały asymptotyczne są identyfikowane przez rotacyjne liczby kwantowe monomerów (j_1, j_2) . Przyczynę do cząstkowego przekroju czynnego na przejście $(j'_1, j'_2) \rightarrow (j_1, j_2)$ od fali parcjalej o całkowitym momencie pędu J wyraża wzór

$$\sigma_{(j'_1, j'_2) \rightarrow (j_1, j_2)}^J = \frac{(2J+1)}{(2j'_1+1)(2j'_2+1)} \frac{\pi}{k_{\Lambda'}^2} \sum_{\Lambda} \sum_{\Lambda'} |\delta_{\Lambda\Lambda'} - S_{\Lambda\Lambda'}|^2, \quad (42)$$

gdzie suma przebiega po wszystkich kanałach odpowiadających zadanym trójkom (J, j_1, j_2) oraz (J, j'_1, j'_2) .

Z punktu widzenia mojej pracy, to właśnie przekroje czynne są najważniejszą wielkością, z której wydobywam informację o stanach rezonansowych. Będziemy analizować wykresy prezentujące wartości $\sigma_{(j'_1, j'_2) \rightarrow (j_1, j_2)}^J$ jako funkcję energii dla różnych odmian spinowych i izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$. Ograniczymy się tylko do zderzeń elastycznych, gdy $(j'_1, j'_2) = (j_1, j_2)$. Wtedy kanały możemy charakteryzować podając tylko wartości (J, j_1, j_2) .

Najczęściej zresztą, jeśli nie będzie to prowadziło do nieporozumień, będziemy używać jeszcze krótszej notacji (j_1, j_2) . Ponieważ zazwyczaj na jednym rysunku będą zebrane wykresy dla wielu wartości J oraz różnych kanałów, więc dla przekroju czynnego będziemy stosować bardzo ogólne oznaczenie σ .

III.B. Stany rezonansowe

Po wyznaczeniu przekrojów czynnych jako funkcji energii, można zidentyfikować stany rezonansowe kompleksu, które ujawniają się jako ostre piki w tych przekrojach. Fizycznie odpowiadają one sytuacjom, w których podczas zderzenia cząstki tworzą stan przejściowy, podobny do stanu związanego, o ograniczonym czasie życia – stan kwazizwiązany.

Z punktu widzenia obliczeń, obecność rezonansu identyfikuje się poprzez analizę przekrojów czynnych lub przesunięcia fazowego w funkcji energii. Wynikiem obliczeń zderzeniowych jest macierz $\mathbf{S}$, która w przypadku rozpraszania jednokanałowego redukuje się do liczby zespolonej o module równym jeden:

$$S(E) = e^{2i\delta(E)},$$

gdzie $\delta(E)$ oznacza przesunięcie fazowe (ang. phase shift).

W pobliżu stanu rezonansowego $\delta(E)$ zmienia się gwałtownie o około π . Energia, dla której obserwuje się tę zmianę, odpowiada pozycji rezonansu E_{res} . Zakres energii, w którym występuje skok przesunięcia, zależy od szerokości rezonansu Γ . Przebieg $\delta(E)$ w otoczeniu E_{res} opisuje wzór Breita–Wignera:

$$\delta(E) = \delta_{\text{tlo}}(E) - \arctg\left(\frac{\Gamma/2}{E - E_{\text{res}}}\right), \quad (43)$$

gdzie $\delta_{\text{tlo}}(E)$ oznacza powoli zmieniające się tło.

W dalszych rozważaniach przyjmujemy $\delta_{\text{tlo}}(E) = \delta_{\text{tlo}}$, czyli w otoczeniu rezonansu tło traktowane jest jako stałe. W przypadku rozpraszania wielokanałowego relacja analogiczna do (43) obowiązuje dla tzw. *eigenphase sum* [47]

$$a(E) = a_{\text{tlo}} - \arctg\left(\frac{\Gamma/2}{E - E_{\text{res}}}\right), \quad (44)$$

gdzie a_{tlo} oznacza powoli zmieniające się tło, a

$$a(E) = \sum_{\Lambda} \delta_{\Lambda}(E) \quad (45)$$

to ślad macierzy $\mathbf{A}(E)$ uzyskanej z diagonalizacji unitarnej i symetrycznej macierzy $\mathbf{S}(E)$, zgodnie z równaniem:

$$\mathbf{S}(E) = \mathbf{B}(E) \mathbf{A}^2(E) \mathbf{B}^T(E). \quad (46)$$

Macierz $\mathbf{A}(E)$ jest diagonalna i ma postać $(\mathbf{A})_{\Lambda\Lambda'}(E) = e^{i\delta_{\Lambda}(E)}\delta_{\Lambda\Lambda'}$, a $\mathbf{B}(E)$ jest unitarną macierzą diagonalizacji.

III.C. Identyfikacja stanów rezonansowych na podstawie obliczeń zderzeniowych

W celu identyfikacji stanów rezonansowych kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$ przeprowadzona została szczegółowa analiza przekrojów czynnych dla ustalonych wartości całkowitego momentu pędu i parzystości: J^P . Wykonano serię obliczeń w zakresie energii od 0 do kilkunastu cm^{-1} (uszczegółowione w rozdziale IV) na siatce energii z krokiem równym 0.01 cm^{-1} wykorzystując program MOLSCAT [46]. Po uzyskaniu danych przekroje czynne zostały poddane inspekcji w celu identyfikacji charakterystycznych cech, w szczególności ostrych pików stanowiących o obecności stanów rezonansowych.

Aby znaleźć dokładne położenie rezonansu i jego szerokość wykorzystano odpowiednią procedurę zaimplementowaną w programie MOLSCAT [48]. Wymaga ona, aby w miejscach,

w których zaobserwowano pik znamionujący rezonans, wybrać trzy energie w bezpośrednim otoczeniu takiego piku. Punkty te służą jako dane wejściowe do procedury. Algorytm w pierwszym kroku wykonuje dopasowanie parametrów $a_{\text{tło}}$, Γ oraz E_{res} z równania (44) przez rozwiązanie układu trzech równań z trzema niewiadomymi. Następnie automatycznie wyznaczany jest nowy zestaw punktów na osi energii: jeden blisko środka rezonansu, a dwa pozostałe po przeciwnych stronach i w większej odległości. Dla nowych punktów wykonywane są kolejne obliczenia zderzeniowe, a uzyskane dane służą do odświeżenia oszacowania pozycji, szerokości i tła rezonansu. Procedura ta pozwala na dokładne wyznaczenie parametrów rezonansowych bez potrzeby ręcznej interwencji w dobór energii. W większości przypadków, algorytm działa dobrze, ale ma również pewne bezpośrednie ograniczenia techniczne (związane z kodem) i pośrednie (związane z siatką energii), które należy uwzględnić w analizie.

Jednym z problemów jest sytuacja, w której charakteryzowany rezonans znajduje się blisko progu otwarcia nowego kanału (asymptotycznego). W trakcie iteracyjnego wybierania punktów energetycznych w procedurze, algorytm może przekroczyć ten próg, co wiąże się z dostępnością większej liczby kanałów, a w efekcie ze zmianą rozmiaru macierzy $\mathbf{S}(E)$. Ponieważ rozmiar macierzy jest przekazywany jako parametr do dalszych części kodu, jego zmiana może prowadzić do niezgodności w alokacji pamięci lub w długościach pętli. W rezultacie istnieje ryzyko przerwania działania programu. W trakcie badań nie wprowadzano modyfikacji do kodu tej procedury. Problem omijano przez dobór energii wejściowych tak, by uniknąć przekroczenia progu zmieniającego liczbę kanałów. Należy w tym miejscu przyznać, że rozwiązanie to miało charakter tymczasowy i należałoby w przyszłości usunąć źródło problemu w kodzie, zamiast polegać na obejściu tej wady na poziomie użytkownika i manipulacji danymi wejściowymi.

Drugie ograniczenie nie jest związane bezpośrednio z algorytmem, lecz raczej z wyborem punktów startowych. Może się bowiem zdarzyć, że wybrana siatka energii, dla której wykonywane są wstępne obliczenia jest zbyt rzadka i rezonans w całości „przypadnie” pomiędzy jej punktami. Brak widocznych, charakterystycznych dla rezonansów, śladów w przebiegu przekrojów czynnych spowoduje, że użytkownik nie zidentyfikuje zakres energii, który powinien zostać poddany dalszej analizie z wykorzystaniem algorytmu. Oczywiście, czas trwania obliczeń zależy od liczby punktów, więc trzeba znaleźć kompromis pomiędzy ekonomią (czasem) i rozdzielczością (długością kroku energetycznego). Problem ten ma istotne znaczenie praktyczne w naszym szczególnym przypadku widm kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$, ponieważ wąskie stany rezonansowe odgrywają kluczową rolę w interpretacji widm omawianych w kolejnych

częściach pracy. W celu rozwiązania tego problemu sięgnęliśmy po pomoc w postaci alternatywnej metody identyfikacji stanów kwazizwiązanych – metodę stabilizacji [49].

W naszym przypadku metoda stabilizacji zrealizowana została w następujący sposób. Wykorzystaliśmy fakt, że do obliczeń stanów związanych dla $\text{H}_2\text{--CO}$, wykonanych w przybliżeniu sztywnych rotatorów, używaliśmy programu BOUND [46], który jest siostrzanym programem dla programu MOLSCAT. To „pokrewieństwo” wynika z historii powstania, BOUND powstał na bazie MOLSCATa, ale przede wszystkim z wykorzystaniem podobnego formalizmu. Równania, które należy rozwiązać w obliczeniach stanów związanych, mają postać analogiczną jak w przypadku zderzeń, jednak różnią się warunkami brzegowymi. Dla stanów związanych wymaga się spełnienia warunku $f_\Lambda(R) \rightarrow 0$ zarówno dla $R \rightarrow 0$, jak i dla $R \rightarrow \infty$. Jeśli potencjał asymptotycznie dąży do zera, to stany związane mają energie mniejsze od zera. W praktyce warunki brzegowe nakładane są na $R_{\min}$ i $R_{\max}$, które wybierane są w obszarach klasycznie niedostępnych. Inne niż w rozpraszaniach jest też to, że funkcję falową propagujemy w kierunku rosnących wartości R startując z $R_{\min}$ oraz w kierunku malejących R startując z $R_{\max}$, a następnie sprawdzamy warunek zgodności w pewnym punkcie R_{match} , gdzie $R_{\min} < R_{\text{match}} < R_{\max}$, który osiągnięty jest, gdy funkcja próbna, dla której robimy propagację, jest funkcją własną. Tak zdefiniowane granice wyznaczają długość pudła w obliczeniach:

$$L = R_{\max} - R_{\min}. \quad (47)$$

Jak wspominaliśmy wcześniej, tylko rozwiązania o ujemnej energii reprezentują stany związane. Nie ma jednak formalnych przeszkód, aby analizować również rozwiązania dla $E > 0$. Wśród nich znajdują się zarówno stany z kontinuum, które przypadkowo spełniają warunki brzegowe (ich funkcje falowe mają charakter oscylacyjny), jak i stany rezonansowe, które są dla nas interesujące. Aby je od siebie odróżnić, obliczenia wykonuje się kilkakrotnie, zmieniając długość pudła L . To właśnie L jest wprowadzanym w metodzie stabilizacji parametrem pomocniczym, który nie jest fizyczną zmienną układu, ale istotnie wpływa na proces numerycznego rozwiązywania problemu, np. przez narzucone warunki brzegowe [49].

Wykonując obliczenia, w zakresie energii dodatnich, dla kilku wartości L , można zaobserwować dwie grupy rozwiązań: jedną, w której energie znacząco się zmieniają przy zmianie L , oraz drugą, zawierającą energie, których wartości w niewielkim stopniu zależą od L . Im mniej zmiana długości pudła L wpływa na energię stanu, tym większe jego podobieństwo do stanu związanego.

Z punktu widzenia obliczeń zderzeniowych jest to obserwacja bardzo użyteczna. W meto-

dzie stabilizacji najłatwiej zidentyfikować rezonanse bardzo wąskie, czyli takie, które z dużym prawdopodobieństwem mogą być przeoczone w analizie przekrojów czynnych. Z drugiej strony, przy dużej długości pudła, w rozwiązaniach pojawia się wiele stanów z kontinuum, co utrudnia identyfikację stanów rezonansowych o większej szerokości. Te są z kolei dobrze widoczne w przekrojach czynnych, czyli łatwo je znaleźć z obliczeń rozproszeniowych, które pozwalają również precyzyjnie oszacować szerokość rezonansów. Oznacza to, że obie metody, jedna oparta na obliczeniach zderzeniowych z analizą przekrojów czynnych, a druga na obliczeniach stanów związanych metoda stabilizacji, mają charakter komplementarny i wspólnie umożliwiają pełny opis struktury rezonansowej.

III.D. Szczegóły obliczeniowe

Wykonując obliczenia rozproszeniowe programem MOLSCAT należy określić szereg parametrów numerycznych. Po pierwsze, podaje się masę zredukowaną kompleksu μ . Badaliśmy kilka izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$, więc używaliśmy odpowiednie wartości dla każdego przypadku, podane w tabeli II. W tej tabeli znajdują się też wartości używanych stałych rotacji dla obu cząsteczek. Od rozważanego izotopologu zależą też stałe rotacji $B_1^{v_1}$ cząsteczki H_2 , natomiast dla CO mamy dwie stałe rotacji $B_2^{v_2}$, gdyż cząsteczka CO była w jednym z dwóch stanów oscylacyjnych $v_2 = 0$ lub 1 . Oprócz tego konieczny jest wybór wartości $R_{\min}$, $R_{\max}$ oraz kroku propagacji ΔR , związanych z zakresem rozwiązywania równań. W obliczeniach zastosowano: $R_{\min} = 2.30 \text{ \AA}$, $R_{\max} = 40.00 \text{ \AA}$ i $\Delta R = 0.02 \text{ \AA}$. Z kolei rozwinięcie funkcji falowej w bazie kątowej (30) wymagało określenia zbioru wartości j_1 i j_2 . Dla kompleksów *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ przyjęto $j_1 = \{0, 2\}$, dla HD-CO : $j_1 = \{0, 1, 2\}$, a dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$: $j_1 = \{1, 3\}$. Zakres j_2 był identyczny dla wszystkich układów i wynosił $j_2 = \{0, \dots, 12\}$. Ostatnie parametry, które należy zadać, związane są z rozwijaniem potencjału w programie. Potencjał $V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$ w programie MOLSCAT (podobnie w BOUND) reprezentowany jest w postaci [41]

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda} v_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda}(R) \sum_{\mu = -\min(\lambda_1, \lambda_2)}^{\min(\lambda_1, \lambda_2)} \langle \lambda_1 \mu, \lambda_2 - \mu | \lambda 0 \rangle \sqrt{\frac{2\lambda + 1}{4\pi}} \quad (48)$$

$$\times N_{\lambda_1}^{\mu} N_{\lambda_2}^{-\mu} P_{\lambda_1}^{\mu}(\cos \theta_1) P_{\lambda_2}^{-\mu}(\cos \theta_2) e^{i\mu\varphi},$$

gdzie N_l^m to czynnik normalizacyjny harmoniki sferycznej Y_l^m , a P_l^m to stowarzyszone wielomiany Legendre'a. Maksymalne wartości λ_1 i λ_2 , wyznaczające długość rozwinięcia, przyjęto równe 12. Indeks λ związany jest ze sprzęganiem się λ_1 i λ_2 , a stąd wynika ograniczenie na

jego wartości. Ze względu na symetrię układów zawierających cząsteczkę H_2 (lub D_2), dozwolone są jedynie wartości parzyste λ_1 . W programie jest to uwzględniane automatycznie, na podstawie zadanej opcji. W przypadku cząsteczki HD nie obowiązuje symetria względem wymiany jąder, więc w rozwinięciu występują zarówno nieparzyste jak i parzyste wartości λ_1 .

W prezentowanych dalej wynikach energie odnoszone są do progu odpowiadającego najniższemu asymptotycznemu kanałowi rozpraszania. Energia kanału dana jest wyrażeniem:

$$B_1^{v_1} j_1(j_1 + 1) + B_2^{v_2} j_2(j_2 + 1). \quad (49)$$

Dla układów *para* H_2 -CO, HD-CO i *orto* D_2 -CO minimalna wartość tego wyrażenia wynosi zero, dlatego energia względem progu pokrywa się z całkowitą energią E_{tot} . W przypadku *orto* H_2 -CO i *para* D_2 -CO najniższy kanał ma energię $2B_1^{v_1}$, dlatego skala energetyczna stosowana dla tych kompleksów jest przesunięta zgodnie ze wzorem:

$$E_{\text{tot}}^r = E_{\text{tot}} - 2B_1^{v_1}, \quad (50)$$

gdzie indeks górny w E_{tot}^r wskazuje, że jest to energia względna. Aby zmniejszyć czas obliczeń, wstępne przeszukanie energii w celu znalezienia rezonansów wykonywano w zredukowanej bazie funkcji kątowych, ponieważ na tym etapie nie była wymagana pełna dokładność. Zastosowano ten sam zestaw wartości j_1 , natomiast rozwinięcie względem ograniczono do przedziału $j_2 = \{0, \dots, 10\}$, a wartości λ_1 i λ_2 były ograniczone z góry przez 10. Dodatkowo zwiększono krok propagacji do $\Delta R = 0.05$ Å. Taka konfiguracja umożliwia szybkie wytypowanie przedziałów energii zawierających potencjalne rezonanse. Na etapie charakterystyki stanów rezonansowych obliczenia wykonywane były z większą dokładnością, co zostało zapewnione poprzez użycie parametrów opisanych wcześniej. Pozwoliło to na precyzyjną analizę struktury rezonansowej. W tabeli II zebrano informację o kluczowych parametrach użytych w obliczeniach.

Tabela II: Parametry programów MOLSCAT i BOUND wykorzystywane w obliczeniach dynamicznych dla wszystkich rozważanych odmian spinowych i izotopologów kompleksu H_2 -CO.

układ	μ [a.u.]	B_1^0 [cm^{-1}]	B_2^0/B_2^1 [cm^{-1}]	baza j_1	baza j_2
<i>para</i> H ₂ -CO	1.88027	59.322	1.9225/1.9050	{0, 2}	{0, 1, ..., 12}
<i>orto</i> H ₂ -CO				{1, 3}	
<i>orto</i> D ₂ -CO	3.52149	29.9037		{0, 2}	
<i>para</i> D ₂ -CO				{1, 3}	
HD-CO	2.72750	44.662		{0, 1, 2}	

IV. Rezonanse w zderzeniach kompleksów $\text{H}_2\text{--CO}$

IV.A. Rezonanse w interpretacji widm

Powróćmy na chwilę do rysunku 5 ilustrującego znaczenie stanów rezonansowych dla widma *orto* $\text{H}_2\text{--CO}$, który był wstępnie omówiony na początku rozdziału III, i przeanalizujmy go nieco bardziej szczegółowo. Na górnym panelu tego rysunku przedstawiono widmo eksperymentalne (niebieska linia). Zwróćmy uwagę na cztery obszary zacieniowane na niebiesko i oznaczone literami od A do D. Drugi panel od góry na rys. 5 zawiera widmo teoretyczne (linia czarna) wygenerowane z uwzględnieniem tylko przejść pomiędzy stanami związanymi (typu bound–bound, b–b). Pozycja kilku pików dość dobrze zgadza się z widmem doświadczalnym, ale w zaznaczonych obszarach pojawiają się istotne różnice:

- Obszary A i B: w eksperymencie obserwowane są intensywne pojedyncze piki, które są całkowicie nieobecne w symulacji; widmo jest tam niemal płaskie.
- Obszary C i D: eksperyment wskazuje na obecność kilku pików, natomiast symulacja odtwarza tylko ich część.

Trzeci panel przedstawia widmo (zielona linia) zawierające przejścia z udziałem przynajmniej jednego stanu rezonansowego (bound–resonance, resonance–bound lub resonance–resonance, symbolicznie b–r, r–b i r–r). Dodatkowa szara linia pokazuje poprzedni wariant widma typu b–b. W najniższym panelu zaprezentowano pełne widmo teoretyczne, czyli sumę sygnałów prezentowanych w dwóch środkowych panelach. Widać, że wcześniej brakujące struktury zostają skutecznie odtworzone po uwzględnieniu rezonansów.

Warto podkreślić, że w przypadkach takich jak prezentowane w obszarach A lub B na rys. 5, gdzie w widmie eksperymentalnym pojawia się pojedynczy, wyraźny pik, nie występują żadne cechy, które wskazywałyby jednoznacznie na to, że jest on wynikiem przejścia z udziałem stanu rezonansowego. W szczególności brak jest charakterystycznego poszerzenia linii, często kojarzonego ze stanami kwazizwiązanymi. Tego rodzaju sygnały są łudząco podobne do typowych przejść między stanami związanymi, a to może prowadzić do błędnej interpretacji widma doświadczalnego. Jedną z konsekwencji kłopotów z rozróżnieniem sygnałów pochodzących od rezonansów od tych wynikających tylko ze stanów związanych, może być np. błędne oszacowanie energii dysocjacji dla kompleksu. Z kolei obserwacje z obszarów C i D pokazują, że przejścia angażujące rezonanse mogą występować obok przejść typu b–b, tworząc wspólnie złożoną strukturę linii. W takich przypadkach, gdy różne przejścia nakładają się na siebie, a przejścia rezonansowe nie różnią się wizualnie od związanych, ustalenie

ich rzeczywistego charakteru staje się wyjątkowo trudne. W przypadku widma teoretycznego posiadamy pełną informację na temat tego, czy dany poziom energetyczny jest związany czy rezonansowy. W konsekwencji znamy pochodzenie każdego przejścia i możemy tę informację wykorzystać analizując widmo doświadczalne. Oczywiście, warunkiem takiej pełnej kontroli ze strony teorii jest użycie bardzo dokładnej powierzchni energii oddziaływania oraz wykonanie obliczeń dynamicznych z dużą dokładnością, niezależnie czy dotyczy to stanów związanych, czy rezonansów. Dlatego w moich badaniach włożyłem dużo wysiłku w bardzo precyzyjną charakteryzację rezonansów, aby informacja o nich była równie dokładna, jak o stanach związanych. Warunek ten nie był spełniony we wcześniejszych pracach dotyczących widm kompleksu $\text{H}_2\text{-CO}$, w których informację o rezonansach otrzymywano z metody stabilizacji.

Porównując widmo teoretyczne przedstawione w ostatnim panelu rys. 5 z widmem doświadczalnym widać, że sensownie odtworzone są nie tylko pozycje przejść, ale także ich intensywności oraz kształt całego widma, z uwzględnieniem efektów związanych z nakładaniem się linii. Tak precyzyjne widmo teoretyczne może być z powodzeniem wykorzystane jako podstawa do rozwiązania struktury widma doświadczalnego. Wykorzystam ten fakt w dalszej części pracy.

IV.B. Symetria kanałów zderzeniowych

W niniejszej pracy rozważamy szereg odmian spinowych i izotopologów $\text{H}_2\text{-CO}$. W każdym przypadku cząsteczka CO jest taka sama, czyli składa się z izotopów ^{12}C oraz ^{16}O , ale jej partner w oddziaływaniu może mieć różny skład izotopowy. Jeśli rozważamy tylko izotopy trwałe, H i D, mamy trzy kombinacje, H_2 , HD i D_2 . Dodatkowo, H_2 i D_2 mogą występować w różnych odmianach spinowych. Jak wcześniej wspominaliśmy, rotacyjna funkcja falowa *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ może mieć wartości j_1 parzyste, HD-CO dowolne, a *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$ nieparzyste. W temperaturach, które rozważamy, zdecydowanie największa jest populacja cząsteczek wodoru z najniższą dozwoloną dla danego przypadku wartością j_1 . Stąd, pięć wymienionych kompleksów możemy podzielić na dwie grupy ze względu na wartość j_1 kanału asymptotycznego. Do pierwszej należą układy *para* $\text{H}_2\text{-CO}$, *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ oraz HD-CO, dla których $j_1 = 0$, a do drugiej *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ oraz *para* $\text{D}_2\text{-CO}$, gdzie $j_1 = 1$.

Wspominaliśmy również, że obliczenia zderzeniowe prowadzone są niezależnie w blokach symetrii J^P , gdzie parzystość spektroskopowa P określana jest przez wyrażenie $P =$

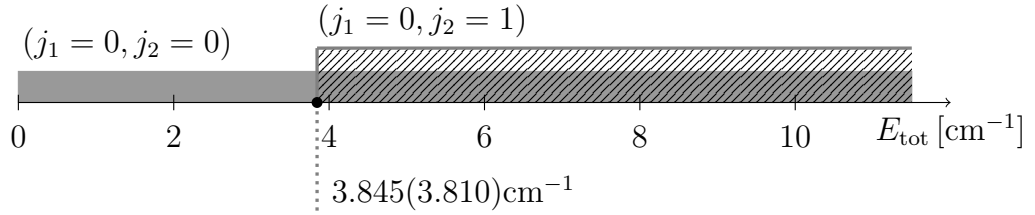
$(-1)^{J+j_1+j_2+l}$. Gdy wartość P wynosi $+1$, to parzystość taką oznaczamy e , natomiast gdy jest równa -1 , to oznaczamy ją f . Przyjrzyjmy się teraz wartościom P w zależności od numerowanej przez wartość j_1 grupy kompleksów.

Parzystość kanałów dla przypadków z $j_1 = 0$

Dla $j_1 = 0$ wyrażenie na parzystość upraszcza się do:

$$P = (-1)^{J+j_2+l}.$$

Zakres obliczeń rozproszeniowych obejmował energie $E_{\text{tot}} < 6B_2^{v_2} = 11.535(11.430) \text{ cm}^{-1}$ dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Niewielkie odstępstwa od tej zasady zostaną omówione niezależnie dla przypadków *orto*D₂-CO i *para*D₂-CO. W rezultacie rozważamy dwa kanały: $(j_1 = 0, j_2 = 0)$ oraz $(j_1 = 0, j_2 = 1)$, rys. 6. Pierwszy jest otwarty dla dowolnej energii, a drugi dla energii powyżej $2B_2^{v_2}$.



Rysunek 6: Graficzna reprezentacja otwartych kanałów w zderzeniach z CO cząsteczek H₂, HD i D₂ z $j_1 = 0$. Energia 3.845 (3.810) cm^{-1} obowiązuje dla przypadku $v_2 = 0$ (1)

Dla przypadku $(j_1 = 0, j_2 = 0)$, wyrażenie określające parzystość przyjmuje postać:

$$P = (-1)^{J+l}.$$

Z uwagi na to, że $j_1 = j_2 = 0 \Rightarrow j_{12} = 0$, otrzymujemy $J = l$, co prowadzi do $P = (-1)^{2J} = +1$, czyli do progu $2B_2^{v_2}$ pojawiać się mogą tylko stany o symetrii e .

Dla przypadku $(j_1 = 0, j_2 = 1)$ mamy $j_{12} = 1$, więc możliwe wartości całkowitego momentu pędu to $|l - 1| \leq J \leq l + 1$. Ponieważ interesuje nas analiza względem J , wygodniej jest odwrócić tę zależność. Dla ustalonej wartości J dopuszczalne są:

$$l \in \{J - 1, J, J + 1\}, \quad \text{dla } J > 0.$$

Wyrażenie na parzystość upraszcza się w tym przypadku do:

$$P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{J+1+l},$$

$$J + 1 + l = \begin{cases} J + 1 + (J - 1) = 2J & (\text{parzystość } e) \\ J + 1 + J = 2J + 1 & (\text{parzystość } f) \\ J + 1 + (J + 1) = 2J + 2 & (\text{parzystość } e). \end{cases} \quad (51)$$

Oznacza to, że dla każdego $J > 0$ istnieją dokładnie trzy wkłady l , spośród których dwa dają parzystość e , a jeden parzystość f . Dla $J = 0$ możliwe jest tylko $l = 1$, co daje $P = (-1)^{0+1+1} = +1$, czyli wyłącznie parzystość e .

Parzystość kanałów dla przypadków z $j_1 = 1$

Dla dyskutowanych kompleksów, rozważany zakres energii również był ograniczony z góry przez $\sim 11.5 \text{ cm}^{-1}$, ale tym razem liczone względem energii kanału ($j_1 = 1, j_2 = 0$). Ponownie rozważamy dwa przypadki: ($j_1 = 1, j_2 = 0$) i ($j_1 = 1, j_2 = 1$).

Przypadek ($j_1 = 1, j_2 = 0$) jest strukturalnie identyczny z ($j_1 = 0, j_2 = 1$), ponieważ wyrażenie na P jest symetryczne względem zamiany $j_1 \leftrightarrow j_2$. Dlatego również tutaj dla $J > 0$ możliwe są symetrie e i f , natomiast dla $J = 0$ tylko e .

Dla przypadku ($j_1 = 1, j_2 = 1$) możliwe są wartości sprzężonego momentu pędu $j_{12} \in \{0, 1, 2\}$. Każda z tych konfiguracji prowadzi do innego zbioru dozwolonych wartości l .

- Dla $j_{12} = 0$ mamy $J = l$, a parzystość redukuje się do

$$P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{2J+2} = +1,$$

czyli dozwolona jest wyłącznie parzystość e .

- Dla $j_{12} = 1$ mamy znaną już sytuację, zakres możliwych l jest analogiczny do przypadków ($j_1 = 1, j_2 = 0$) i ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Różnica polega na tym, że parzystość wyraża się teraz jako:

$$P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{J+2+l},$$

więc dla trzech możliwych wartości l :

$$J + 2 + l = \begin{cases} J + 2 + (J - 1) = 2J + 1 & (\text{parzystość } f) \\ J + 2 + J = 2J + 2 & (\text{parzystość } e) \\ J + 2 + (J + 1) = 2J + 3 & (\text{parzystość } f), \end{cases} \quad (52)$$

co oznacza, że dla każdego $J > 0$ w tej konfiguracji występuje przewaga kanałów o parzystości f w stosunku 2:1 względem e .

Dla $J = 0$ jedyna możliwa wartość to $l = 1$, co daje $P = (-1)^{0+1+1+1} = -1$, czyli parzystość f .

- Dla $j_{12} = 2$ sprzężenie z l daje zakres $|l - 2| \leq J \leq l + 2$, co po odwróceniu prowadzi, dla ustalonego $J > 1$, do:

$$l \in \{J - 2, J - 1, J, J + 1, J + 2\}.$$

Parzystość w tym przypadku dana jest przez wyrażenie $P = (-1)^{J+j_1+j_2+l} = (-1)^{J+2+l}$, co prowadzi do:

$$J + 2 + l = \begin{cases} J + 2 + (J - 2) = 2J & (\text{parzystość } e) \\ J + 2 + (J - 1) = 2J + 1 & (\text{parzystość } f) \\ J + 2 + J = 2J + 2 & (\text{parzystość } e) \\ J + 2 + (J + 1) = 2J + 3 & (\text{parzystość } f) \\ J + 2 + (J + 2) = 2J + 4 & (\text{parzystość } e) \end{cases} \quad (53)$$

czyli ponownie możliwe jest występowanie zarówno parzystości spektroskopowej e , jak i f , tym razem w stosunku 3:2.

Pozostają jeszcze dwa wyjątki: $J = 0$ i $J = 1$. Dla $J = 0$ dopuszczalne jest $l = 2$, co daje $P = (-1)^{0+1+1+2} = +1$, czyli e . Dla $J = 1$ dopuszczalne są $l = 1, 2, 3$, co prowadzi odpowiednio do parzystości e , f i e .

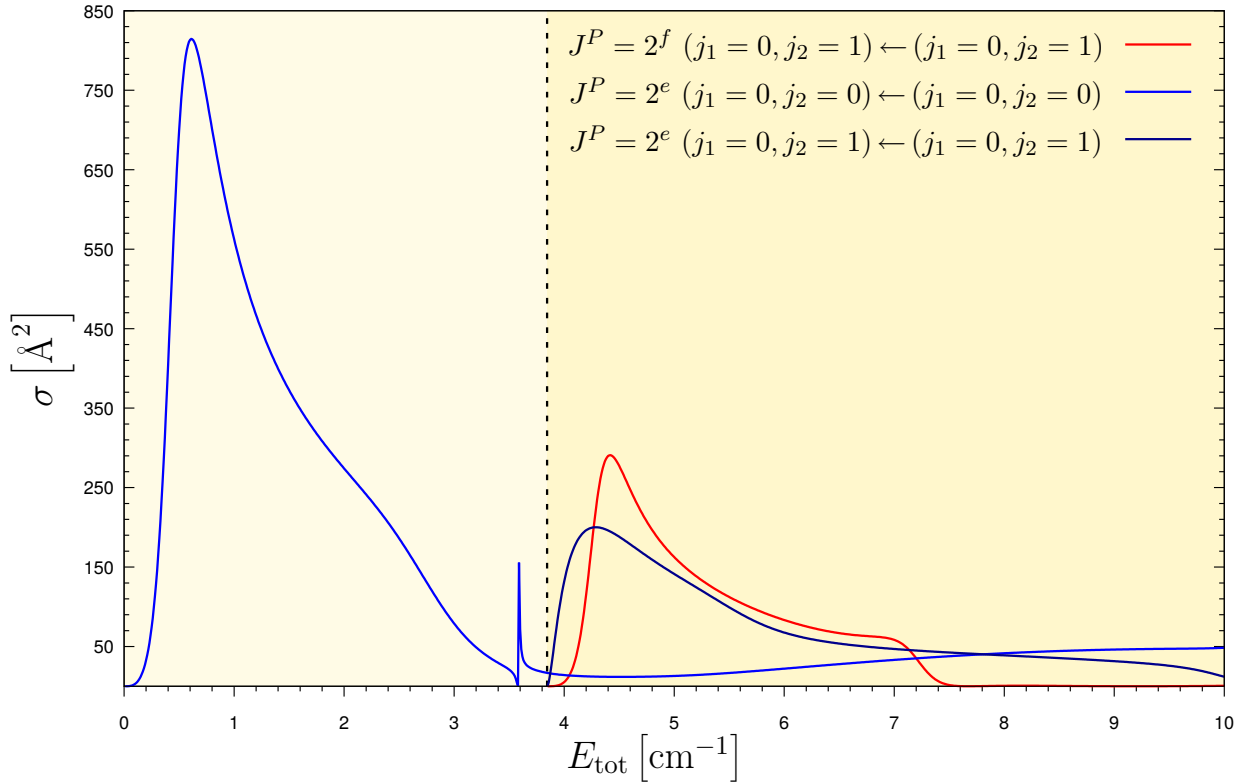
Najważniejsze informacje wynikające z powyższych rozważań znajdują się w tabeli III.

Tabela III: Dopuszczalne parzystości spektroskopowe P stanów rezonansowych dla wybranych konfiguracji kanałów (j_1, j_2) . Kanały $(0, j_2)$, $j_2 = 0, 1$, odpowiadają kompleksom *para*H₂–CO, *orto*D₂–CO i HD–CO, a kanały $(1, j_2)$ odpowiadają *orto*H₂–CO i *para*D₂–CO. Ograniczenie energii uwzględnianych w obliczeniach rozproszeniowych określone jest przez próg energetyczny ${}^\dagger E_{\text{thr}}$, liczony względem energii kanału o najmniejszej energii.

kanał (j_1, j_2)	${}^\dagger E_{\text{thr}}$	P	uwagi
(0, 0)	0	e	brak
(0, 1)	$2B_2^{v_2}$	e, f	dla $J = 0$, tylko e
(1, 0)	0	e, f	dla $J = 0$, tylko e
(1, 1)	$2B_2^{v_2}$	e, f	brak

IV.C. Rezonanse w układzie *para*H₂–CO

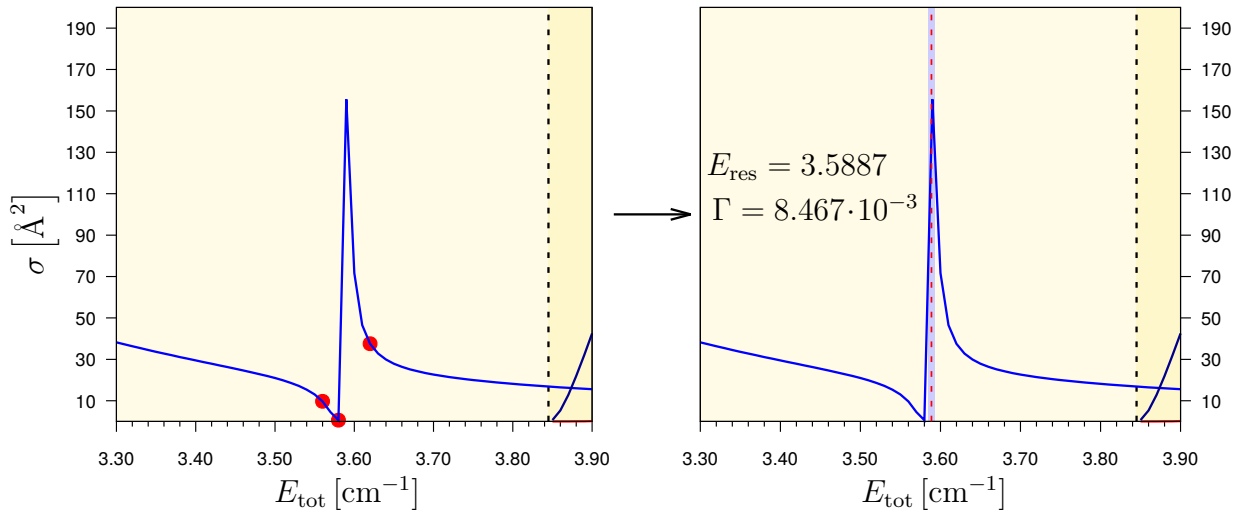
Układ *para*H₂–CO charakteryzuje się najprostszą strukturą rezonansową spośród wszystkich analizowanych kompleksów H₂–CO. Z tego względu stanowi on naturalny punkt wyjścia do analizy niskoenergetycznych stanów rezonansowych. Opiera się ona na obliczeniach zderzeniowych wykonanych programem MOLSCAT [46], ale w niektórych przypadkach wspomagana jest dodatkowo metodą stabilizacji wykorzystującą program BOUND, opisaną w rozdziale III.C. Obliczenia przeprowadzono w zakresie energii $E_{\text{tot}} \in [0.01, 10.00]$ cm⁻¹. Dla tak niskich energii nie jest możliwe wzbudzenie rotacyjne cząsteczki H₂, ze względu na jej dużą stałą rotacji, $B_1^0 = 59.322$ cm⁻¹. W tym przedziale energii dostępne są jedynie dwa otwarte kanały, co znacząco upraszcza analizę przekrojów czynnych.



Rysunek 7: Przykład przekroju czynnego σ na zderzenia *para*H₂ z CO($v_2 = 0$) o całkowitym momencie pędu $J = 2$. Czerwona linia reprezentuje rozwiązania z bloku symetrii f , a linie niebieska i granatowa – z bloku o symetrii e . Pionowa linia przerywana wskazuje energię $E_{\text{col}} = 3.845$ cm⁻¹ ($2B_2^0$), przy której otwiera się kanał ($j_1 = 0, j_2 = 1$).

Przykład ilustrujący obecność rezonansu przedstawiono na rysunku 7, gdzie zaprezentowano przekrój czynny rozpraszania elastycznego dla $J = 2$. Obliczenia wykonano na siatce

1000 punktów w zakresie energii $E_{\text{tot}} \in [0.01, 10.00] \text{ cm}^{-1}$ z krokiem 0.01 cm^{-1} . Dla energii poniżej 3.845 cm^{-1} otwarty jest wyłącznie kanał ($j_1 = 0, j_2 = 0$), powyżej tej wartości otwiera się dodatkowo kanał ($j_1 = 0, j_2 = 1$) (patrz tab. III). Przekroje czynne pozostają gładkie w całym zakresie z wyjątkiem wąskiego pikę przy energii około 3.6 cm^{-1} . Tego rodzaju struktura jest typowa dla obecności stanu rezonansowego. Aby go scharakteryzować zastosowano procedurę opisaną w [48], opartą na dopasowaniu parametrów rezonansu (pozycji i szerokości) na podstawie trzech punktów w pobliżu pikę. Wybór wstępnych punktów oraz uzyskane parametry rezonansu przedstawiono na rysunku 8.



Rysunek 8: Powiększony fragment rysunku 7, który prezentuje sposób pełnego charakteryzowania stanu rezonansowego, czyli wyznaczania jego energii oraz szerokości. Czerwone punkty na lewym panelu wskazują trzy energie ($E_{\text{tot}} = 3.56, 3.58, 3.62 \text{ cm}^{-1}$) wykorzystane w początkowym etapie algorytmu [48]. Na prawym panelu czerwoną przerywaną linią zaznaczona została energia rezonansu, a szerokość obszaru zacieniowanego na fioletowo odpowiada szerokości Γ rezonansu.

Dla układu *para*H₂–CO obliczenia przeprowadzono dla wartości całkowitego momentu pędu określonych przez $J \in [0, 8]$. Górną granicę wyznaczono na podstawie wcześniejszych obliczeń dla stanów związanych, w których stan o najwyższej wartości momentu pędu pojawia się w bloku symetrii $J^P = 6^e$. W celu zapewnienia kompletności analizy zwiększano wartość J aż do momentu, gdy w rozważanym zakresie energii nie obserwowano już żadnych struktur charakterystycznych dla rezonansów.

Na rysunku 9, umieszczonym na końcu niniejszego podrozdziału, przedstawiono przekroje czynne zderzeń elastycznych dla układu *para*H₂–CO w stanie podstawowym drgań CO,

$v_2 = 0$, w blokach symetrii J^f . Zgodnie z informacjami zawartymi w tabeli III, zderzenia dopuszczające symetrię f są dozwolone jedynie w kanale ($j_1 = 0$, $j_2 = 1$), czyli poczynając od energii $2B_2^0 = 3.845 \text{ cm}^{-1}$ i całkowitego momentu pędu $J > 0$. Dla $J = 1, 2, 3$ nie zaobserwowano żadnych struktur świadczących o istnieniu rezonansów, przekroje czynne są gładkie, bez gwałtownych zmian. Pierwsze wyraźne charakterystyczne piki pojawiają się dopiero od $J = 4$. Ich szerokości przekraczają 10^{-2} cm^{-1} , co umożliwia ich łatwe wykrycie przy zastosowanej siatce w domenie energii o rozdzielczości 0.01 cm^{-1} . Dla $J = 6$ występują dwa znacznie węższe piki. W panelu odpowiadającym tej wartości J możemy zaobserwować typowe trudności związane z identyfikacją bardzo wąskich rezonansów na podstawie standardowych obliczeń zderzeniowych. Ponieważ obliczenia wykonywane są na siatce energii z pewnym skończonym krokiem, więc możliwe jest całkowite pominięcie rezonansu, jeśli jego wpływ na przekroje czynne ma miejsce dla energii pomiędzy punktami siatki. W miarę pojawiania się coraz węższych rezonansów (co obserwujemy dla kolejnych układów), ryzyko ich pominięcia będzie wzrastać. Dla $J = 7$ oraz $J = 8$ nie zidentyfikowano żadnych rezonansów w analizowanym zakresie energii, co potwierdzono też obliczeniami metodą stabilizacji.

Dla każdego scharakteryzowanego rezonansu na wykresie 9, w pozycji jego energii E_{res} , umieszczana jest przerywana pionowa linia. Dodatkowo zacieniowano obszary w przedziałach $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$, gdzie Γ to szerokość stanu kwazizwiązanego. Dla rezonansów bardzo wąskich, których nie widać wyraźnie w przebiegu przekroju, przerywana linia jest szczególnie pomocna. Jeżeli szerokość rezonansu jest mniejsza niż 10^{-2} cm^{-1} , to obok przerywanej linii pojawia się symbol „*”. Wyróżnienie rezonansów, których szerokości spełniają ten warunek, wynika z doświadczenia nabytego podczas analizy widm w podczerwieni dla kompleksów *para*H₂-CO, *orto*H₂-CO i *orto*D₂-CO. Dla przejść z udziałem rezonansów o szerokościach zbliżonych do 10^{-2} cm^{-1} obserwuje się wyraźne rozmycie linii, jednak ich pozycje można jednoznacznie wyodrębnić w widmie. Zaobserwowanie w analizowanych widmach stanów o wyraźnie większej szerokości nie powiodło się, więc można uznać wartość 10^{-2} cm^{-1} za umowny próg, który wydzieli stany kwazizwiązane interesujące w kontekście widm w podczerwieni. Z kolei stany o szerokości $\Gamma < 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, gdy pojawiają się w widmach, zachowują się praktycznie jak stany związane. Linie, w których występują, mają kształt zbliżony do linii dla przejść typu bound-bound i nie wykazują żadnych cech wskazujących na rezonansowe pochodzenie. Rezonanse o takich szerokościach możemy dla potrzeb tej pracy nazwać wąskimi. Pomimo, że z perspektywy analizy widm w podczerwieni kompleksów H₂-CO, stany o dużej szerokości mają mniejsze znaczenie, to dla zapewnienia kompletności opisu charakteryzowano wszyst-

kie przypadki, w których przebieg krzywej przekroju czynnego sugerował możliwą obecność rezonansu.

Na rysunku 10 prezentujemy przekroje czynne na zderzenia elastyczne kompleksu *para*H₂–CO w bloku symetrii *e*. W tym przypadku $J = 0$ jest dopuszczalne, a pierwszy otwarty kanał jest dostępny już przy $E_{\text{tot}} > 0 \text{ cm}^{-1}$. Niebieską linią zaznaczone są przekroje zderzeń dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 0$), a granatową dla ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Dla zwiększenia czytelności, dla energii w której otwiera się nowy kanał (tj. 3.845 cm^{-1}), tło zaznaczono bardziej nasyconym kolorem żółtym. Natychmiast zauważamy dużo większą różnorodność wykresów σ jako funkcji energii, niż w przypadku symetrii *f* (rys. 9). Już od $J = 0$ obserwujemy pierwszy stan rezonansowy i dla każdej wartości momentu pędu do $J = 7$ włącznie mamy co najmniej jeden taki stan. Wykresy dla $J = 0$ i $J = 1$ ilustrują drobny problem. W pobliżu energii, gdzie otwiera się nowy kanał, przekroje czynne wykazują często gwałtowne zmiany i czasami trudno jednoznacznie stwierdzić, czy obserwowane zachowanie wynika z obecności stanu rezonansowego, czy też jest efektem numerycznym. Dodatkowo, tak jak było to wspomniane w rozdziale III.C, procedura charakteryzowania rezonansów niekiedy zawodzi w pobliżu energii otwarcia kanału, co jest ograniczeniem związanym z tym, jak zaimplementowany jest algorytm [48] w programie MOLSCAT. Pomimo to, dla $J = 0$ udało się jednoznacznie wyznaczyć położenie i szerokość rezonansu, natomiast w przypadku $J = 1$ zaobserwowane podwyższenie wartości granatowej linii jest wyłącznie efektem otwarcia nowego kanału, a nie obecności rezonansu. Dla $J = 2, 3, 6$ i 7 mamy rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} . Szczególnie ciekawe są wykresy dla $J = 3$ i $J = 6$. Dla $J = 3$ skok w wykresie przekroju czynnego jest prawie niezauważalny, dopiero przy dużym powiększeniu widać drobne zaburzenie w jego przebiegu. Okazuje się, że jest to najwęższy stan kwazizwiązany dla kompleksu *para*H₂–CO. Jego szerokość wynosi $\Gamma = 3.602 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Ten przypadek jest interesujący również z innego względu. Dla wszystkich pozostałych rezonansów prezentowanych na tym rysunku, krzywa obrazująca σ ma wartość bliską 0 dla energii mniejszych od energii rezonansu, tymczasem w przypadku rezonansu o energii 3.2330 cm^{-1} dla $J = 3$, wartość σ w okolicy rezonansu jest bardzo duża. Jest to efekt, którego źródła nie potrafię w tej chwili wyjaśnić. W przyszłości warto się zastanowić, czy da się go wytłumaczyć jakimś efektem fizycznym i czy ma on istotne znaczenie. Na wykresie dla $J = 4$ rezonans o energii 4.7167 cm^{-1} wydaje się występować jedynie dla granatowej linii, tj. dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 1$), ale po przybliżeniu okazuje się, że widoczne jest również subtelne załamanie w niebieskiej linii w tym samym miejscu. Sytuacja taka występuje w wielu przypadkach i wynika z faktu, że istnienie rezonansu wywiera

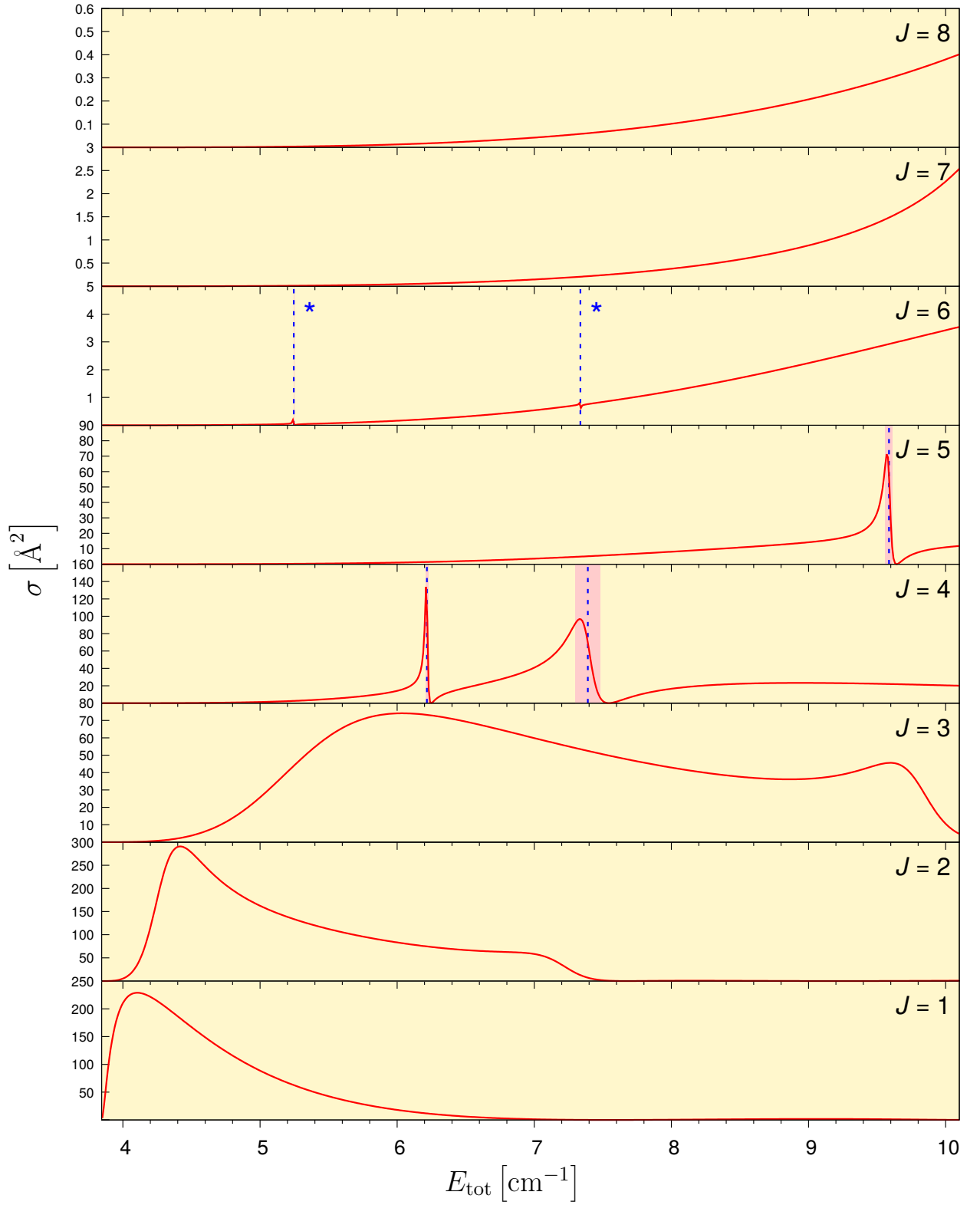
wpływ, choć w różnym stopniu, na wszystkie kanały asymptotyczne. Warto podkreślić, że szerokość rezonansu Γ uwzględnia ten fakt. Z kolei przyjrzenie się przekrojom czynnym dla $J = 5$ pozwala zauważyć nową cechę, której do tej pory nie dyskutowaliśmy. Jeśli spojrzymy na niebieską linię (kanał $(j_1 = 0, j_2 = 0)$), to w okolicy energii 7 cm^{-1} zauważymy szeroką strukturę, której prawdopodobnie nie poddaliśmy dalszej analizie. Jednak dla kanału $(j_1 = 0, j_2 = 1)$ (granatowa linia) widoczne są dwa piki. Ze względu na ich bliskie położenie i dużą szerokość, algorytm do charakteryzowania rezonansów miał trudność z jednoznacznym rozdzieleniem tych linii, co wskazuje na kolejne ograniczenia tej automatycznej analizy. Nie ma to jednak znaczenia w naszych zastosowaniach, bo rezonanse te są zbyt szerokie, by mogły istotnie wpływać na kształt widma.

Rysunek 11 przedstawia porównanie przekrojów czynnych dla układu $paraH_2$ -CO w różnych stanach oscylacyjnych CO: $v_2 = 0$ oraz $v_2 = 1$. Lewa część rysunku prezentuje przekroje dla przypadku $v_2 = 0$, znane już z rysunku 9, a prawa odpowiednie przekroje dla przypadku $v_2 = 1$. Widać, że odpowiadające sobie przekroje czynne dla $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$ są jakościowo niemal identyczne, chociaż jak można zobaczyć w tabeli IV, położenia i szerokości odpowiednich rezonansów są nieco różne. Podobne relacje pomiędzy przekrojami czynnymi dla $v_2 = 0$ oraz $v_2 = 1$, ale tym razem dla symetrii e , możemy zobaczyć na rys. 12. Sposób prezentacji jest nieco inny, gdyż wykresy dla obu przypadków v_2 zostały na siebie nałożone, co pozwala lepiej zauważyć różnice między nimi. Kolory niebieski i granatowy i oznaczają przekroje czynne dla układu z $v_2 = 0$, jak na rys. 10, natomiast cyjan i czarny dla $v_2 = 1$. Można zauważyć, że dla wszystkich przypadków, rezonanse w stanie $v_2 = 1$ są przesunięte w stronę niższych energii. Jest to spowodowane głównie przez wykorzystanie nieco innych powierzchni energii oddziaływania w obliczeniach dla różnych przypadków v_2 . Powierzchnie 4D powstają z pełnowymiarowej przez uśrednienie po różnych funkcjach oscylacyjnych dla CO, gdyż te zależą od wartości v_2 . Powierzchnia dla $v_2 = 1$ jest nieco głębsza, co powoduje, że np., energia oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego jest niższa dla przypadku $v_2 = 1$ niż dla $v_2 = 0$ [28]. Obniżenie energii rezonansów dla $v_2 = 1$, w stosunku do ich odpowiedników dla $v_2 = 0$, można wytłumaczyć jakościowo przez większą „objętość” studni potencjału, nad którą tworzą się rezonanse, a to powoduje obniżenie ich energii.

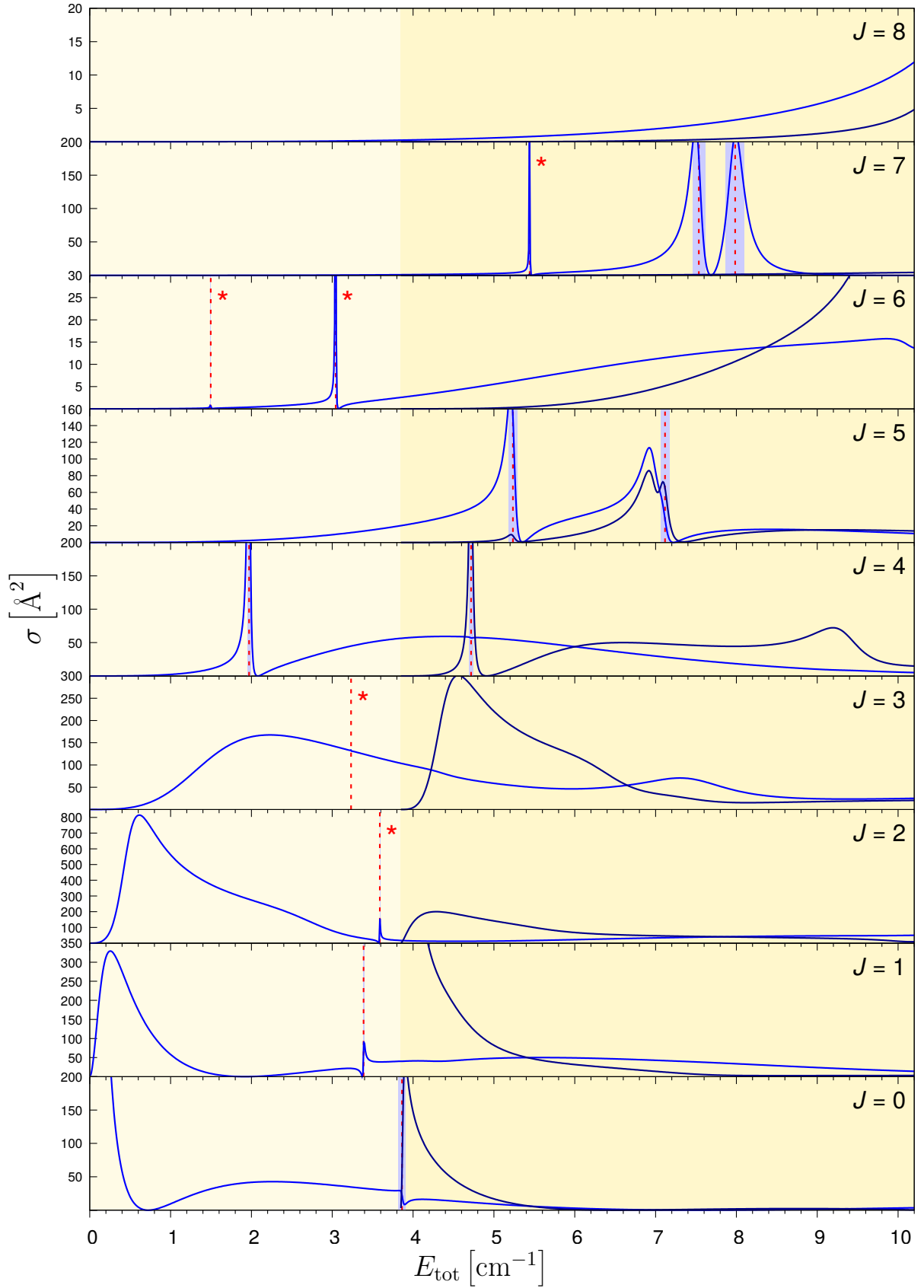
Szerokości rezonansów w obu przypadkach są zbliżone, choć dla większości przypadków z $v_2 = 1$ są nieco mniejsze. Nie jest to jednak reguła, np. dla $J = 2$ symbol * oznaczający wąski rezonans pojawia się tylko w przypadku $v_2 = 0$. Podobnie dla $J = 3$, linia cyjan ($v_2 = 1$) jest widoczna, podczas gdy linia niebieska ($v_2 = 0$) pozostaje niewidoczna na

rysunku o prezentowanej rozdzielczości. Szczegółowe porównanie szerokości można przeprowadzić na podstawie tabeli IV. W dalszej części pracy jeśli tylko jeden z rezonansów (dla $v_2 = 0$ lub $v_2 = 1$) spełnia kryterium szerokości, czyli jest węższy niż 10^{-2} cm^{-1} , to oba są klasyfikowane jako spełniające kryterium, pozwala to zachować spójność. Na rysunkach pozostawiamy gwiazdki tylko tam, gdzie kryterium szerokości jest rzeczywiście spełnione. Ciekawym przypadkiem jest zachowanie rezonansu dla $J = 5$ w okolicy $E_{\text{tot}} = 7 \text{ cm}^{-1}$. Jak wspomniano wcześniej przy omawianiu rysunku 10, w stanie $v_2 = 0$ struktura rezonansowa była wyraźniejsza w przekrojach dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 1$). W przypadku $v_2 = 1$ sytuacja ulega zmianie, znacznie silniejsza odpowiedź obserwowana jest w kanale ($j_1 = 0, j_2 = 0$), co sugeruje przesunięcie udziału rezonansu pomiędzy kanałami w zależności od stanu drgań CO.

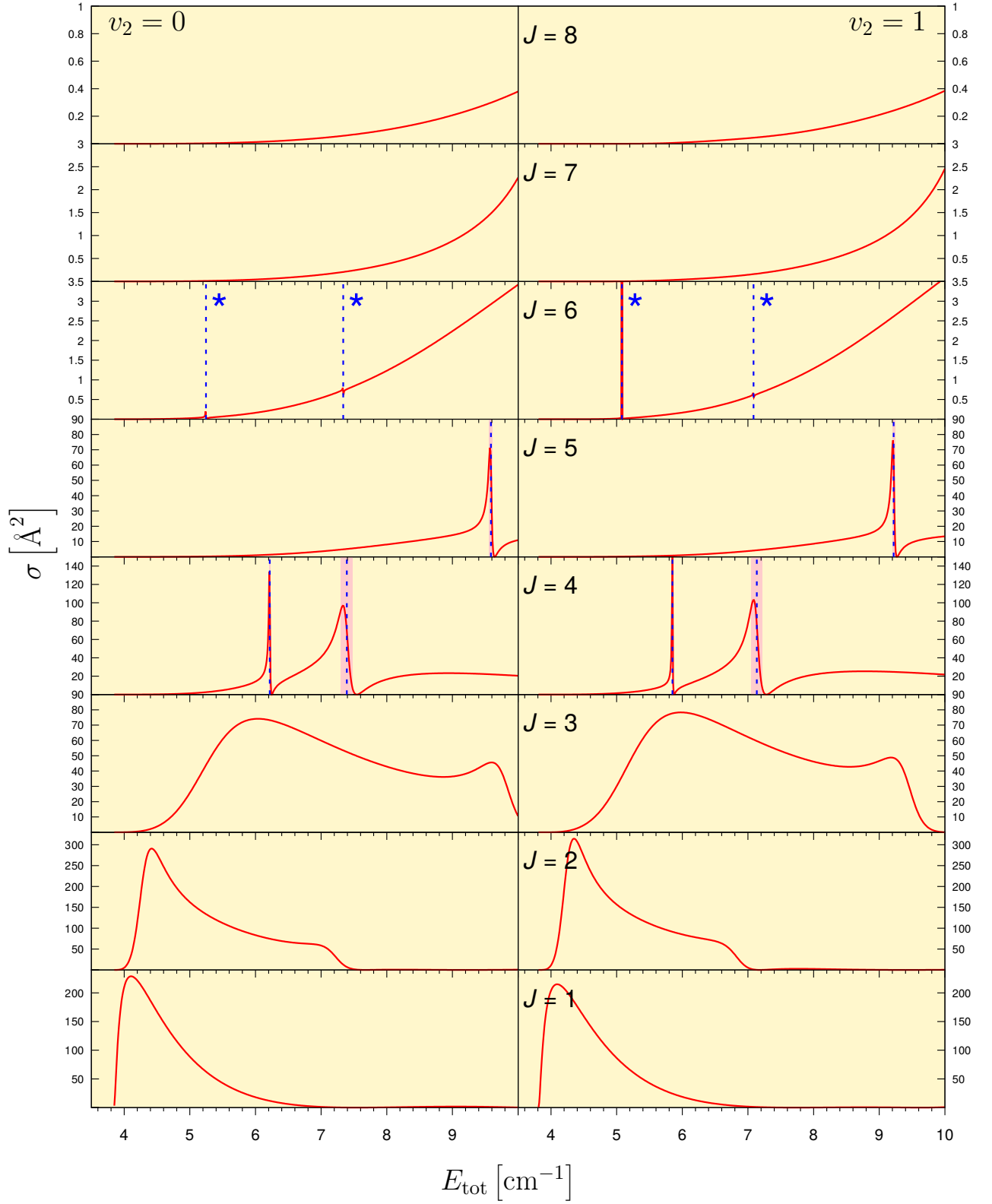
Pomimo drobnych różnic w przebiegu wykresów przekrojów czynnych dla $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$, ich podobieństwo jest tak duże, że upoważnia nas to do ograniczenia się w dalszej części pracy do prezentowania tylko wykresów dla $v_2 = 0$. Szczegółowe informacje o rezonansach dla obu wartości v_2 zostały podane w tabeli IV. Zestawiono w niej parametry wszystkich zidentyfikowanych rezonansów dla układu *para*H₂–CO. Łącznie odnaleziono 18 rezonansów, z czego 7 ma szerokość mniejszą niż 10^{-2} cm^{-1} . W blokach symetrii *f* zidentyfikowano 5 rezonansów, w tym 2 wąskie. Dla symetrii *e* występuje 13 rezonansów, z których 5 ma szerokość poniżej przyjętego progu. Najwęższe rezonanse występują przy $J^P = 3^e$ oraz $J = 6$, zarówno w symetrii *e*, jak i *f*. Spośród nich najwęższe osiągają szerokość rzędu 10^{-5} cm^{-1} . Dla potwierdzenia wyników przeprowadzono dodatkowe obliczenia metodą stabilizacji, które nie wykazały obecności żadnych pominiętych stanów. Pomimo stosunkowo rzadkiej siatki energetycznej (krok 0.01 cm^{-1}), wszystkie rezonanse dla *para*H₂–CO, w tym również najwęższe, zostały poprawnie scharakteryzowane.



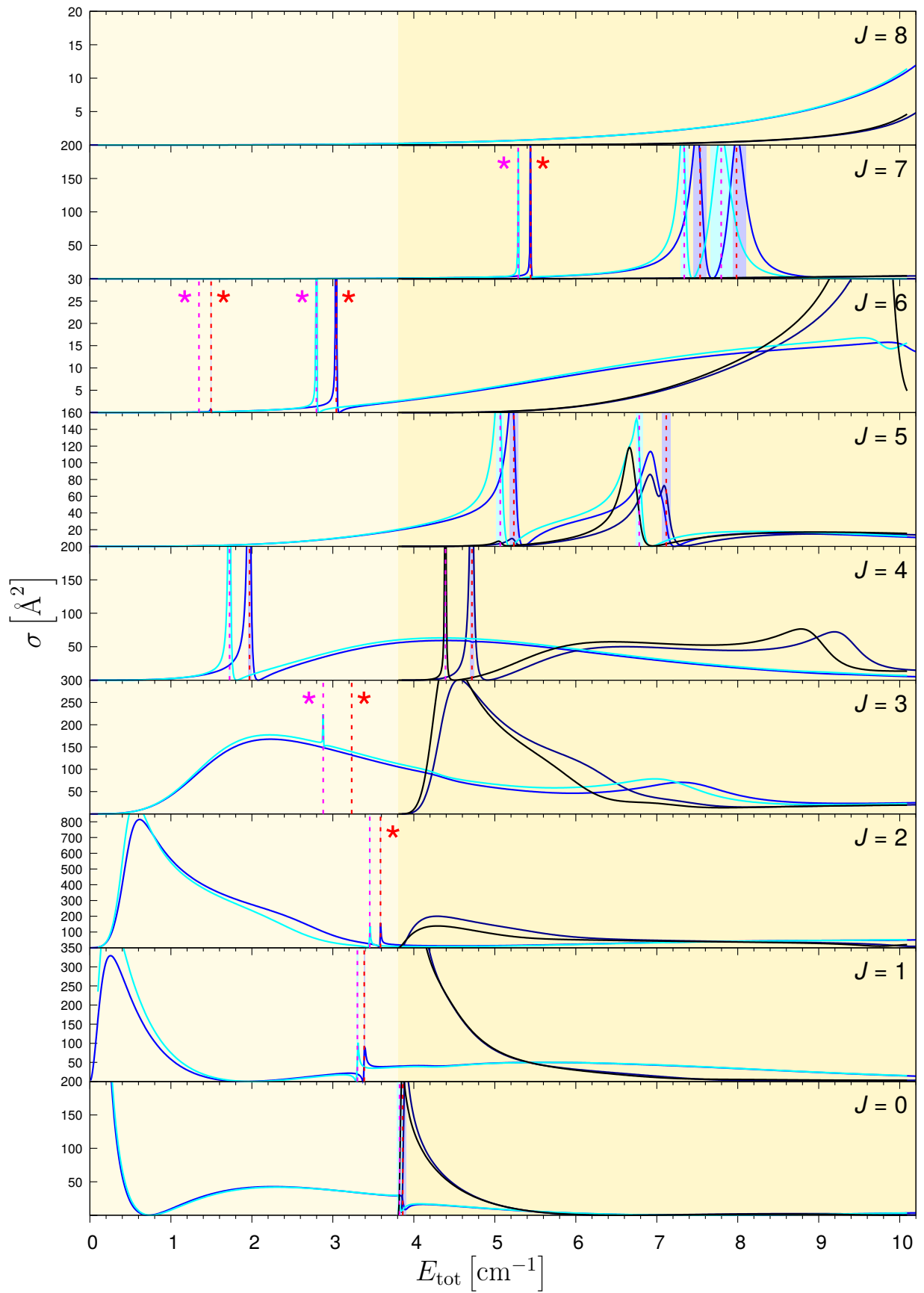
Rysunek 9: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne dla układu $paraH_2$ -CO ($v_2 = 0$) w blokach symetrii J^f , gdzie $J \in [1, 8]$. Czerwoną linią oznaczono zależność przekroju czynnego σ od energii dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są niebieską przerywaną linią. Zacieniowany czerwony obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”.



Rysunek 10: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne dla układu $paraH_2$ -CO ($v_2 = 0$) w blokach symetrii J^e , gdzie $J \in [0, 8]$. Niebieska linia pokazuje zależność σ od energii dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 0$), a granatowa dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są czerwoną przerywaną linią. Zacieniowany niebieski obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”.



Rysunek 11: Porównanie przekrojów czynnych na zderzenia elastyczne dla kompleksu *para*H₂-CO z CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$ (lewy panel) i $v_2 = 1$ (prawy panel), dla bloków symetrii J^f z $J \in [1, 8]$. Oznaczenia jak na rys. 9.



Rysunek 12: Porównanie przekrojów czynnych na zderzenia elastyczne dla kompleksu *para*H₂-CO z CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$ (kolory niebieski i granatowy) i $v_2 = 1$ (kolory cyjan i czarny), dla bloków symetrii J^e z $J \in [0, 8]$. Oznaczenia jak na rys. 10.

Tabela IV: Energie $E_{\text{res}}^{v_2}$ i szerokości Γ_{v_2} rezonansów znalezionych dla układu *para*H₂-CO z $v_2 = 0, 1$. Notacja $(-x)$ oznacza 10^{-x} , rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} , które potencjalnie pozwalają im mieć realny wpływ na widmo, oznaczono „*”. Liczba wszystkich rezonansów o parzystości spektroskopowej e (f) wynosi 13 (5), z czego 5 (2) to rezonanse oznaczone *. Energie i szerokości podano w cm^{-1} .

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 0^e$				
1	3.8629	3.8243	8.514(-02)	7.171(-02)
$J^P = 1^e$				
1	3.3872	3.3036	1.809(-02)	1.844(-02)
$J^P = 2^e$				
1*	3.5887	3.4557	8.467(-03)	1.067(-02)
$J^P = 3^e$				
1*	3.2330	2.8810	3.602(-05)	5.069(-04)
$J^P = 4^f$				
1	6.2169	5.8501	2.086(-02)	1.147(-02)
2	7.3910	7.1343	1.837(-01)	1.653(-01)
$J^P = 4^e$				
1	1.9709	1.7254	3.927(-02)	2.415(-02)
2	4.7176	4.3905	5.343(-02)	1.313(-02)
$J^P = 5^f$				
1	9.5869	9.2189	5.378(-02)	4.627(-02)
$J^P = 5^e$				
1	5.2349	5.0677	1.088(-01)	1.002(-01)
2	7.1170	6.7837	1.109(-01)	8.309(-02)
$J^P = 6^f$				
1*	5.2459	5.0802	1.498(-04)	8.127(-05)
2*	7.3365	7.0846	4.247(-05)	3.048(-05)
$J^P = 6^e$				
1*	1.4972	1.3466	2.123(-04)	1.080(-04)
2*	3.0424	2.7972	3.696(-03)	2.529(-03)
$J^P = 7^e$				
1*	5.4420	5.2886	6.725(-03)	5.185(-03)
2	7.5350	7.3394	1.563(-01)	9.569(-02)
3	7.9843	7.7957	2.344(-01)	2.681(-01)

IV.D. Rezonanse w układzie HD–CO

Kontynuujemy analizę rezonansów, przechodząc kolejnych układów, w których obliczenia obejmują wyłącznie kanały asymptotyczne z $j_1 = 0$. Poza omówionym wcześniej przypadkiem *para*H₂–CO, należą do tej grupy także *orto*D₂–CO (gdzie dozwolone są jedynie parzyste wartości j_1) oraz HD–CO.

W przypadku HD–CO, choć formalnie możliwe są również nieparzyste wartości j_1 , to kanały z $j_1 = 1$ pozostają zamknięte ze względu na dużą stałą rotacji HD (44.662 cm⁻¹) oraz niski zakres rozważanych energii zderzeń. Oznacza to, że w analizie przekrojów czynnych występuje wyłącznie wkład z $j_1 = 0$. Struktura kanałów oraz reguły dozwolonych parzystości dla danego J są identyczne jak w przypadku *para*H₂–CO. W odróżnieniu od tamtego układu, w przypadku HD–CO rozszerzono jednak zakres całkowitego momentu pędu do $J \in [0, 9]$, a zakres energii zderzeń do 12 cm⁻¹.

Decyzja ta była podyktowana wcześniejszą analizą stanów związanych oraz przebiegów przekrojów czynnych. Zakres J zwiększano stopniowo, aż do momentu, w którym w rozważanym przedziale energii przestały pojawiać się struktury wskazujące na obecność rezonansów. W celu zachowania spójności z poprzednimi rysunkami, prezentujemy ten sam przedział energii. Niemniej jednak w tabeli V zostały ujęte wszystkie scharakteryzowane stany.

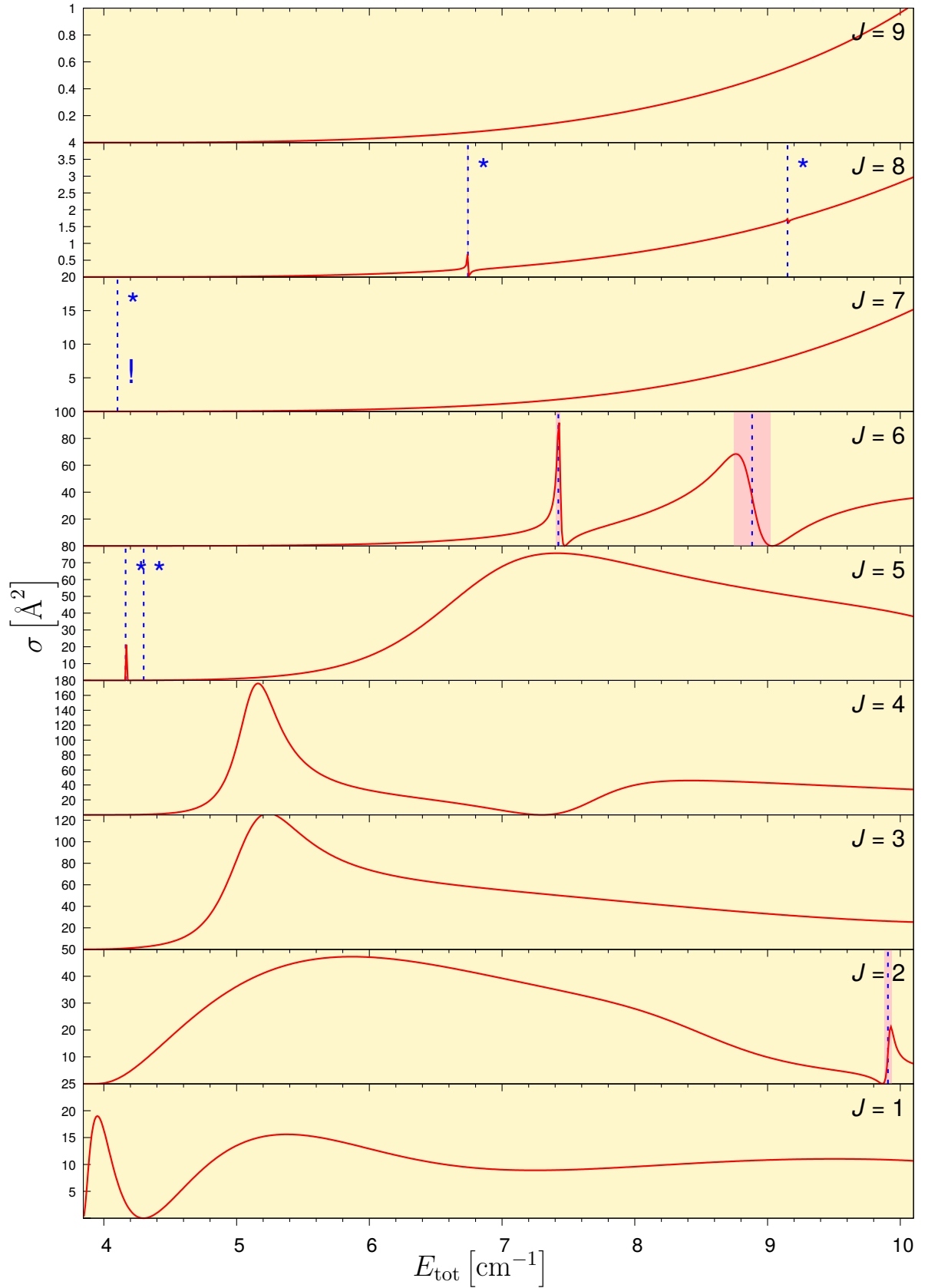
Na rysunku 13 przedstawiono wyniki dla symetrii f . W porównaniu do *para*H₂–CO obserwuje się tu większą liczbę rezonansów. Scharakteryzowano ich łącznie 11 (8 o energiach poniżej 10 cm⁻¹), z czego 5 ma szerokości poniżej progu 10⁻² cm⁻¹. Dla porównania: w przypadku *para*H₂–CO w symetrii f zidentyfikowano 5 rezonansów, z czego tylko 2 wąskie.

Pierwszy rezonans pojawia się dla $J = 2$, choć nie należy on do wąskich. Pierwsze dwa stany o szerokości poniżej progu pojawiają się dopiero przy $J = 5$. Dla $J = 7$ pojawia się po raz pierwszy w tej analizie oznaczenie symbolem „!” (wykrzyknik) na wykresie, co wskazuje na stan, który zostałby pominięty przy standardowej siatce energetycznej, a został zidentyfikowany dopiero przy użyciu metody stabilizacji. Ostatnie dwa rezonanse w tej symetrii obserwujemy dla $J = 8$, oba należą do grupy wąskich.

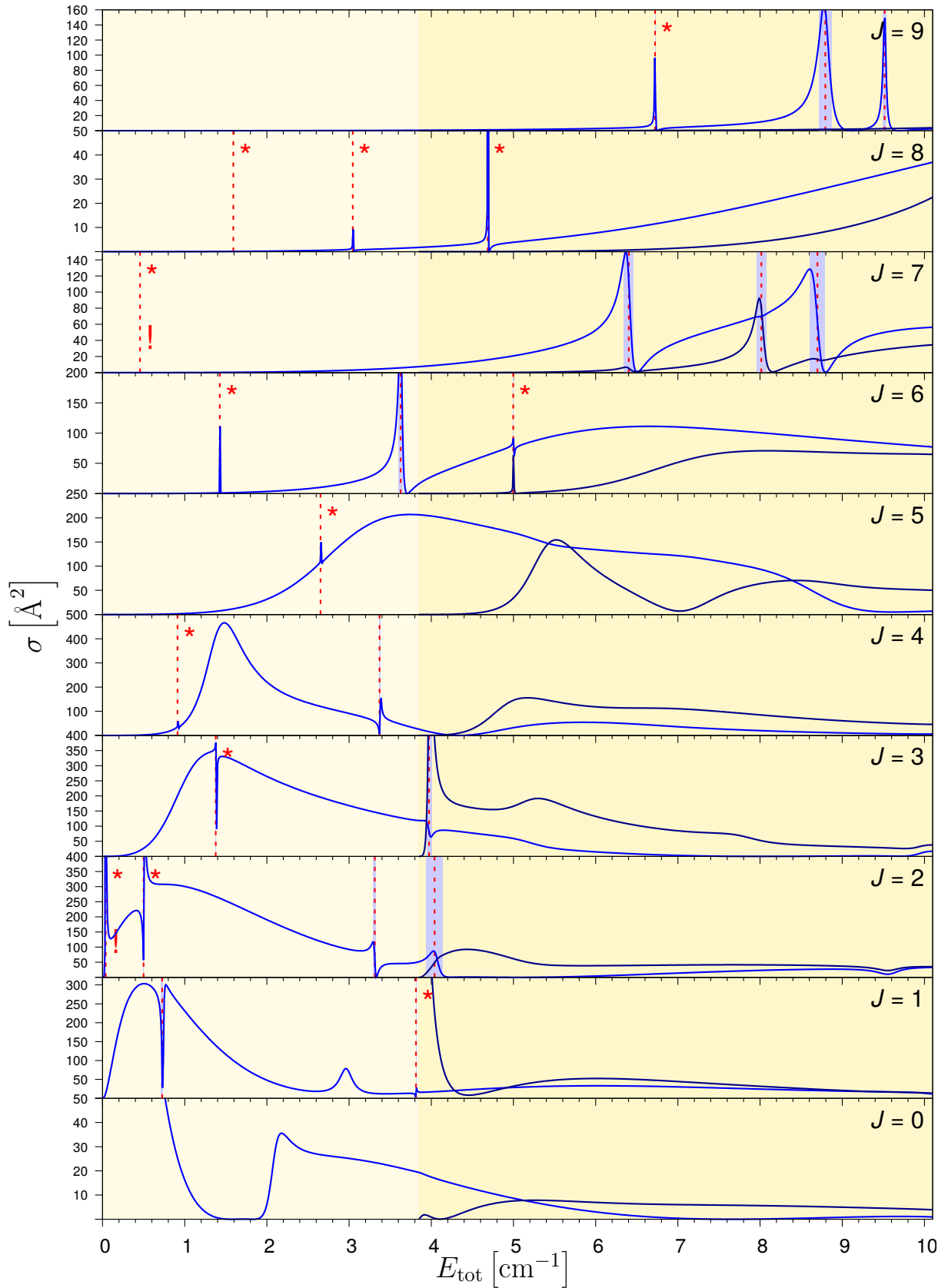
W symetrii e (rysunek 14) zidentyfikowano 24 rezonanse w stanie $v_2 = 0$, z czego 13 ma szerokości poniżej 10⁻² cm⁻¹. W dwóch przypadkach konieczne było użycie metody stabilizacji w celu ich znalezienia. Dla każdego $J > 0$ zidentyfikowano przynajmniej jeden rezonans oznaczony symbolem *. Najwięcej takich stanów, aż trzy, przypada na $J = 8$. Najwyższy

rezonans występuje dla $J = 7$ i ma $E_{\text{res}} = 0.4566 \text{ cm}^{-1}$ oraz $\Gamma = 2.069 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$. Na rysunku oznaczono go symbolem !, czyli nie był zauważony w obliczeniach dla standardowej siatce energii, a został odnaleziony dopiero przy wykorzystaniu metody stabilizacji. Jego odpowiednik dla $v_2 = 1$ jest jeszcze węższy i aby go scharakteryzować należało bardzo uważnie wybrać punkty startowe przy inicjalizacji algorytmu, co okazało się możliwe dopiero po wykonaniu dokładnych obliczeń programem BOUND. Ostatecznie jego szerokość wyznaczono równą $\Gamma = 3.720 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$.

Innym przykładem stanu wymagającego szczególnej uwagi jest rezonans oznaczony ! dla $J = 2$. Stan ten nie należy do bardzo wąskich, ale został początkowo przeoczony, ponieważ skan energii w pierwszym podejściu rozpoczynał się od 0.10 cm^{-1} , a pozycja rezonansu to $E_{\text{res}} = 0.0388 \text{ cm}^{-1}$. Dla $v_2 = 1$ sytuacja jest jeszcze bardziej wymagająca, stan ten pojawia się przy 0.0073 cm^{-1} , czyli poniżej dolnego zakresu nawet przy rozszerzonej siatce (0.01 cm^{-1}). W tabeli V zestawiono parametry wszystkich zidentyfikowanych rezonansów dla układu HD-CO.



Rysunek 13: Przekroje czynne na zderzenia elastyczne HD-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^f , gdzie $J \in [1, 9]$. Czerwona linia oznacza przekrój czynny ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są niebieską przerywaną linią. Zaciemniany czerwony obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.



Rysunek 14: Przekroje czynne na zderzenia elastyczne HD–CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^e , gdzie $J \in [0, 9]$. Niebieska linia oznacza przekrój czynny ($j_1 = 0$, $j_2 = 0$), a granatowa ($j_1 = 0$, $j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są czerwoną przerywaną linią. Zaciemniony niebieski obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.

Tabela V: Energie $E_{\text{res}}^{v_2}$ i szerokości Γ_{v_2} rezonansów znalezionych dla układu HD-CO z $v_2 = 0, 1$. Notacja $(-x)$ oznacza 10^{-x} , rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} , które potencjalnie pozwalają im mieć realny wpływ na widmo, oznaczono „*”. Wykrzyknik przy wartości energii oznacza, że dany stan został znaleziony dzięki metodzie stabilizacji. Liczba wszystkich rezonansów o parzystości spektroskopowej e (f) wynosi 24 (11), z czego 14 (5) to rezonanse oznaczone *. Energie i szerokości podano w cm^{-1} .

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1	$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 1^e$					$J^P = 6^f$				
1	0.7254	0.5098	2.103(-02)	1.576(-02)	1	7.4243	7.0564	2.874(-02)	1.535(-02)
2*	3.8140	3.7334	2.498(-03)	8.797(-03)	2	8.8835	8.6165	2.767(-01)	2.373(-01)
$J^P = 2^f$					$J^P = 6^e$				
1	9.9069	9.7387	5.233(-02)	5.462(-02)	1*	1.4266	1.2425	2.174(-04)	9.375(-05)
$J^P = 2^e$					2	3.6275	3.3728	5.093(-02)	3.548(-02)
1*	0.0388!	0.0073!	2.787(-03)	4.828(-05)	3*	4.9966	4.6471	4.338(-03)	8.523(-04)
2*	0.4997	0.2196	7.479(-03)	4.144(-03)	$J^P = 7^f$				
3	3.3121	3.1141	3.740(-02)	4.346(-02)	1*	4.1026!	3.8356!	^a	^a
4	4.0402	3.9532	1.968(-01)	1.581(-01)	2	11.2321	10.8571	9.321(-02)	7.768(-02)
$J^P = 3^f$					$J^P = 7^e$				
1	10.7582	10.5894	3.999(-02)	2.505(-02)	1*	0.4566	0.1959	2.069(-09)	3.720(-12)
$J^P = 3^e$					2	6.4034	6.2195	1.206(-01)	1.080(-01)
1*	1.3773	1.0759	2.485(-03)	1.791(-03)	3	8.0161	7.6756	1.172(-01)	7.647(-02)
2	3.9740	3.8870	6.383(-02)	3.375(-02)	4	8.6985	8.4267	1.825(-01)	1.748(-01)
$J^P = 4^f$					$J^P = 8^f$				
1	11.7960	11.6508	9.364(-02)	7.929(-02)	1*	6.7431	6.5686	3.704(-04)	2.504(-04)
$J^P = 4^e$					2*	9.1509	8.8906	2.238(-05)	1.655(-05)
1*	0.9125	0.5503	2.866(-04)	4.284(-05)	$J^P = 8^e$				
2*	3.3704	3.0814	1.010(-02)	4.928(-03)	1*	1.5918	1.4185	6.402(-07)	2.259(-07)
$J^P = 5^f$					2*	3.0447	2.8853	5.338(-04)	3.520(-04)
1*	4.1640	3.9113!	2.303(-06)	4.656(-09)	3*	4.6863	4.4235	2.657(-03)	1.880(-03)
2*	4.2999	3.9322!	1.798(-06)	8.261(-11)	$J^P = 9^e$				
$J^P = 5^e$					1*	6.7232	6.5701	7.014(-03)	5.487(-03)
1*	2.6526	2.2953	2.004(-04)	4.144(-04)	2	8.7944	8.6480	1.568(-01)	1.388(-01)
					3	9.5154	9.2552	4.338(-02)	4.405(-02)

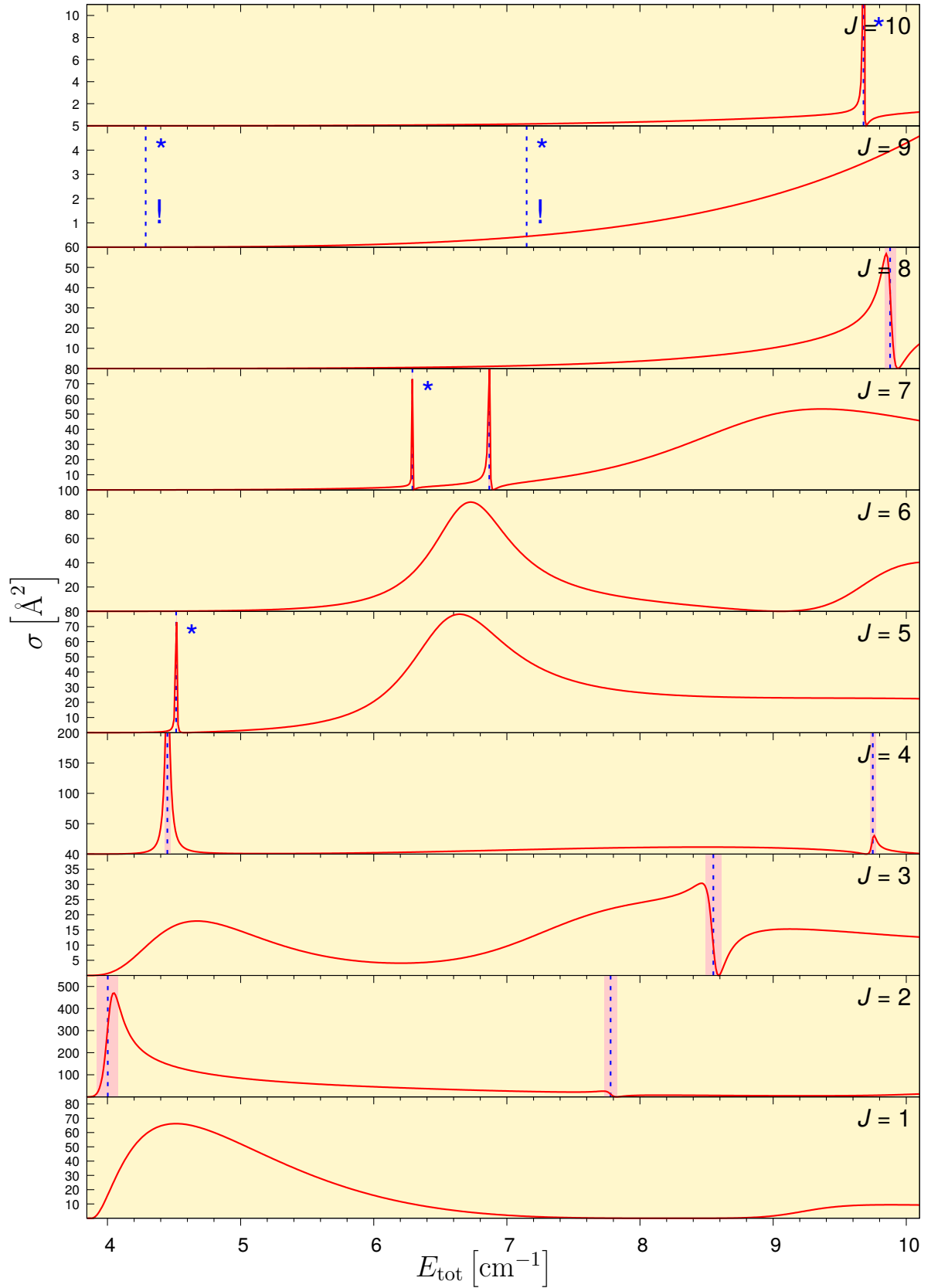
^a bardzo wąski rezonans, nie udało się wyznaczyć szerokości

IV.E. Rezonanse w układzie *orto*D₂–CO

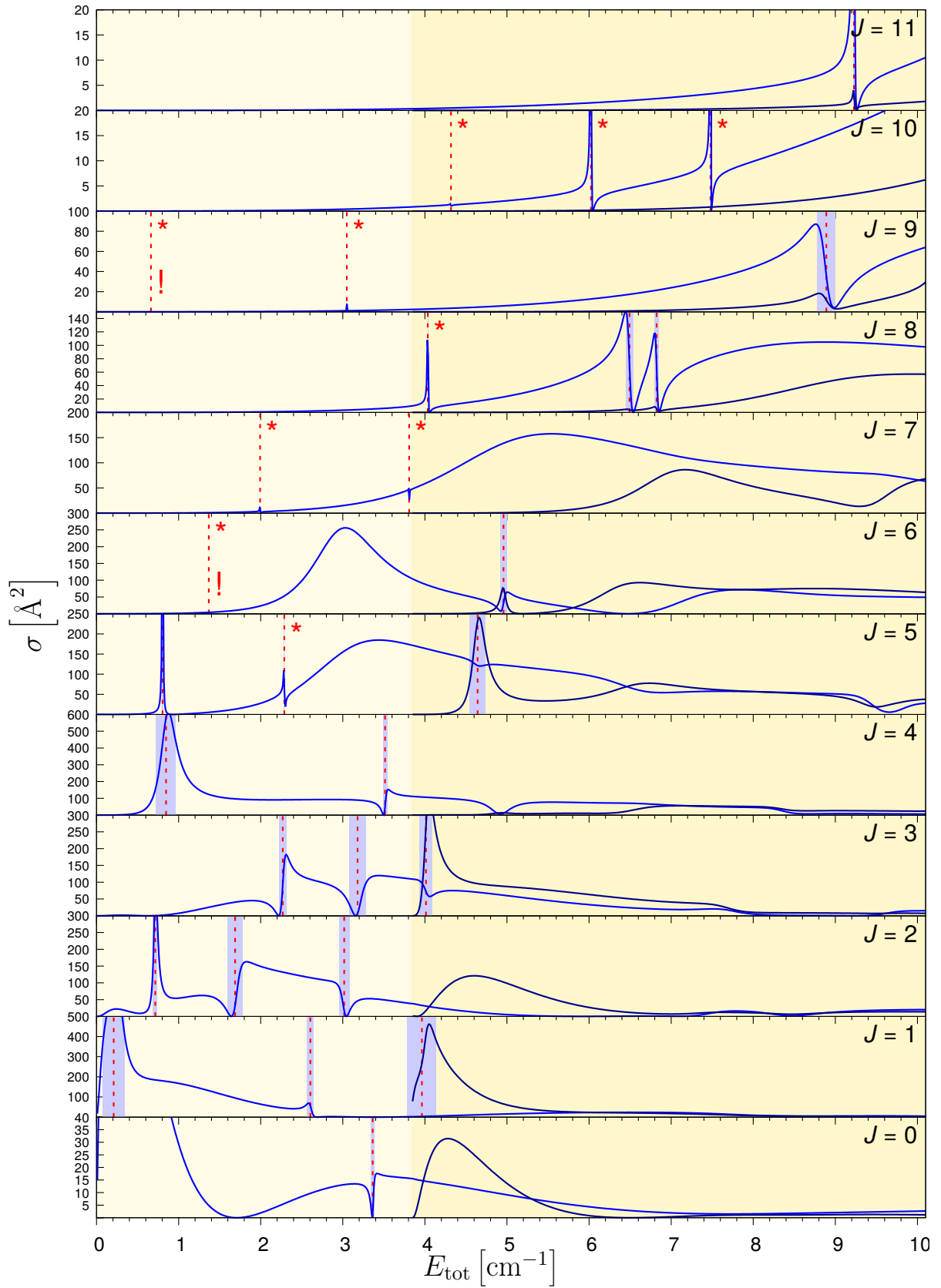
Ostatnim badanym kompleksem z wkładem ograniczonym do $j_1 = 0$ jest *orto*D₂–CO, gdzie, podobnie jak w przypadku *para*H₂–CO, dozwolone są jedynie parzyste wartości momentu pędu cząsteczki D₂. Stała rotacji dla tego izotopologu jest niższa i wynosi 29.9037 cm⁻¹. Zakres całkowitego momentu pędu rozszerzono do $J \in [0, 11]$, a zakres energii do 14 cm⁻¹.

Na rysunku 15 przedstawiono wykresy przekrojów czynnych dla stanów o parzystości spektroskopowej f . Zidentyfikowano 16 rezonansów (tabela VI), z czego 12 o energii poniżej 10 cm⁻¹ zaprezentowano na rysunku. Pięć rezonansów ma szerokość poniżej przyjętego progu 10⁻² cm⁻¹, w tym 2 zostały znalezione jedynie dzięki metodzie stabilizacji. Dla tej symetrii stanów nie pojawiły się żadne nowe aspekty zależności $\sigma(E_{\text{tot}})$ w porównaniu z omawianymi wcześniej przypadkami. Najwyższy rezonans występuje dla $J = 9$ i ma energię $E_{\text{res}} = 4.2867$ cm⁻¹ oraz szerokość $\Gamma = 3.247 \cdot 10^{-12}$ cm⁻¹. Odpowiednik tego rezonansu dla $v_2 = 1$, który ma energię 4.0998 cm⁻¹, jest jeszcze węższy, ale nie udało się dobrać parametrów procedury dopasowującej, które pozwoliłyby go scharakteryzować. Jego położenie znaleziono z wykorzystaniem metody stabilizacji. Ostatni rezonans dla tej omawianej symetrii pojawia się dla $J = 10$.

Przechodząc do symetrii e (rysunek 16), obserwujemy 33 rezonansów (z tego 29 z energiami poniżej 10 cm⁻¹), czyli zgodnie z obserwowanym wcześniej dla *para*H₂–CO i HD–CO trendem więcej, niż dla bloku symetrii f . Znalezienie dwóch stanów wymagało użycia metody stabilizacji. Również w tym przypadku nie pojawiają się jakościowo nowe cechy. Rezonanse, które mogą mieć znaczenie w interpretacji widm oscylacyjno-rotacyjnych, oznaczone *, pojawiają się począwszy od $J = 5$ i występują w każdym panelu aż do $J = 10$. Podobnie jak dla parzystości f , najwyższy stan pojawia się dla $J = 9$ i jest scharakteryzowany przez $E_{\text{res}} = 0.6626$ cm⁻¹, $\Gamma_0 = 1.474 \cdot 10^{-10}$ cm⁻¹. Jego odpowiednik dla $v_2 = 1$ o energii $E_{\text{res}} = 0.4857$ cm⁻¹, został pomyślnie wyznaczony pomimo bardzo małej szerokości wynoszącej $\Gamma_1 = 5.329 \cdot 10^{-12}$ cm⁻¹.



Rysunek 15: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *ortho*D₂-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^f , gdzie $J \in [1, 10]$. Czerwona linia oznacza zależność σ od energii E_{tot} dla kanału ($j_1 = 0, j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są niebieską przerywaną linią. Zacieniowany czerwony obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.



Rysunek 16: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *ortho*D₂-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^e , gdzie $J \in [0, 11]$. Niebieska linia oznacza zależność σ od energii E_{tot} dla kanału $(j_1 = 0, j_2 = 0)$, a granatowa dla kanału $(j_1 = 0, j_2 = 1)$. Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone czerwoną przerywaną linią. Zacieniowany niebieski obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.

Tabela VI: Energie $E_{\text{res}}^{v_2}$ i szerokości Γ_{v_2} rezonansów znalezionych dla układu *orto*D₂–CO z $v_2 = 0, 1$. Notacja $(-x)$ oznacza 10^{-x} , rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} , które potencjalnie pozwalają im mieć realny wpływ na widmo, oznaczono „*”. Symbol „!” wskazuje poziomy otrzymane metodą stabilizacji. Liczba wszystkich rezonansów o parzystości spektroskopowej e (f) wynosi 33 (16), z czego 12 (7) to rezonanse oznaczone *. Energie i szerokości podano w cm^{-1} .

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 0^e$				
1	3.3643	3.2348	3.800(-02)	6.138(-02)
$J^P = 1^e$				
1	0.2090	0.0252	2.660(-01)	1.501(-02)
2	2.6051	2.4520	8.251(-02)	9.950(-02)
3*	3.9633	4.0128	3.499(-01)	9.040(-03)
$J^P = 2^f$				
1	4.0019	3.9229	1.609(-01)	5.252(-02)
2	7.7794	7.5715	9.563(-02)	9.546(-02)
$J^P = 2^e$				
1	0.7153	0.3827	5.484(-02)	2.968(-02)
2	1.6884	1.5215	1.801(-01)	1.601(-01)
3	3.0174	2.8576	1.248(-01)	1.570(-01)
4	11.5347	11.4300	^a	^a
$J^P = 3^f$				
1	8.5510	8.3408	1.163(-01)	1.202(-01)
$J^P = 3^e$				
1	2.2684	2.0356	8.896(-02)	9.066(-02)
2	3.1801	3.0187	1.982(-01)	1.495(-01)
3	4.0135	3.8867	1.558(-01)	8.678(-02)
$J^P = 4^f$				
1	4.4497	4.2720	4.386(-02)	1.603(-02)
2	9.7487	9.5200	4.317(-02)	2.078(-02)
3	12.3170	11.8085	7.647(-02)	2.359(-02)
$J^P = 4^e$				
1	0.8470	0.7976	2.399(-01)	1.912(-01)
2	3.5150	3.3774	5.222(-02)	6.180(-02)
$J^P = 5^f$				
1*	4.5158	4.3134	4.459(-03)	9.264(-04)
2	11.1766	10.9686	1.578(-01)	1.438(-01)
$J^P = 5^e$				
1*	0.8044	0.6615	1.153(-02)	4.053(-03)
2*	2.2878	1.9565	4.017(-03)	1.693(-03)
3	4.6428	4.5368	1.926(-01)	1.489(-01)

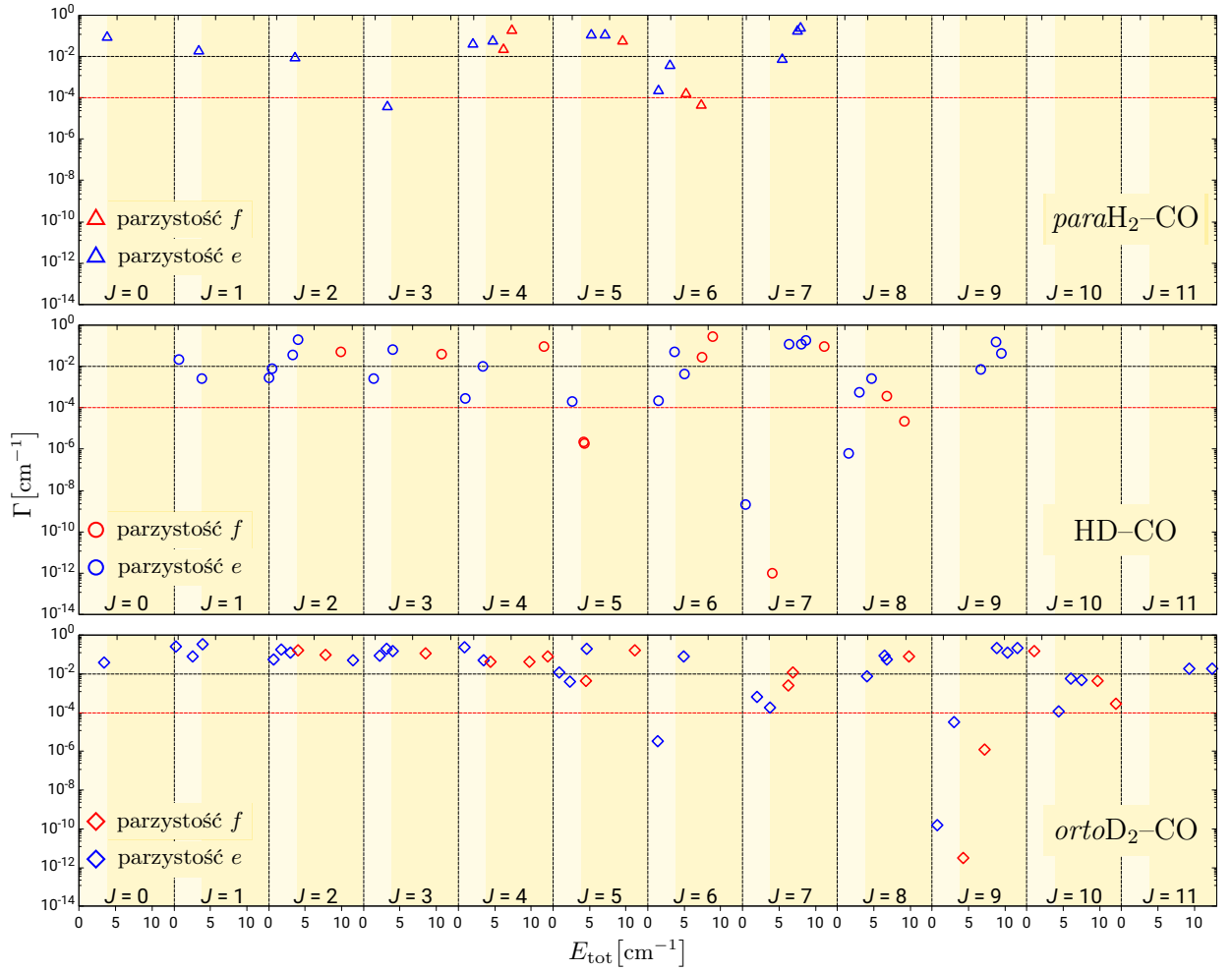
$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 6^e$				
1*	1.3672!	1.0058!	3.310(-06)	1.499(-06)
2	4.9581	4.7215	8.199(-02)	4.299(-02)
$J^P = 7^f$				
1*	6.2906	5.9283	2.582(-03)	7.541(-04)
2*	6.8678	6.6012	1.195(-02)	7.665(-03)
$J^P = 7^e$				
1*	1.9929	1.7289	6.361(-04)	2.326(-04)
2*	3.8081	3.4489	1.806(-04)	1.235(-05)
$J^P = 8^f$				
1	9.8786	9.5105	8.184(-02)	5.273(-02)
$J^P = 8^e$				
1*	4.0354	3.8482	7.339(-03)	5.286(-03)
2	6.4928	6.2177	9.062(-02)	6.580(-02)
3	6.8229	6.4812	5.584(-02)	4.852(-02)
$J^P = 9^f$				
1*	4.2867!	4.0998!	3.247(-12)	^b
2*	7.1482!	6.8776!	1.178(-06)	6.647(-07)
3	14.0246	13.6447	1.486(-01)	1.285(-01)
$J^P = 9^e$				
1*	0.6626!	0.4857!	1.474(-10)	5.329(-12)
2*	3.0489	2.7767	3.366(-05)	1.532(-05)
3	8.8902	8.6876	2.164(-01)	1.951(-01)
4	10.3134	9.9796	1.252(-01)	9.038(-02)
5	11.7240	11.4600	2.157(-01)	2.000(-01)
$J^P = 10^f$				
1*	9.6788	9.5043	4.505(-03)	3.607(-03)
2*	12.2361	11.9727	2.755(-04)	2.212(-04)
$J^P = 10^e$				
1*	4.3180	4.1604	1.108(-04)	7.255(-05)
2*	6.0234	5.8559	5.689(-03)	4.522(-03)
3*	7.4796	7.2059	4.666(-03)	3.568(-03)
$J^P = 11^e$				
1	9.2269	9.0873	1.932(-02)	1.623(-02)
2	12.3902	12.1181	1.899(-02)	1.598(-02)

^a szeroki rezonans na otwarciu prog, nie udało się wyznaczyć szerokości

^b bardzo wąski rezonans, nie udało się wyznaczyć szerokości

IV.F. Rezonanse w układach z $j_1 = 0$ – podsumowanie

Po analizie szczegółowych wyników dla układów $paraH_2$ -CO, HD-CO i $ortoD_2$ -CO, dla których rozpraszaniu ulega cząsteczka w stanie $j_1 = 0$, możliwe jest wskazanie pewnych regularności dotyczących rozmieszczenia oraz charakteru zidentyfikowanych rezonansów. Poniżej zestawiono rezonanse pogrupowane ze względu na wartość J , dla której występują, oraz na ich symetrię spektroskopową P . Informacje te przedstawiono zbiorczo na rysunku 17, na którym położenie każdego punktu reprezentującego rezonans zależy od jego energii i szerokości.



Rysunek 17: Szerokości rezonansów Γ (w skali logarytmicznej) w funkcji energii całkowitej E_{tot} dla układów $paraH_2$ -CO, HD-CO oraz $ortoD_2$ -CO, z cząsteczką CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$. Każdy punkt odpowiada jednemu scharakteryzowanemu rezonansowi. Kolory punktów określają ich parzystość spektroskopową P : czerwony oznacza f , a niebieski e . Pionowe linie w każdym panelu oddzielają grupy rezonansów z różnymi wartościami całkowitego momentu pędu J i wyznaczają odcinki na osi poziomej, w ramach których określić możemy energie odpowiadające każdemu punktowi. Czarna (czerwona) linia w każdym panelu wyznacza próg Γ wynoszący 10^{-2} (10^{-4}) cm^{-1} .

Analiza rysunku 17 potwierdza trzy efekty, o których wstępnie wspomiano podczas dyskusji kolejnych układów.

- Wzrost ogólnej liczby rezonansów podczas przechodzenia do kolejnych układów w sekwencji *para*H₂–CO, HD–CO i *orto*D₂–CO. Jest to spowodowane głównie przez malejące wartości stałych rotacji w tej sekwencji, co z kolei spowodowane jest przede wszystkim przez malejące masy zredukowane tych cząsteczek.
- Większa liczba rezonansów o symetrii *e* niż o symetrii *f*. Dla *para*H₂–CO zidentyfikowano 13 rezonansów typu *e* i 5 typu *f*, dla HD–CO odpowiednio 24 i 11, a dla *orto*D₂–CO odpowiednio 33 i 16 rezonansów.
- Wzrost liczby rezonansów wraz ze wzrostem wartości *J*. Najwięcej rezonansów o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ obserwuje się dla $J = 6$ w przypadku *para*H₂–CO, $J = 8$ dla HD–CO oraz $J = 10$ dla *orto*D₂–CO.

Podczas analizy rezonansów dla układów *para*H₂–CO, HD–CO i *orto*D₂–CO dużo uwagi poświęciłem analizie najwęższych rezonansów, gdyż znalezienie ich pozycji, a potem szerokości, było często sporym wyzwaniem i wymagało indywidualnego traktowania. Przy okazji zauważyłem pewne regularności w ich pojawianiu się. Aby je usystematyzować, przygotowałem tabelę VII, w której zebrałem informacje o pięciu najwęższych rezonansach dla każdego z trzech układów. Dla *para*H₂–CO mamy dwa wąskie stany z bloku o symetrii 6^f i dwa z bloku 6^e , przy czym rezonans o energii 7.3365 cm^{-1} z bloku 6^f wydaje się mieć swój odpowiednik o energii 3.0424 cm^{-1} z bloku 6^e , a energii 5.2459 cm^{-1} z 6^f odpowiada 1.49729 cm^{-1} z bloku 6^e . Kryterium doboru w pary jest podobna różnica energii, która wynosi około $3\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$. Dla HD–CO parę możemy stworzyć z dwóch najwęższych stanów o energii 4.1026 cm^{-1} z bloku 7^f i 0.4566 cm^{-1} z 7^e . Różnica energii to znowu ok. 4 cm^{-1} . Z kolei dla *orto*D₂–CO można zauważyć dwie pary energii: 4.2867 cm^{-1} (9^f) i 0.6626 cm^{-1} (9^e), oraz 7.1482 cm^{-1} (9^f) i 3.0489 cm^{-1} (9^e). Również tym razem różnice energii w parach są podobne do obserwowanych dla wcześniejszych par.

Aby sprawdzić, czy jest to jedynie przypadkowa koincydencja, czy też powstawanie rezonansów z danej pary wynika może z jakichś systematycznych przyczyn, zbadałem funkcje falowe dla każdego przypadku. W tym celu sprawdziłem jakie są wkłady poszczególnych funkcji bazowych I_Λ [50] do funkcji falowej (równanie (29)), obliczając wartość wyrażenia

$$\lambda(\Lambda) = \frac{\sum_i f_\Lambda^2(R_i)}{\sum_i \sum_{\Lambda'} f_{\Lambda'}^2(R_i)}, \quad (54)$$

gdzie sumowanie po *i* przebiega po punktach użytych do propagacji funkcji falowej. Okazało się, że dla każdego z badanych stanów dominujący był jeden wkład kątowy. Dla rozważanych

układów, para (j_2, l) wystarczy do scharakteryzowania funkcji falowej, ponieważ zawsze mamy $j_1 = 0$, co dalej wiąże się z $j_{12} = j_2$. W tabeli VII znajduje się informacja, która funkcja kąтова dominuje oraz jaka jest odpowiednia wartość $\lambda(\Lambda)$. Widzimy, że w każdym przypadku $\lambda(\Lambda) > 0.8$.

W tabeli VII literą *a* oznaczone zostały rezonanse, w których dominujący wkład pochodzi od kanału z $j_2 = 2$, czyli zamkniętego dla rozważanych energii zderzeń, co wskazuje na to, że ten stan to rezonans Feshbacha. Pary oznaczone tym symbolem występują w każdym układzie. Literą *b* oznaczono rezonanse z dominującym wkładem od funkcji, która opisuje kanał otwarty. Dodatkowo obserwujemy dla tych stanów największą dopuszczalną wartość $l = J$, co wskazuje na to, że są to rezonanse kształtu (shape). Takie pary rezonansów zaobserwowano w układach *para*H₂-CO i *orto*D₂-CO.

Trudno powiedzieć, czy opisane tutaj regularności mają jakieś głębsze (w tym praktyczne) znaczenie, ale zdecydowałem się umieścić informację na ten temat w celu ewentualnego późniejszego zbadania tego wątku.

Tabela VII: Lista pięciu najwyższych rezonansów w układach z $j_1 = 0$, wraz z ich energiami i szerokościami, oraz z informacją o kątowej funkcji bazy, która ma największy udział w funkcji falowej danego stanu. Dla każdego układu stany podane są w kolejności rosnących wartości Γ . Funkcja kąтова zdefiniowana jest przez liczby (j_2, l) , a jej udział w funkcji falowej przez wartość parametru $\lambda(\Lambda)$. Energie i szerokości rezonansów podane są w cm^{-1} .

układ	J^P	E_{res}	Γ	(j_2, l)	$\lambda(\Lambda)$
<i>para</i> H ₂ -CO	3 ^e	3.2330	3.602(-05)	(3, 0)	0.81
	6 ^f	7.3365	4.247(-05)	(2, 5) ^a	0.97
	6 ^f	5.2459	1.493(-04)	(1, 6) ^b	0.97
	6 ^e	1.4972	2.123(-04)	(0, 6) ^b	0.85
	6 ^e	3.0424	3.696(-03)	(2, 4) ^a	0.84
HD-CO	7 ^f	4.1026	<i>c</i>	(2, 6) ^a	0.97
	7 ^e	0.4566	2.069(-09)	(2, 5) ^a	0.89
	8 ^e	1.5918	6.402(-07)	(1, 7)	0.89
	5 ^f	4.2999	1.798(-06)	(3, 3)	0.90
	5 ^f	4.1640	2.303(-06)	(2, 6)	0.85
<i>orto</i> D ₂ -CO	9 ^f	4.2867	3.247(-12)	(1, 9) ^b	0.97
	9 ^e	0.6626	1.474(-10)	(0, 9) ^b	0.84
	9 ^f	7.1482	1.178(-06)	(2, 8) ^a	0.96
	6 ^e	1.3672	3.311(-06)	(3, 3)	0.81
	9 ^e	3.0489	3.366(-05)	(2, 7) ^a	0.89

^adominujący wkład do funkcji kątowej pochodzi od $(2, J - 1)$ dla *f* i $(2, J - 2)$ dla *e*.

^bdominujący wkład do funkcji kątowej pochodzi od $(1, J)$ dla *f* i $(0, J)$ dla *e*.

^crezonans bardzo wąski, którego szerokości nie udało się wyznaczyć (prawdopodobnie $\Gamma < 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$).

IV.G. Rezonanse w układzie *orto*H₂–CO

Przechodzimy teraz do analizy układów, dla których $j_1 = 1$, czyli *orto*H₂–CO i *para*D₂–CO. W tym przypadku oś energii E_{tot}^r przedstawia wartość względną liczoną względem najniższego dopuszczalnego stanu energetycznego:

$$\text{obecnie: } E_{\text{tot}}^r = E_{\text{tot}} - 2B_1^{v_1}.$$

Z rozważań dotyczących symetrii kanałów (rozdział IV.B) wynika, że dla parzystości f kanał ($j_1 = 1, j_2 = 0$) jest otwarty już od 0 cm^{-1} , z wyjątkiem $J = 0$, gdzie jedynym dopuszczalnym jest kanał ($j_1 = 1, j_2 = 1$) otwierający się przy energii $2B_2^{v_2}$. Dla parzystości e kanały są otwarte od takich samych progów energetycznych i nie ma ograniczenia związanego z wartością J .

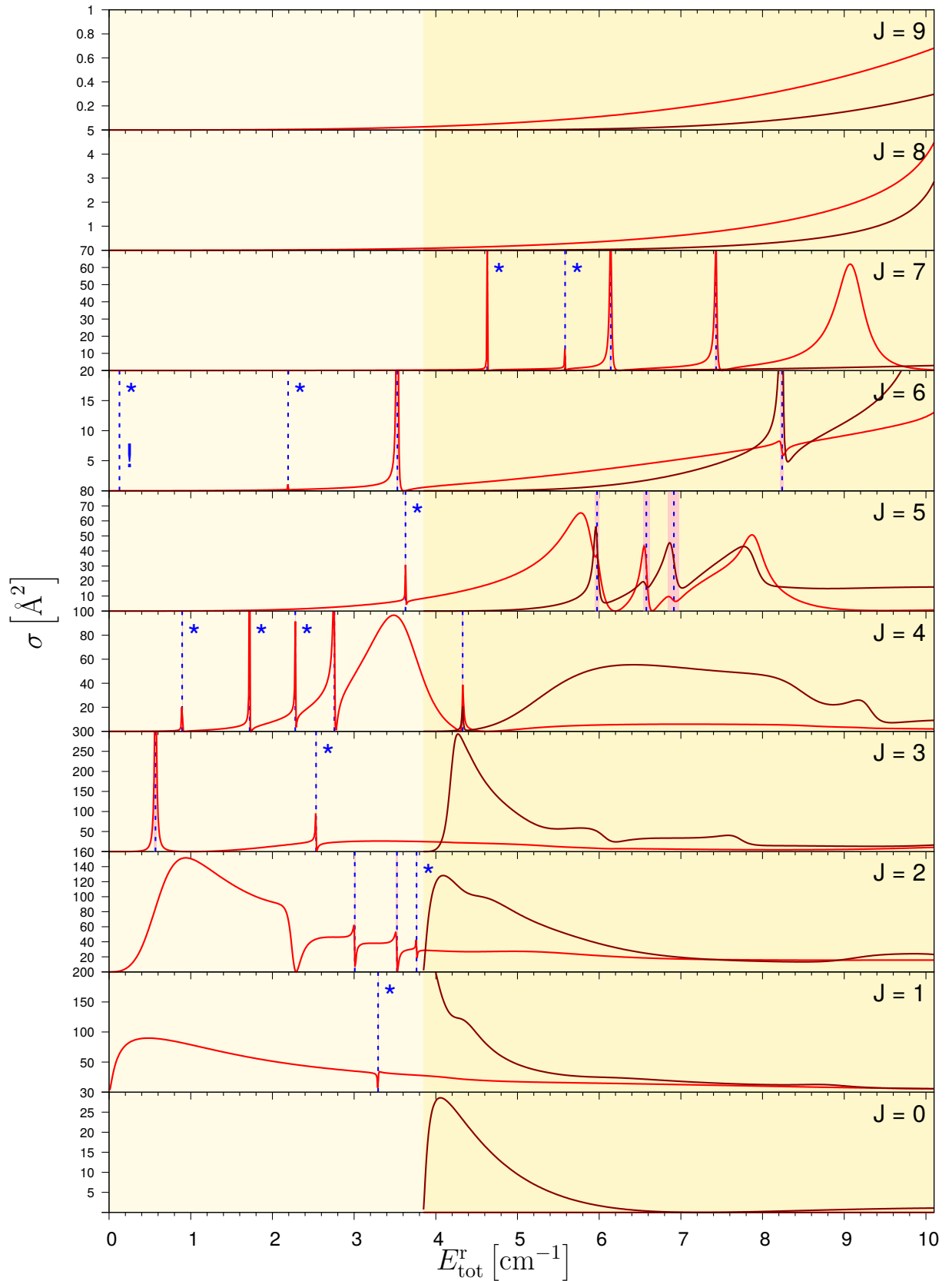
Rysunek 18 przedstawia przekroje czynne dla kompleksu *orto*H₂–CO w symetrii f . Obliczenia wykonano dla zakresu $J \in [0, 9]$, natomiast ostatnie rezonanse w tej symetrii zidentyfikowano przy $J = 7$. W porównaniu z kompleksami z $j_1 = 0$, struktura rezonansowa jest znacznie bogatsza. Zidentyfikowano 23 rezonanse z czego 11 na rys. 18 (15 wg tab. VIII) ma szerokość poniżej 10^{-2} cm^{-1} . Już dla $J = 1$ pojawia się pierwszy z takich stanów. Najwięcej rezonansów dla pojedynczej wartości momentu pędu pojawia się dla $J = 4$. Scharakteryzowano tam aż pięć rezonansów, z czego trzy należą do grupy wąskich.

Dla $J = 6$ pojawia się z kolei rezonans o energii 0.1270 cm^{-1} , którego nie udało się wykryć w standardowej siatce, a jego obecność została stwierdzona dopiero metodą stabilizacji. Stan ten jest szczególnie interesujący, ponieważ jego odpowiednik dla $v_2 = 1$ jest stanem związanym. Biorąc pod uwagę wszystkie rozważane do tej pory układy, jest to pierwszy przypadek, w którym liczba rezonansów w parach $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$ nie jest zgodna. Szerokość tego rezonansu $v_2 = 0$ wynosi około 10^{-11} cm^{-1} . Z formalnego punktu widzenia jest to stan kwazizwiązany, jednak z perspektywy analizy widm jest praktycznie nieodróżnialny od swojego odpowiednika w kompleksie z $v_2 = 1$, gdzie klasyfikowany jest jako stan związany. Trudno jednoznacznie stwierdzić, czy obserwowane rozróżnienie ma faktyczny charakter fizyczny, czy też stanowi efekt niedoskonałości powierzchni potencjału lub zastosowanego przybliżenia sztywnych monomerów. Na pewno efekt ten jest wart zbadania w przyszłości.

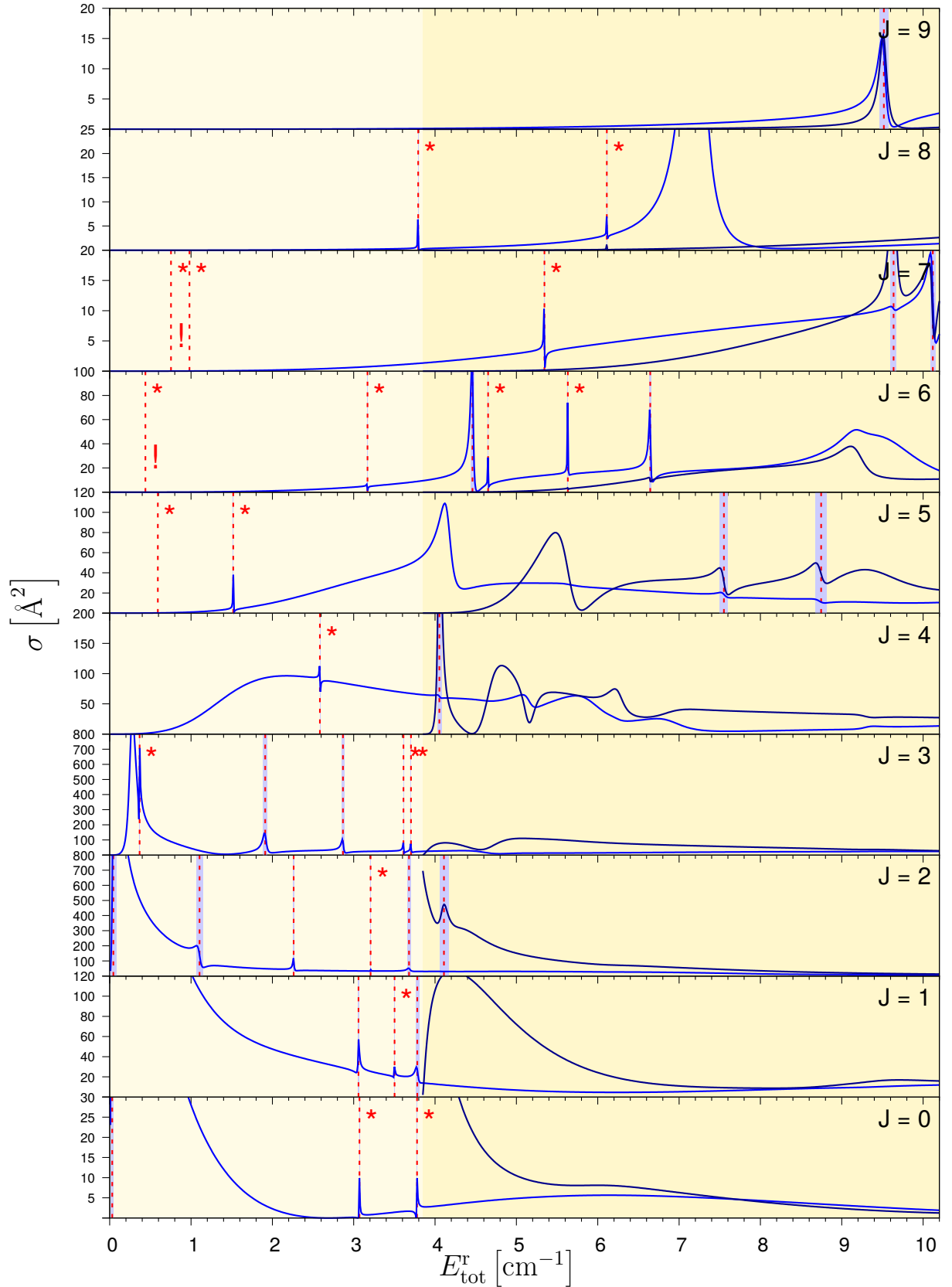
Precyzyjne informacje o położeniach rezonansów oraz ich szerokości znajdują się w tabeli VIII. Analizując ją można zauważyć, że dla niektórych par odpowiadających sobie rezonansów dla $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$, ich szerokości należą do różnych przyjętych przez nas kategorii. Na przykład, w bloku symetrii $J^P = 2^f$ najniżej leżące rezonanse, $n_{J,P}^r = 1$, o energiach

3.0082 cm^{-1} ($v_2 = 0$) i 2.7703 cm^{-1} ($v_2 = 1$), mają szerokości odpowiednio $1.268 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ i $8.615 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Zatem tylko drugi z tej pary spełnia kryterium szerokości, $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, poniżej której rezonans może być widoczny w rozważanych przez nas widmach oscylacyjno-rotacyjnych. Mimo to, w tabeli oba te rezonanse oznaczone są symbolem *, ponieważ kryterium, jak stwierdzono wcześniej ma charakter orientacyjny i może się zdarzyć, że oba będą widoczne w widmie. Niemniej, pozycje tych rezonansów z pary, które są zbyt szerokie, nie są oznaczane * na rysunkach.

Rysunek 19 przedstawia przekroje czynne dla parzystości e . Podobnie jak dla kompleksów z $j_1 = 0$, również tutaj obserwujemy taki sam trend, że struktura rezonansowa jest bardziej złożona niż w przypadku parzystości f . Rezonanse pojawiają się aż do $J = 9$, tylko na tym najwyższym panelu nie zaobserwowano żadnego stanu oznaczonego *. Łącznie zidentyfikowano 38 rezonansów (w tym 36 o energiach poniżej 10 cm^{-1}), z czego 19 jest węższych od 10^{-2} cm^{-1} (20 wg tab. VIII). Szczególnie interesujący jest przypadek $J = 6$, dla którego odnaleziono aż 6 rezonansów, z czego 4 należą do kategorii *, a jeden z nich został zidentyfikowany dzięki metodzie stabilizacji. Ten ostatni ma szerokość rzędu 10^{-8} cm^{-1} i jest najwęższym stanem spośród wszystkich odnalezionych dla tej symetrii.



Rysunek 18: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *ortho*H₂–CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^f , gdzie $J \in [0, 9]$. Czerwona linia pokazuje zależność σ od energii E_{tot}^r dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 0)$, a bordowa dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 1)$. Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone są niebieską przerywaną linią. Zacieniowany czerwony obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.



Rysunek 19: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *ortho*H₂-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^e , gdzie $J \in [0, 9]$. Niebieska linia pokazuje zależność σ od energii E_{tot}^r dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 0)$, a granatowa dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 1)$. Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone czerwoną przerywaną linią. Zacieniowany niebieski obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.

Tabela VIII: Energie $E_{\text{res}}^{v_2}$ i szerokości Γ_{v_2} rezonansów znalezionych dla układu *orto*H₂–CO z $v_2 = 0, 1$. Notacja $(-x)$ oznacza 10^{-x} , rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} , które potencjalnie pozwalają im mieć realny wpływ na widmo, oznaczono „*”. Wykrzyknik przy wartości energii oznacza, że dany stan został znaleziony dzięki metodzie stabilizacji. Liczba wszystkich rezonansów o parzystości spektroskopowej $e(f)$ wynosi 38 (23), z czego 20 (15) to rezonanse oznaczone *. Energie i szerokości podano w cm^{-1} .

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 0^e$				
1	0.0313	0.0241	3.653(-02)	2.110(-02)
2*	3.0709	2.9713	6.331(-03)	4.606(-03)
3*	3.7785	3.7150	7.154(-03)	1.691(-02)
$J^P = 1^f$				
1*	3.2938	3.1944	8.622(-03)	9.126(-03)
$J^P = 1^e$				
1	3.0584	2.8176	1.677(-02)	2.143(-02)
2*	3.5017	3.4318	4.530(-03)	7.557(-03)
3	3.7821	3.7309	4.162(-02)	4.556(-02)
$J^P = 2^f$				
1*	3.0082	2.7703	1.268(-02)	8.615(-03)
2	3.5244	3.3307	1.862(-02)	1.715(-02)
3*	3.7642	3.6890	2.594(-03)	6.063(-04)
$J^P = 2^e$				
1	0.0454	0.0370	7.913(-02)	4.737(-02)
2	1.1047	0.7801	7.642(-02)	5.356(-02)
3	2.2617	1.9658	1.714(-02)	2.167(-02)
4*	3.2080	3.0166	1.423(-03)	3.919(-03)
5	3.6797	3.4631	4.579(-02)	4.260(-02)
6	4.1094	4.0407	1.059(-01)	8.348(-02)
$J^P = 3^f$				
1*	0.5685	0.3683	2.990(-02)	6.749(-03)
2*	2.5339	2.1701	7.840(-03)	1.079(-02)
$J^P = 3^e$				
1*	0.3677	0.1688	3.875(-03)	1.243(-05)
2	1.9122	1.6363	5.258(-02)	2.932(-02)
3	2.8680	2.5217	3.072(-02)	2.940(-02)
4*	3.6114	3.2959	8.422(-03)	1.960(-03)
5*	3.7038	3.5395	8.552(-03)	2.923(-02)
$J^P = 4^f$				
1*	0.8950	0.6703	2.030(-03)	5.677(-04)
2*	1.7206	1.4810	5.369(-03)	2.193(-03)
3*	2.2793	1.9878	3.719(-03)	7.638(-04)
4	2.7585	2.4520	2.165(-02)	1.157(-02)
5*	4.3290	3.9944	1.775(-02)	7.881(-03)
$J^P = 4^e$				
1*	2.5849	2.2506	2.289(-03)	1.943(-03)
2*	4.0527	3.8710	5.007(-02)	9.515(-03)

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 5^f$				
1*	3.6294	3.3901	1.206(-03)	1.394(-03)
2	5.9741	5.6782	5.449(-02)	4.781(-02)
3	6.5770	6.3224	7.593(-02)	4.131(-02)
4	6.9145	6.6122	1.320(-01)	9.094(-02)
$J^P = 5^e$				
1*	0.5918	0.3166	1.102(-06)	9.591(-08)
2*	1.5188	1.2609	1.325(-03)	6.880(-04)
3	7.5512	7.1833	1.022(-01)	8.025(-02)
4	8.7466	8.3906	1.394(-01)	1.133(-01)
$J^P = 6^f$				
1*	0.1270!	^a	1.165(-11)	^a
2*	2.1915	1.9462!	1.189(-04)	6.157(-05)
3*	3.5297	3.3274	1.194(-02)	8.954(-03)
4	8.2400	7.9298	4.598(-02)	3.483(-02)
$J^P = 6^e$				
1*	0.4397!	0.2110!	3.390(-08)	3.406(-10)
2*	3.1691	3.0037	5.018(-04)	6.371(-04)
3	4.4605	4.2930	3.904(-02)	3.546(-02)
4*	4.6523	4.3860	1.793(-03)	2.351(-03)
5*	5.6320	5.3874	5.533(-03)	4.333(-03)
6	6.6459	6.3875	2.417(-02)	2.381(-02)
$J^P = 7^f$				
1*	4.6290	4.5341	3.034(-03)	2.452(-03)
2*	5.5834	5.4030	2.236(-03)	2.376(-03)
3	6.1421	5.9013	2.593(-02)	1.838(-02)
4	7.4314	7.2037	2.883(-02)	2.530(-02)
$J^P = 7^e$				
1*	0.7538!	0.5119!	1.281(-07)	1.948(-08)
2*	0.9815	0.8279	1.654(-05)	5.624(-06)
3*	5.3452	5.1073	1.554(-03)	8.998(-04)
4	9.6375	9.4598	7.236(-02)	6.003(-02)
5	10.1192	9.8131	6.282(-02)	5.926(-02)
$J^P = 8^e$				
1*	3.7930	3.7518	8.995(-04)	7.750(-04)
2*	6.1120	5.8508	6.785(-04)	9.000(-04)
3	10.6041	10.3459	1.399(-02)	1.131(-02)
$J^P = 9^e$				
1	9.5170	9.4826	1.080(-01)	1.066(-01)

^a odpowiednikiem rezonansu dla $v_2 = 0$ jest stan związany dla $v_2 = 1$

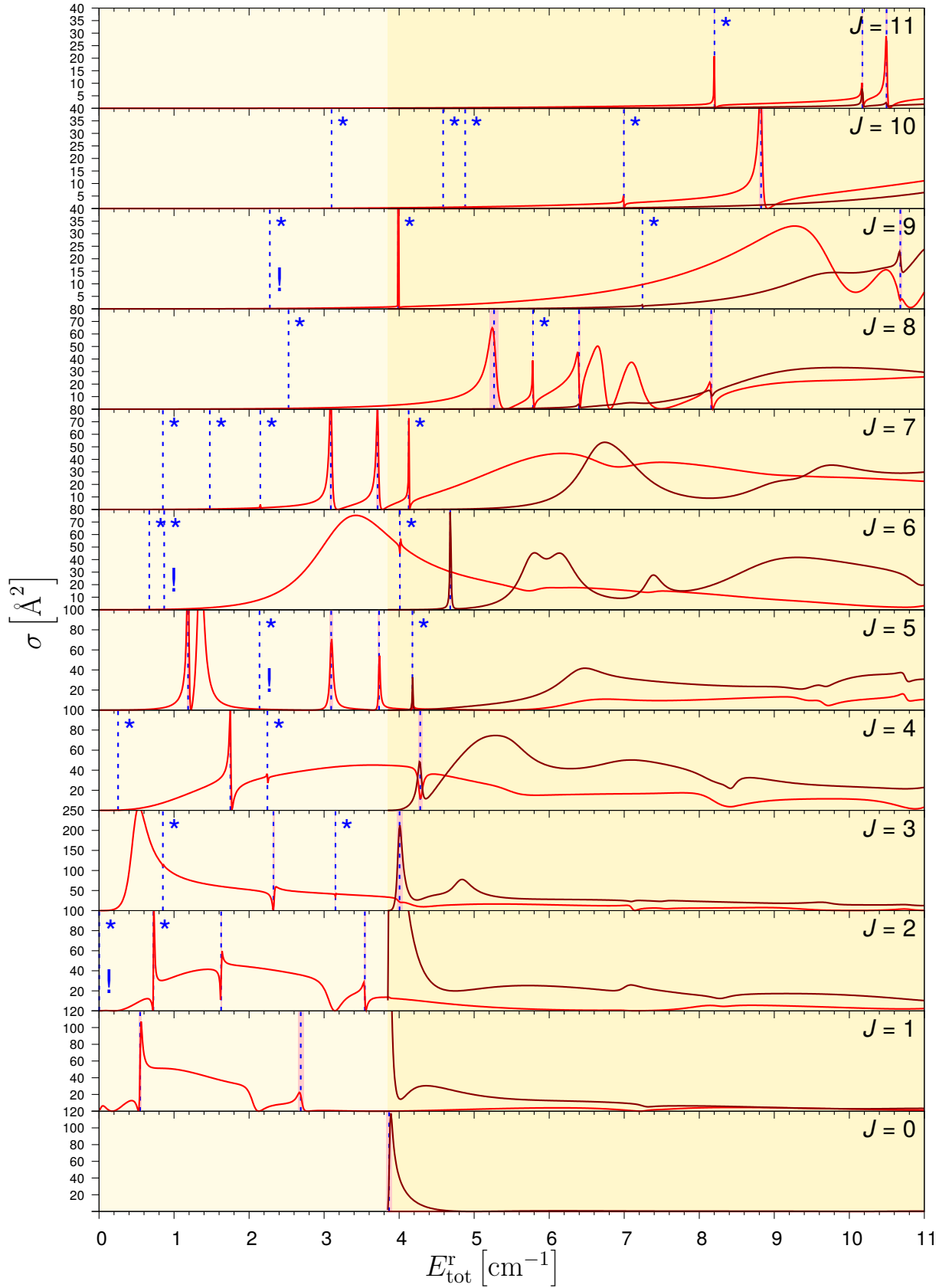
IV.H. Rezonanse w układzie *para*D₂–CO

Najbardziej złożony z punktu widzenia dynamiki układ spośród izotopologów i odmian spinowych H₂–CO, który był rozważany w niniejszej pracy, to *para*D₂–CO. W tym przypadku analizowany zakres energii został poszerzony aż do 14 cm⁻¹.

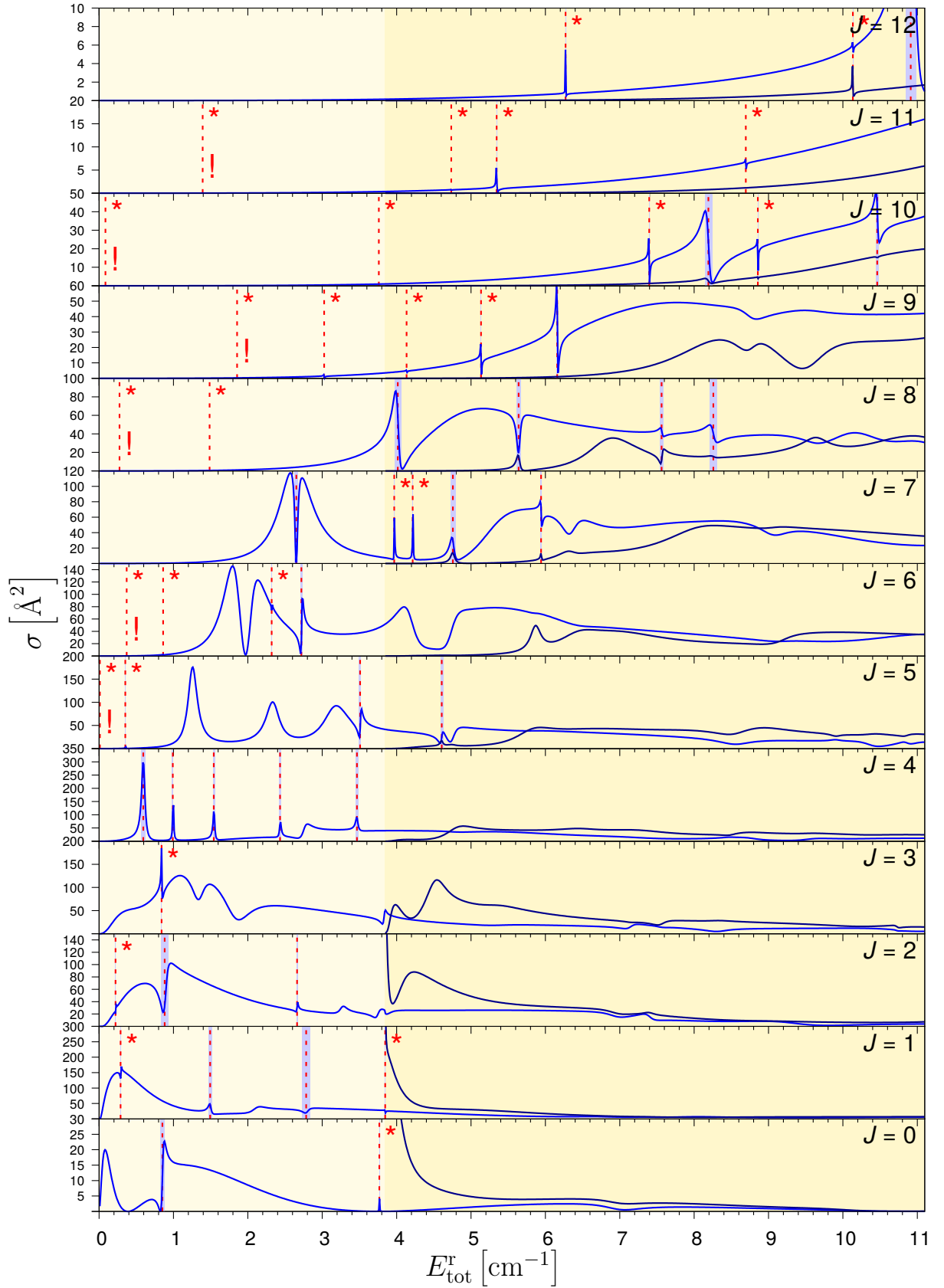
Na rysunku 20 i w tabeli IX widzimy, że dla symetrii *f* rezonanse odnajdujemy aż do wartości $J = 11$. Zidentyfikowaliśmy łącznie 49 stanów, z czego 28 należy do kategorii *, czyli potencjalnie zauważalnych w widmie w podczerwieni, a cztery zostały wyznaczone dzięki metodzie stabilizacji. Szczególnie duże zagęszczenie rezonansów obserwuje się dla $J = 7$ oraz $J = 10$, gdzie występuje odpowiednio sześć i pięć stanów, w tym po cztery oznaczone *.

Podobnie jak w przypadku *orto*H₂–CO, również dla *para*D₂–CO, w blokach symetrii $J^P = 2^f$ i 4^f , dla przypadku $v_2 = 0$ zidentyfikowano rezonanse o niskich energiach, równych odpowiednio 0.0023 cm⁻¹ i 0.2537 cm⁻¹, których odpowiedniki w kompleksie z $v_2 = 1$ występują jako stany związane.

Dla symetrii *e* (rys. 21), zakres obliczeń rozszerzono do $J \in [0, 13]$. To właśnie tutaj obserwujemy największą liczbę rezonansów spośród wszystkich rozpatrywanych układów. Łącznie zidentyfikowano 58 stanów, z czego aż 30 węższych niż 10⁻² cm⁻¹. W sześciu przypadkach konieczne było zastosowanie metody stabilizacji aby znaleźć rezonanse. Pojawiają się kolejne stany, które dla przypadku $v_2 = 1$ zostają sklasyfikowane jako związane. Największe zagęszczenie wąskich rezonansów (oznaczonych *) przypada na $J = 9, 10$ i 11 , gdzie dla każdego z tych przypadków występują po cztery takie rezonanse. Pomimo wyraźnego wzrostu liczby rezonansów, nie zaobserwowano nowych jakościowo cech w przebiegach przekrojów czynnych. Struktura rezonansowa staje się coraz gęstsza, ale nie ujawnia wyraźnych prawidłowości ponad to, co obserwowano w analizach wcześniejszych układów.



Rysunek 20: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *paraD*₂-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^f , gdzie $J \in [0, 11]$. Czerwona linia pokazuje zależność σ od energii E_{tot}^r dla kanału ($j_1 = 1, j_2 = 0$), a bordowa dla kanału ($j_1 = 1, j_2 = 1$). Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone niebieską przerywaną linią. Zacieniowany czerwony obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.



Rysunek 21: Przekroje czynne σ na zderzenia elastyczne *paraD*₂-CO dla $v_2 = 0$ w blokach symetrii J^e , gdzie $J \in [0, 12]$. Niebieska linia pokazuje zależność σ od energii E_{tot}^r dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 0)$, a granatowa dla kanału $(j_1 = 1, j_2 = 1)$. Wyznaczone energie poziomów rezonansowych, E_{res} , zaznaczone czerwoną przerywaną linią. Zacieniowany niebieski obszar odpowiada przedziałowi $E_{\text{res}} \pm \Gamma/2$. Rezonanse o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ oznaczone zostały symbolem „*”, a wyznaczone w oparciu o metodę stabilizacji symbolem „!”.

Tabela IX: Energie $E_{\text{res}}^{v_2}$ i szerokości Γ_{v_2} rezonansów znalezionych dla układu *para*D₂–CO z $v_2 = 0, 1$. Notacja $(-x)$ oznacza 10^{-x} , rezonanse węższe niż 10^{-2} cm^{-1} , które potencjalnie pozwalają im mieć realny wpływ na widmo, oznaczono „*”. Wykrzyknik przy wartości energii oznacza, że dany stan został znaleziony dzięki metodzie stabilizacji. Liczba wszystkich rezonansów o parzystości spektroskopowej $e(f)$ wynosi 58 (49), z czego 30 (28) to rezonanse oznaczone *. Energie i szerokości podano w cm^{-1} .

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 0^f$				
1	3.8657	3.8273	7.893(-02)	3.371(-02)
$J^P = 0^e$				
1	0.8514	0.6935	5.270(-02)	8.776(-02)
2*	3.7679	3.6975	4.985(-03)	8.367(-03)
$J^P = 1^f$				
1	0.5478	0.3162	3.163(-02)	2.084(-02)
2	2.6883	2.5198	7.729(-02)	4.809(-02)
$J^P = 1^e$				
1*	0.2893	0.0792	3.223(-03)	6.196(-03)
2	1.4933	1.2786	4.916(-02)	5.602(-02)
3	2.7844	2.6266	1.053(-01)	6.243(-02)
4*	3.8463	3.7913	3.875(-03)	9.144(-03)
5	11.5118	^a	2.322(-02)	^a
$J^P = 2^f$				
1*	0.0023!	^b	5.263(-08)	^b
2*	0.7245	0.4833	8.913(-03)	4.748(-03)
3*	1.6270	1.4077	1.029(-02)	9.128(-03)
4	3.5425	3.3691	2.685(-02)	1.718(-02)
$J^P = 2^e$				
1*	0.2213	0.0147!	4.561(-04)	5.171(-07)
2	0.8816	0.6882	1.013(-01)	1.008(-01)
3	2.6620	2.4245	1.623(-02)	2.373(-02)
4*	11.5106	11.3136	7.137(-03)	8.024(-03)
$J^P = 3^f$				
1*	0.8512	0.6169	1.200(-04)	1.269(-04)
2	2.3243	2.0895	2.740(-02)	2.112(-02)
3*	3.1509	2.9088	7.897(-04)	1.557(-04)
4	4.0052	3.8132	7.468(-02)	1.006(-02)
$J^P = 3^e$				
1*	0.8404	0.6654	8.590(-03)	8.716(-03)
2	^a	3.6716	^a	5.855(-02)

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 4^f$				
1*	0.2537	^b	1.067(-04)	^b
2	1.7507	1.5106	2.004(-02)	1.367(-02)
3*	2.2441	2.0226	5.894(-04)	9.706(-04)
4	4.2808	4.0856	5.689(-02)	3.292(-02)
$J^P = 4^e$				
1	0.5939	0.5113	5.317(-02)	4.613(-02)
2	0.9908	0.7933	1.429(-02)	1.534(-02)
3	1.5418	1.2718	2.570(-02)	1.306(-02)
4	2.4328	2.2280	2.627(-02)	2.458(-02)
5	3.4661	3.2654	3.984(-02)	3.379(-02)
$J^P = 5^f$				
1*	1.1870	0.8991	2.382(-02)	2.506(-03)
2*	2.1389!	1.8295	1.092(-06)	5.060(-05)
3	3.0939	2.8846	5.012(-02)	5.216(-02)
4	3.7324	3.4829	2.202(-02)	1.445(-02)
5*	4.1768	3.9560	7.607(-03)	1.283(-03)
$J^P = 5^e$				
1*	0.0105!	^b	1.097(-09)	^b
2*	0.3526	0.0945!	5.240(-04)	5.031(-06)
3	3.5093	3.3224	2.777(-02)	2.255(-02)
4	4.6065	4.4635	4.004(-02)	1.162(-02)
$J^P = 6^f$				
1*	0.6704	0.3272!	7.255(-06)	8.686(-08)
2*	0.8683!	0.5151!	6.802(-09)	7.354(-08)
3*	4.0100	3.7577	1.244(-03)	6.266(-04)
4*	4.6815	4.4846	1.345(-02)	4.060(-03)
$J^P = 6^e$				
1*	0.3713!	0.0838!	3.732(-07)	5.845(-11)
2*	0.8612	0.4922	1.689(-04)	8.023(-06)
3*	2.3206	1.9652!	1.006(-03)	1.993(-04)
4	2.7199	2.4485	2.202(-02)	2.630(-02)

^a szeroki rezonans na progu otwarcia kanału, nie udało się wyznaczyć jego szerokości

^b odpowiednikiem rezonansu dla $v_2 = 0$ jest stan związany dla $v_2 = 1$

Tabela IX: *Kontynuacja.*

$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1	$n_{J,P}^r$	E_{res}^0	E_{res}^1	Γ_0	Γ_1
$J^P = 7^f$					$J^P = 10^f$				
1*	0.8506	0.6066!	1.920(-06)	1.591(-07)	1*	3.0997	3.0321	4.498(-06)	3.624(-06)
2*	1.4765	1.2370	2.836(-05)	5.680(-06)	2*	4.5868	4.3175	6.735(-05)	4.552(-05)
3*	2.1494	1.8308	2.337(-04)	4.188(-05)	3*	4.8803	4.6776	8.808(-05)	3.861(-05)
4	3.0901	2.8581	3.914(-02)	2.204(-02)	4*	6.9954	6.7398	1.453(-03)	1.101(-03)
5	3.7124	3.3599	3.474(-02)	2.396(-02)	5	8.8243	8.6054	5.812(-02)	4.927(-02)
6*	4.1268	3.8169	5.697(-03)	5.644(-03)	6	12.0311	11.7306	6.793(-02)	5.350(-02)
$J^P = 7^e$					$J^P = 10^e$				
1*	2.6515	2.2974	4.380(-02)	9.457(-03)	1*	0.0849!	^b	7.881(-13)	^b
2*	3.9672	3.6118	6.527(-03)	4.939(-03)	2*	3.7608	3.4803	6.164(-06)	2.639(-06)
3*	4.2155	3.9367	8.866(-03)	7.180(-03)	3*	7.3958	7.2134	3.520(-03)	4.333(-03)
4	4.7560	4.5751	6.402(-02)	3.649(-02)	4	8.1917	8.0441	9.545(-02)	8.454(-02)
5	5.9419	5.6370	1.710(-02)	1.268(-02)	5*	8.8563	8.5098	2.116(-03)	1.162(-03)
$J^P = 8^f$					6	10.4614	10.2411	4.042(-02)	3.374(-02)
1*	2.5256	2.2778	6.055(-06)	3.302(-06)	7	11.3039	11.0330	4.550(-02)	4.512(-02)
2	5.2649	5.0284	1.216(-01)	8.405(-02)	$J^P = 11^f$				
3*	5.7847	5.5690	8.611(-03)	2.538(-03)	1*	8.2034	8.1324	4.364(-03)	4.041(-03)
4	6.3977	6.1078	2.949(-02)	1.156(-02)	2	10.1748	9.9600	1.237(-02)	1.186(-02)
5	8.1601	7.8752	3.758(-02)	3.612(-02)	3	10.4971	10.2558	2.598(-02)	1.720(-02)
$J^P = 8^e$					4	12.1539	11.9108	3.859(-02)	3.426(-02)
1*	0.2743!	0.0252!	7.091(-12)	^c	$J^P = 11^e$				
2*	1.4853	1.2085	9.412(-06)	2.413(-06)	1*	1.3930!	1.4363!	1.608(-09)	2.152(-09)
3	4.0154	^a	8.336(-02)	^a	2*	4.7344	4.4028	5.017(-05)	3.902(-05)
4	5.6406	5.3599	5.510(-02)	3.296(-02)	3*	5.3449	5.1965	1.800(-03)	1.339(-03)
5	7.5624	7.2015	4.151(-02)	5.924(-02)	4*	8.6947	8.4121	3.732(-04)	2.599(-04)
6	8.2576	7.9527	9.562(-02)	6.704(-02)	5	13.1723	12.9954	5.948(-02)	6.066(-02)
$J^P = 9^f$					$J^P = 12^e$				
1*	2.2762!	2.0131!	4.395(-07)	1.520(-07)	1*	6.2709	6.3090	3.475(-04)	3.679(-04)
2*	3.9871	3.7547	5.314(-04)	3.249(-04)	2*	10.1345	9.8292	2.481(-03)	2.530(-03)
3*	7.2438	6.9687	5.446(-04)	3.023(-04)	3	10.9120	10.7665	1.407(-01)	1.247(-01)
4	10.6802	10.4733	3.479(-02)	3.169(-02)	$J^P = 13^e$				
$J^P = 9^e$					1	11.3898	^a	2.103(-02)	^a
1*	1.8552!	1.6743!	5.310(-07)	3.541(-07)					
2*	3.0259	2.8667	4.853(-04)	3.251(-04)					
3*	4.1336	3.8054	1.734(-04)	1.057(-04)					
4*	5.1344	4.9011	2.425(-03)	1.579(-03)					
5	6.1587	5.8808	1.591(-02)	1.384(-02)					

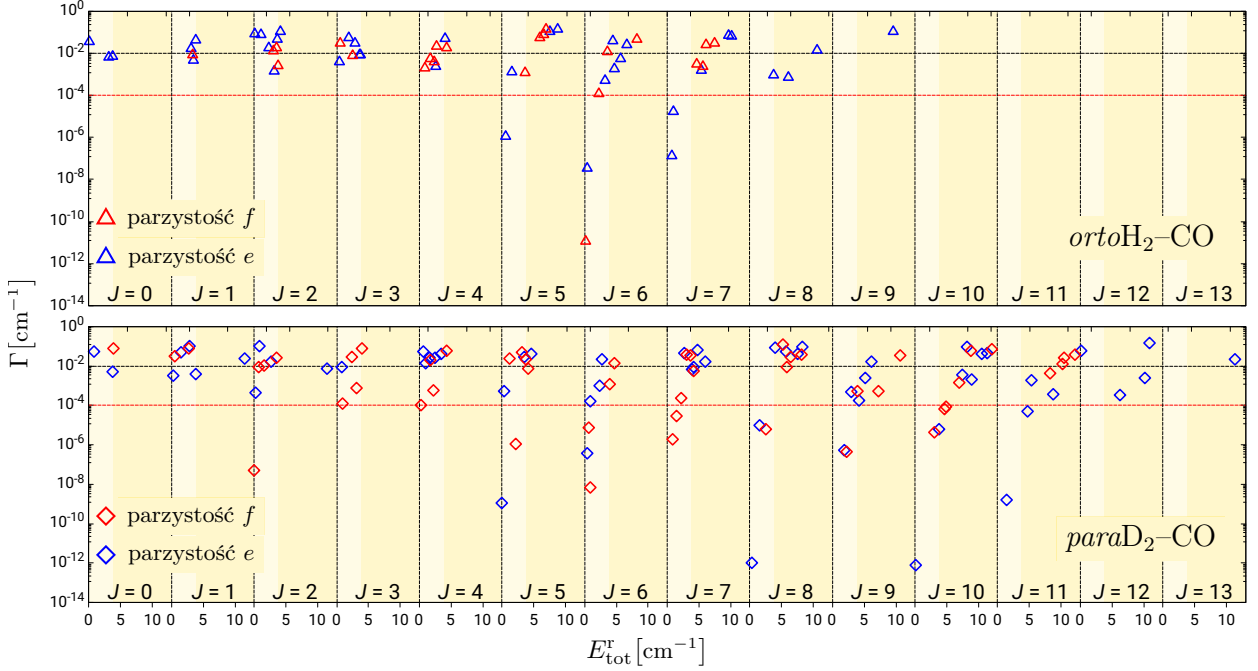
^a szeroki rezonans na progu otwarcia kanału, nie udało się wyznaczyć jego szerokości

^b odpowiednikiem rezonansu dla $v_2 = 0$ jest stan związany dla $v_2 = 1$

^c bardzo wąski rezonans, nie udało się wyznaczyć jego szerokości

IV.I. Rezonanse w układach z $j_1 = 1$ – podsumowanie

Wszystkie rezonanse wyznaczone dla układów *orto*H₂–CO i *para*D₂–CO zostały w sposób schematyczny przedstawione na rys. 22. Wskazać można pewne trendy obserwowane dla rozpraszania w tych układach, czyli charakteryzujących się wartością $j_1 = 1$. Niektóre z nich są analogiczne jak dla wcześniej analizowanych kompleksów z $j_1 = 0$, ale pojawiają się także zauważalne różnice.



Rysunek 22: Szerokości rezonansów Γ (w skali logarytmicznej) w funkcji energii całkowitej E_{tot}^r dla układów *orto*H₂–CO oraz *para*D₂–CO, z cząsteczką CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$. Każdy punkt odpowiada jednemu scharakteryzowanemu rezonansowi. Kolory punktów określają ich parzystość spektroskopową P : czerwony oznacza f , a niebieski e . Pionowe linie w każdym panelu oddzielają grupy rezonansów z różnymi wartościami całkowitego momentu pędu J i wyznaczają odcinki na osi poziomej, w ramach których określimy energie odpowiadające każdemu punktowi. Czarna (czerwona) linia w każdym panelu wyznacza próg Γ wynoszący 10^{-2} (10^{-4}) cm^{-1} .

Do podobieństw należy przewaga liczby stanów rezonansowych o symetrii e , jednak różnica ta nie jest już tak duża jak dla układów z $j_1 = 0$. Analizując wyłącznie stany o szerokości $\Gamma < 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, dla kompleksu *orto*H₂–CO stosunek liczby rezonansów $f : e$ wynosi 15:20, czyli około 57% stanów wszystkich znalezionych rezonansów ma parzystość spektroskopową e . Z kolei dla kompleksu *para*D₂–CO stosunek ten jest równy 28:30, czyli niespełna 52% ma

parzystość e . Dla porównania, dla kompleksów $paraH_2-CO$ oraz $ortoD_2-CO$, odpowiadające wartości wynoszą odpowiednio 2:5 (około 71%) oraz 7:12 (około 63%). Zatem dla układów z $j_1 = 1$, trend przewagi liczby stanów o symetrii e pozostaje zachowany, jednak jest mniej wyraźny niż dla układów z $j_1 = 0$.

Kolejne podobieństwo układów z $j_1 = 1$ do tych z $j_1 = 0$, to wzrost liczby rezonansów wraz ze wzrostem całkowitego momentu pędu J , aż do pewnej wartości, powyżej której liczba stanów gwałtownie maleje. Dla kompleksu $ortoH_2-CO$ najwięcej rezonansów pojawia się dla $J = 6$, przy $J = 8$ występują już zaledwie dwa stany, a ostatni rezonans identyfikowany jest dla $J = 9$. W przypadku kompleksu $paraD_2-CO$ maksimum liczby rezonansów przypada na $J = 10$, natomiast ostatni stan rezonansowy pojawia się gdy $J = 13$.

Zauważalną różnicą w stosunku do układów z $j_1 = 0$ jest brak łatwo identyfikowalnych, w obrębie jednego J , par rezonansów o przeciwnych parzystościach, które posiadałyby zbliżone, bardzo małe szerokości. Analogicznie jak w poprzednim podrozdziale, przygotowana została tabela X przedstawiająca udział wiodących kątowych funkcji bazowych w funkcji falowej dla pięciu najwęższych stanów rezonansowych dla każdego układu. W tym przypadku zbiór liczb potrzebny do określenia Λ wzrasta z (j_2, l) do (j_2, j_{12}, l) . O ile wcześniej wkłady do funkcji falowej $\lambda(\Lambda)$ były większe niż 0.80, co pozwalało na wskazanie tylko jednej dominującej funkcji kątovej, tutaj sytuacja jest diametralnie różna. W większości przypadków funkcje falowe mają kilka wiodących składowych kątowych, więc w tabeli X przedstawione zostały te wkłady, których udział mierzony wartością $\lambda(\Lambda)$ jest większy od 0.10. Analizując przedstawione wkłady do funkcji falowych, trudno doszukać się jednoznacznych lub wyraźnych regularności. Takie zachowanie jest do pewnego stopnia potwierdzeniem dyskutowanego w rozdziale dotyczącym analizy widma eksperymentalnego faktu, że trudno jest zaproponować prosty, modelowy hamiltonian, który w pełni opisywałby złożoną strukturę rezonansową układów z $j_1 = 1$. Silniejsze mieszanie przyczynków kątowych do funkcji falowych wynika prawdopodobnie z dużo większej liczby możliwych sprzężeń w przypadku kompleksów $ortoH_2-CO$ i $paraD_2-CO$, w porównaniu do wcześniej analizowanych $paraH_2-CO$, $HD-CO$ i $ortoD_2-CO$.

Tabela X: Lista pięciu największych rezonansów w układach z $j_1 = 1$, wraz z ich energiami i szerokościami, oraz z informacją o kątowych funkcjach bazy, które dają największe wkłady do funkcji falowych tych rezonansów. Dla każdego układu stany podane są w kolejności rosnących wartości Γ . Funkcje kątowe charakteryzowane są przez liczby (j_2, j_{12}, l) , a ich udziały w funkcji falowej przez wartości parametru $\lambda(\Lambda)$. Energie i szerokości rezonansów podane są w cm^{-1} .

układ	J^P	E_{res}	Γ	(j_2, j_{12}, l)	$\lambda(\Lambda)$
<i>ortho</i> H ₂ -CO	6^f	0.1270	1.165(-11)	(0, 1, 6)	0.42
				(2, 3, 4)	0.25
				(1, 1, 5)	0.17
	6^e	0.4397	3.390(-08)	(3, 4, 2)	0.31
				(1, 2, 6)	0.21
				(1, 1, 6)	0.17
				(1, 0, 6)	0.14
	7^e	0.7538	1.281(-07)	(2, 3, 4)	0.73
				(1, 2, 5)	0.11
	5^e	0.5918	1.102(-06)	(2, 2, 4)	0.39
				(2, 1, 4)	0.39
				(0, 1, 6)	0.11
	7^e	0.9815	1.654(-05)	(0, 1, 6)	0.88
<i>para</i> D ₂ -CO	10^e	0.0849	7.881(-13)	(0, 1, 9)	0.48
				(2, 3, 7)	0.38
	8^e	0.2743	7.091(-12)	(2, 3, 7)	0.34
				(0, 1, 9)	0.20
				(2, 1, 7)	0.18
				(2, 3, 5)	0.13
	5^e	0.0105	1.097(-09)	(0, 1, 4)	0.62
				(2, 3, 6)	0.15
	11^e	1.3930	1.608(-09)	(1, 2, 9)	0.50
				(2, 3, 8)	0.15
				(0, 1, 10)	0.12
	6^f	0.8683	6.802(-09)	(3, 3, 3)	0.54
				(3, 4, 3)	0.13

IV.J. Podsumowanie poszukiwań niskoenergetycznych rezonansów

W poprzednich podrozdziałach szczegółowo omówione zostały wyniki poszukiwań stanów rezonansowych dla różnych izotopologów i odmian spinowych układu $\text{H}_2\text{-CO}$. Staraliśmy się wskazać charakterystyczne cechy zależności przekroju czynnego od energii zderzeń oraz przedyskutowaliśmy podobieństwa lub różnice w zależności od rozważanego układu. Tutaj przedstawione jest krótkie podsumowanie wraz z syntetycznym zestawieniem wyników. W tabeli XI zebrano dane o całkowitej liczbie rezonansów, z rozbiem na parzystości spektroskopowe P , wyszczególniono liczbę stanów o szerokościach poniżej ustalonego kryterium 10^{-2} cm^{-1} , a także wskazano rezonans o najmniejszej szerokości dla każdego z analizowanych układów. Można zauważyć, systematyczny wzrost liczby rezonansów wraz z przesuwaniem się w sekwencji rozważanych układów *para* $\text{H}_2\text{-CO}$, *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$, HD-CO , *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$. Zależność ta jest w zgodzie z zaobserwowaną wcześniej dla liczby stanów związanych znalezionych dla takiej sekwencji układów [28].

Tabela XI: Zestawienie podstawowych informacji o wyznaczonych rezonansach dla różnych izotopologów i odmian spinowych układu $\text{H}_2\text{-CO}$. Obok szerokości najwęższych rezonansów $\Gamma_{\min}$, wskazane są bloki symetrii J^P , w których występują. Szerokości rezonansów podane są w cm^{-1} .

układ	j_1	liczba			liczba ($\Gamma < 10^{-2}$)			$v_2 = 0$		$v_2 = 1$	
		razem	f	e	razem	f	e	$\Gamma_{\min}$	J^P	$\Gamma_{\min}$	J^P
<i>para</i> $\text{H}_2\text{-CO}$	0	18	5	13	7	2	5	3.602(-05)	3^e	3.048(-05)	6^f
HD-CO	0	35	11	24	19	5	14	^a	7^f	3.720(-12)	7^e
<i>orto</i> $\text{D}_2\text{-CO}$	0	49	16	33	19	7	12	3.247(-12)	9^f	5.329(-12)	9^e
<i>orto</i> $\text{H}_2\text{-CO}$	1	61	23	38	35	15	20	1.165(-11)	6^f	3.406(-10)	6^e
<i>para</i> $\text{D}_2\text{-CO}$	1	107	49	58	58	28	30	7.881(-13)	10^e	^b	8^e

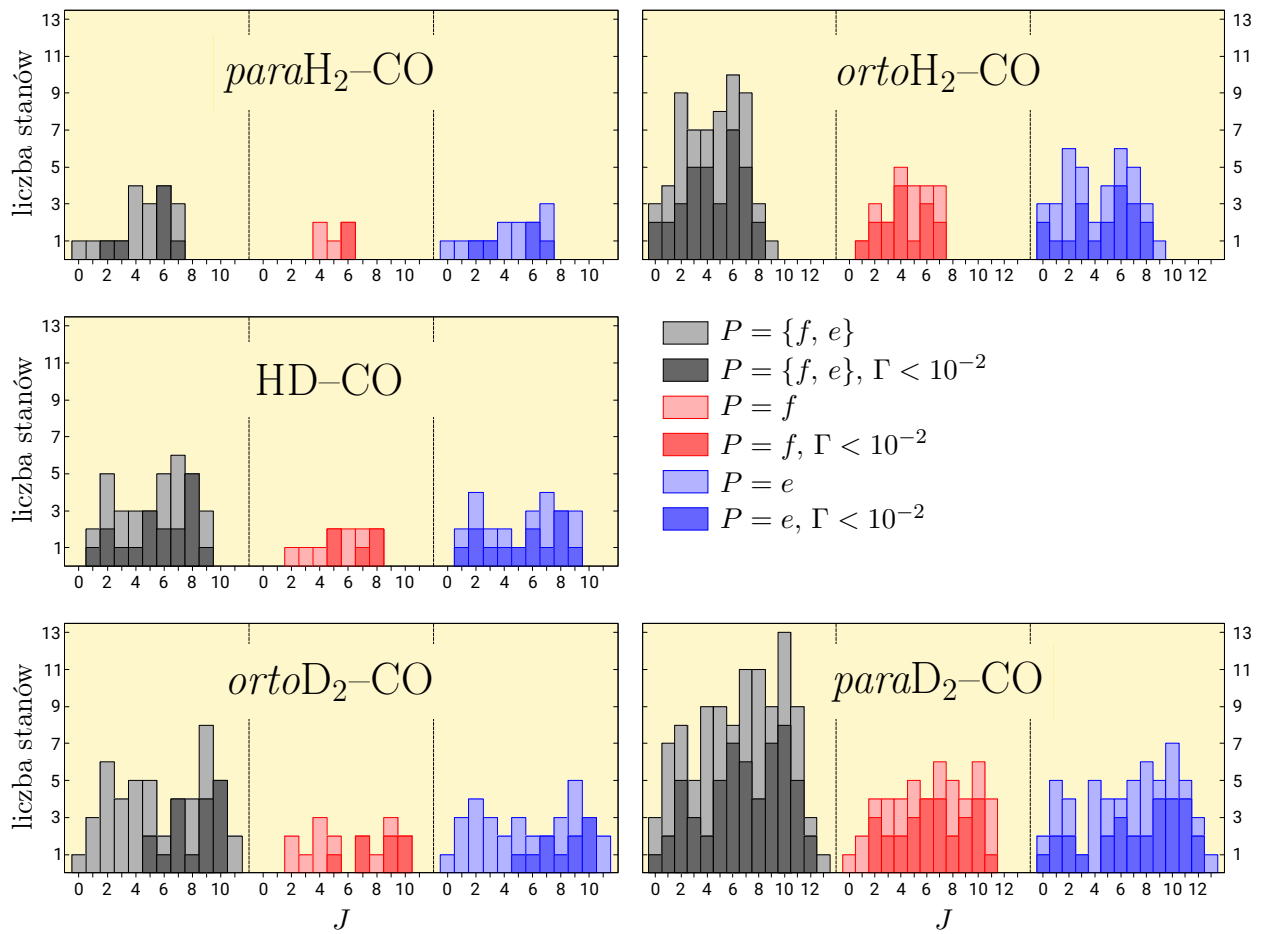
^a węższy niż 10^{-13} cm^{-1} , nie udało się wyznaczyć jego szerokości

^b nie udało się jego szerokości z powodu energii nieznacznie większej od 0 cm^{-1}

Zauważyć można również istotne zmiany liczby rezonansów w przypadku porównywania kompleksów dla tego samego izotopologu wodoru, ale o różnych wartościach j_1 , czyli między kompleksami *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ i *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$, oraz między kompleksami *orto* $\text{D}_2\text{-CO}$ i *para* $\text{D}_2\text{-CO}$. W każdej z tych par występuje znaczący wzrost liczby rezonansów. Efekt ten wynika przede

wszystkim ze zwiększenia liczby dostępnych kanałów, które mogą się sprzęgać w trakcie procesu zderzenia.

Na rysunku 23 przedstawiono wykres słupkowy rozkładu liczby rezonansów w funkcji całkowitego momentu pędu J dla wszystkich analizowanych układów. Wartości J rozmieszczone są na osi poziomej, natomiast liczba zidentyfikowanych stanów rezonansowych odpowiada wartościom na osi pionowej. Ciemniejszym kolorem oznaczono stany o szerokościach mniejszych niż przyjęte kryterium 10^{-2} cm^{-1} . Rysunek ten całościowo ilustruje opisane wcześniej trendy zmiany liczby rezonansów dla sekwencji układów *para*H₂-CO, *orto*D₂-CO, HD-CO, *orto*H₂-CO i *para*D₂-CO.



Rysunek 23: Liczba stanów rezonansowych w funkcji całkowitego momentu pędu J dla wszystkich analizowanych układów.

V. Obliczenia widm teoretycznych dla *orto*H₂–CO

Widmo w podczerwieni kompleksu *orto*H₂–CO zostało po raz pierwszy zarejestrowane w 1998 roku, razem z widmem *para*H₂–CO. Podczas gdy to drugie udało się stosunkowo szybko zinterpretować [14], widmo *orto*H₂–CO przez wiele lat pozostawało niewyjaśnione. Istotny postęp nastąpił dopiero w roku 2012 [15, 16], gdy wsparcie teoretyczne pozwoliło na przypisanie ponad 200 linii spektralnych. Nie zrealizowano jednak planu maksimum, którym było wyznaczenie schematu oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych, co udało się wcześniej dla kompleksu *para*H₂–CO [14]. Próbę rozwiązania tego niebanalnego problemu podjęliśmy ponownie w badaniach prowadzących do niniejszej dysertacji. Nasze działania w tym kierunku rozpoczęliśmy od stworzenia możliwie najdokładniejszego widma teoretycznego, a osiągnięty efekt zostanie przedstawiony w tym rozdziale. Potem otrzymane wyniki wykorzystaliśmy do analizy widma doświadczalnego, co zaprezentujemy w kolejnym rozdziale. Badania nasze doprowadziły do wyznaczenia większości eksperymentalnych poziomów energetycznych dla *orto*H₂–CO i najważniejsze rezultaty zostały opublikowane w pracy [23]. Jednak charakter tego czasopisma nie pozwolił na zamieszczenie zbyt wielu szczegółów, które tak naprawdę zadecydowały o powodzeniu całego przedsięwzięcia. Zastosowana metodologia może być przydatna przy analizie innych widm doświadczalnych, co zostało zresztą wykorzystane dla kompleksu *orto*D₂–CO w rozdziale VII. Dlatego w rozdziale VI zostaną przedstawione kluczowe fragmenty algorytmu wyznaczania poziomów.

Obliczenia oscylacyjno-rotacyjne, na podstawie których obliczono widma teoretyczne w pracach [15, 16], przeprowadzone były w przybliżeniu sztywnych rotatorów z powierzchnią uśrednioną po drganiach, która oznaczona została V_{12} . W momencie powstawania tamtych prac nie było możliwe oszacowanie ewentualnego błędu wynikającego, po pierwsze, z zastosowania przybliżenia sztywnych rotatorów, a po drugie z zastosowanej metody uśredniania potencjału. W ramach przygotowań do kolejnego ataku na problem rozwikłania widma *orto*H₂–CO, podjęta została próba wyjaśnienia tych wątpliwości. Opracowana została nowa pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania dla H₂–CO, nazwana V_{23} , a światowej klasy eksperci w dziedzinie dynamiki kompleksów, Tucker Carrington Jr. i Xiao-Gang Wang z Queen’s University w Kingston w Kanadzie, wykonali obliczenia 6D, uwzględniające wszystkie stopnie swobody *orto*H₂–CO, i otrzymali układy poziomów energetycznych dla $v_2 = 0$ i 1. Warto podkreślić, że udało się osiągnąć dokładność obliczeń dynamicznych na poziomie 0.0001 cm^{-1} , dzięki czemu wyniki te stanowią wiarygodny punkt odniesienia dla

innych metod.

Równolegle w naszej grupie przeprowadzone zostały, na podobnym poziomie dokładności, obliczenia 4D, w przybliżeniu sztywnych rotatorów, z powierzchnią V_{23} uśrednioną po drganiach obu cząsteczek. Ta nowa powierzchnia uśredniona powstała na nieco wyższym poziomie obliczeń *ab initio* niż powierzchnia V_{12} , ponieważ wykonując uśrednienie prowadzące do tej ostatniej powierzchni wykorzystywaliśmy dane uzyskane z uboższą bazą funkcyjną niż w przypadku uśredniania V_{23} [23]. Porównanie najnowszych wyników 4D do wyników 6D [19, 28] pokazało, że różnice w otrzymanych z obu metod odpowiadających sobie poziomów energetycznych są minimalne. Np., dla CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$ średni błąd kwadratowy wyniósł 0.0006 cm^{-1} . Co więcej, okazało się, że różnice energii przejść obliczonych z V_{23} i eksperymentalnych są bardzo zbliżone do tych, które otrzymano z V_{12} [16, 23]. Połączenie tych faktów doprowadziło nas do konkluzji, że widma teoretyczne obliczone z V_{23} (niezależnie, czy w podejściu 6D czy 4D) są bardzo zbliżone do widm teoretycznych z V_{12} otrzymanych w pracy [15]. Co więcej, w najbliższej przyszłości nie można spodziewać się istotnego poprawienia dokładności powierzchni energii oddziaływania dla $\text{H}_2\text{-CO}$, a co za tym idzie widma teoretycznego. Niemniej, postanowiliśmy nasze późniejsze analizy widma eksperymentalnego oprzeć na wynikach otrzymanych z powierzchni V_{23} , które znajdują się w tabelach XII i XIII, opublikowanych już w pracy [23]. Prezentowane tam energie stanów związanych zostały otrzymane z obliczeń 6D przez Carringtona i Wanga, natomiast energie rezonansów pochodzą z obliczeń rozproszeniowych 4D z uśrednioną powierzchnią, opisanych w rozdziale III, których wyniki znajdują się w tabeli VIII.

Rozważając w rozdziałach III–IV rezonanse, wykorzystywaliśmy w ich opisie fakt, że funkcja falowa reprezentująca każdy z nich ma dobrze określone wartości całkowitego momentu pędu J , oraz parzystości p i parzystości spektroskopowej P , które powiązane są zależnością $P = (-1)^J p$. W rozdziale III.C, omawiając metodę stabilizacji, wspomnieliśmy też, że równania pozwalające obliczyć funkcje falowe dla stanów związanych mają taką samą postać jak w przypadku obliczeń rozproszeniowych, ale różnią się narzucanymi warunkami brzegowymi i inny jest algorytm ich rozwiązywania. Niemniej, również funkcje falowe dla stanów związanych mają dobrze określone wartości J i P , a sprzężone równania można rozwiązywać w blokach symetrii J^P . Stąd każdemu stanowi związanemu możemy w sposób jednoznaczny przypisać zestaw indeksów $(J, P, n_{J,P}, v_2)$, gdzie $n_{J,P}$ jest numerem porządkowym (według rosnących energii) danego stanu w bloku symetrii J^P , a v_2 określa stan oscylacyjny cząsteczki CO. Warto przypomnieć, że w absorpcyjnych widmach eksperymentalnych, które analizo-

waliśmy, przejścia związane są ze zmianą stanu wibracyjnego cząsteczki CO: $v_2 = 1 \leftarrow 0$. Ponadto, w przejściach tych obowiązują reguły $\Delta J = 0, \pm 1$ oraz $\Delta P = 0, \pm 1$, przy czym zmiana parzystości spektroskopowej P jest ściśle powiązana z wartością J . W kontekście analizy widm wygodniej jest używać parzystości p , ponieważ przejście zajść może tylko pomiędzy stanami o różnych wartościach p . Stąd każde przejście możemy zaliczyć do jednej z dwóch grup: w pierwszej wartość p dla stanu początkowego jest równa -1 , a dla końcowego $+1$, nazwijmy tę grupę przejść $(+) \leftarrow (-)$, a w drugiej $p = +1$ dla stanu początkowego i -1 dla końcowego, nazwijmy tę grupę przejść $(-) \leftarrow (+)$.

Powróćmy do problemu wyznaczania poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto*H₂-CO. Kolejnym etapem prac, po wyznaczeniu poziomów energetycznych dla stanów związanych i kwazizwiązanych (rezonansów), było obliczenie widma teoretycznego, co sprowadza się do obliczenia energii przejść oraz intensywności tych przejść. Pierwszą z tych wielkości jest łatwo otrzymać, jeśli znamy poziomy energetyczne. Kluczowa jest jednak znajomość intensywności, gdyż to ta wielkość decyduje, czy dane przejście pojawi się w widmie. Aby obliczyć intensywność przejścia między dwoma stanami oscylacyjno-rotacyjnymi, opisanymi przez funkcje falowe Ψ_i i Ψ_f , odpowiednio stanów początkowego i końcowego, skorzystaliśmy ze standardowego wzoru [51]:

$$I(f \leftarrow i) \propto E_{if} e^{-E_i/k_B T} (1 - e^{-E_{if}/k_B T}) |\langle \Psi_f | \boldsymbol{\mu} | \Psi_i \rangle|^2, \quad (55)$$

gdzie E_{if} to energia przejścia, E_i to energia stanu początkowego, E_f to energia stanu końcowego, 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 założeniu, że moment dipolowy kompleksu przyjmujemy równy momentowi dipolowemu molekuly CO, co wyznacza jego kierunek. Wartość momentu dipolowego nie była istotna, bo rozpatrywaliśmy intensywności względne. Widmo doświadczalne dla kompleksu *orto*H₂-CO, do którego będzie porównywane widmo teoretyczne, zostało zarejestrowane w podczerwieni jako towarzyszące wzbudzeniu wibracyjnemu w CO. Stąd pojedyncze przejście możemy scharakteryzować jako $(J', P', n'_{J',P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J,P}, 0)$, gdzie symbol $(J, P, n_{J,P}, v_2)$ wskazuje na stan kwantowy kompleksu. Musimy więc znać funkcje falowe odpowiadające tym stanom, przy czym funkcjom Ψ_i i Ψ_f ze wzoru (55) odpowiadają odpowiednio $(J, P, n_{J,P}, 0)$ i $(J', P', n'_{J',P'}, 1)$. Potrzebne funkcje falowe otrzymaliśmy z obliczeń programem BOUND [46] zarówno dla stanów związanych, jak też kwazizwiązanych. Dzięki temu funkcje falowe opisujące rezonanse mają tę samą formę jak w przypadku stanów związanych, więc obliczenie intensywności dla przejść angażujących rezonanse przebiega tak samo jak dla przejść pomiędzy dwoma stanami

związanymi. We wzorze (55) występuje zależność od temperatury. Przyjeliśmy $T = 49$ K, co odpowiada temperaturze w eksperymencie. Jak wspomnieliśmy wyżej, otrzymane przez nas intensywności są względne. Jeśli określimy je względem najbardziej intensywnego przejścia, to możemy łatwo wyeliminować z dalszych rozważań te z nich, które są tak mało intensywne, że ich zauważenie w widmie eksperymentalnym, którym dysponujemy, jest mało prawdopodobne. My przyjęliśmy próg równy 0.01. Okazało się, że jest 1006 przejść o intensywności nie mniejszej niż ten próg. Nie przytaczamy listy tych przejść w niniejszej pracy, ale można ją znaleźć w dodatku (SM) do artykułu [23].

Ostatnim elementem, który trzeba uwzględnić, aby widmo teoretyczne przypominało widmo eksperymentalne, jest poszerzenie linii widmowych. Zależy ono od warunków eksperymentalnych. W przypadku kompleksu *ortho*H₂–CO do modelowania linii wykorzystaliśmy profil Voigta z parametrami wybranymi po analizie linii eksperymentalnych, a więcej szczegółów na ten temat pojawi się w rozdziale VI. Ostatecznie otrzymane widmo teoretyczne dla *ortho*H₂–CO znajduje się na rysunku 24, na środkowym pasku każdego z paneli. W tabelach XII i XIII oraz na rysunku 24 jest znacznie więcej informacji, związanych ze znajdowaniem doświadczalnych poziomów energetycznych, które zostaną omówione w rozdziale VI.

Tabela XII: Podpis do tabeli na następnej stronie.

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta_{\text{t-e}}^0$	info ⁰	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta_{\text{t-e}}^1$	info ¹
0	f	1	5.7009	5.7036	-0.0027	II	5.7036	5.7003	0.0033	I
0	f	2	19.0004	18.9927	0.0077	II †	18.8724	18.8997	-0.0273	II †
0	f	3		24.4939				24.6141		
1	e	1	0.0000	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.0000	0.0000	I
1	e	2	1.7322	1.6766	0.0556	I	1.7422	1.7585	-0.0163	I
1	e	3	1.9991	2.0261	-0.0270	I	2.0526	1.9951	0.0575	I
1	e	4	4.8568	4.8512	0.0056	II	4.8408	4.8271	0.0137	I
1	e	5	5.5794	5.5735	0.0059	I ‡	5.5782	5.5648	0.0134	I ‡
1	e	6	11.5687	11.5725	-0.0038	II †	11.4903	11.4880	0.0023	II ‡
1	e	7	12.3718	12.3686	0.0032	II †	12.2982	12.2875	0.0107	II †
1	e	8	14.1039	14.1143	-0.0104	II ‡	14.0819	14.0871	-0.0052	II
1	e	9		15.0842			15.0168	15.0073	0.0095	I †
1	e	10	18.4528	18.4506	0.0022	II †	18.3839	18.3904	-0.0065	II ‡
1	e	11		20.3213				20.4420		
1	e	12		23.7660		*		23.6983		*
1	e	13		24.2093		*		24.3125		*
2	f	1	2.9497	2.9508	-0.0011	I	2.9749	2.9724	0.0025	I
2	f	2	4.2164	4.2139	0.0025	I	4.2239	4.2158	0.0081	I
2	f	3	5.5170	5.5137	0.0033	I	5.5054	5.4961	0.0093	I
2	f	4	10.5879	10.5842	0.0037	I	10.5801	10.5757	0.0044	I
2	f	5	11.5902	11.5880	0.0022	I ‡	11.4978	11.4877	0.0101	I ‡
2	f	6	14.2658	14.2710	-0.0052	II	14.1899	14.1882	0.0017	II
2	f	7	15.3468	15.3447	0.0021	II ‡		15.2705		
2	f	8	15.7942	15.8109	-0.0167	II	15.7382	15.7517	-0.0135	II ‡
2	f	9	19.4981	19.4946	0.0035	II	19.4156	19.4179	-0.0023	II
2	f	10		24.4718		*		24.5697		*
3	e	1	3.4907	3.4958	-0.0051	I	3.4866	3.4905	-0.0039	I
3	e	2	4.3682	4.3480	0.0202	I	4.4086	4.3861	0.0225	I
3	e	3	6.8674	6.8389	0.0285	I	6.9514	6.9143	0.0371	I
3	e	4	7.9297	7.9390	-0.0093	I	7.8833	7.8841	-0.0008	I
3	e	5	9.4459	9.4446	0.0013	I	9.4229	9.4117	0.0112	I
3	e	6	10.8121	10.8109	0.0012	I		10.8039		
3	e	7	11.9413	11.9389	0.0024	I †	11.8847	11.8770	0.0077	I
3	e	8	14.1776	14.1731	0.0045	II	14.0789	14.0687	0.0102	I ‡
3	e	9	14.9359	14.9359	0.0000	I †	14.8595	14.8522	0.0073	I
3	e	10	16.9599	16.9753	-0.0154	I	16.9031	16.9123	-0.0092	I
3	e	11	21.0651	21.0753	-0.0102	* I †	21.0450	21.0495	-0.0045	* I ‡
3	e	12	24.4049	24.4114	-0.0065	* II †		24.1765		*
4	f	1	10.1616	10.1622	-0.0006	I	10.1591	10.1622	-0.0031	I
4	f	2	10.4768	10.4706	0.0062	I	10.5160	10.4974	0.0186	I
4	f	3	10.9566	10.9618	-0.0052	I	10.9484	10.9466	0.0018	I
4	f	4	15.0416	15.0411	0.0005	I	14.9682	14.9606	0.0076	I
4	f	5		15.4597			15.4038	15.3973	0.0065	II ‡
4	f	6	19.2917	19.2932	-0.0015	I	19.2705	19.2650	0.0055	I
4	f	7	21.5966	21.6026	-0.0060	* I	21.5513	21.5510	0.0003	* I
4	f	8		22.4281		*		22.3616		*
4	f	9		22.9869		*		22.8685		*
4	f	10	25.0009	25.0365	-0.0356	* II †		24.8751		*
5	e	1	10.1430	10.1200	0.0230	I	10.1877	10.1690	0.0187	II
5	e	2	10.8711	10.8802	-0.0091	I	10.8861	10.8833	0.0028	II
5	e	3	13.1214	13.1073	0.0141	I	13.1384	13.1146	0.0238	I
5	e	4	16.5019	16.5008	0.0011	I	16.4466	16.4377	0.0089	I
5	e	5	17.9921	17.9888	0.0033	I	18.0054	17.9956	0.0098	I
5	e	6		19.6324				19.6414		
5	e	7	20.0810	20.0881	-0.0071	I	20.0192	20.0189	0.0003	I
5	e	8	21.3003	21.2994	0.0009	* I	21.2066	21.1973	0.0093	* I ‡
5	e	9	22.2227	22.2264	-0.0037	* I ‡	22.1449	22.1416	0.0033	* I
6	f	1	19.7898	19.7702	0.0196	I	19.8524	19.8305	0.0219	I
6	f	2	20.3093	20.3158	-0.0065	I	20.2965	20.2967	-0.0002	I
6	f	3	20.8166	20.8346	-0.0180	* I	20.7902	20.7996	-0.0094	* I
6	f	4	22.8940	22.8991	-0.0051	* I ‡	22.8270	22.8269	0.0001	* I
6	f	5	24.2263	24.2373	-0.0110	* II ‡	24.2028	24.2081	-0.0053	* I ‡
7	e	1	19.1340	19.1018	0.0322	I	19.2391	19.2052	0.0339	I
7	e	2	21.4539	21.4614	-0.0075	* I	21.3916	21.3926	-0.0010	* I
7	e	3	21.6813	21.6891	-0.0078	* I	21.7081	21.7086	-0.0005	* I
7	e	4	26.0644	26.0528	0.0116	* I †	26.0095	25.9880	0.0215	* II †

Tabela XII: Porównanie energii stanów oscylacyjno-rotacyjnych otrzymanych dla *orto*H₂–CO z obliczeń, $E_{\text{theo}}^{v_2}$, oraz z eksperymentu, $E_{\text{expt}}^{v_2}$, dla dwóch stanów oscylacyjnych cząsteczki CO: podstawowego ($v_2 = 0$) i pierwszego wzbudzonego ($v_2 = 1$), dla stanów kompleksu o parzystości $p = -1$, czyli $(-)$. Energie teoretyczne dla stanów związanych otrzymano z obliczeń pełnowymiarowych (6D) [23], natomiast dla rezonansów z obliczeń 4D z potencjałem uśrednionym po drganiach, jak opisano w tekście. Różnice pomiędzy wartościami doświadczalnymi i teoretycznymi są oznaczone jako $\Delta_{\text{t-e}}^{v_2} = E_{\text{expt}}^{v_2} - E_{\text{theo}}^{v_2}$. Energie teoretyczne są podane względem energii stanu podstawowego $(1, e, 1, v_2)$. W przypadku 6D, energia stanu $(1, e, 1, 0)$ jest równa $3359.3249 \text{ cm}^{-1}$, energii drgań zerowych dla kompleksu *orto*H₂–CO, o 117.1292 cm^{-1} powyżej energii drgań zerowych dla nieoddziałujących cząsteczek H₂ i CO. Energia stanu $(1, e, 1, 1)$ jest o $2260.2323 \text{ cm}^{-1}$ wyższa od energii stanu $(1, e, 1, 0)$, czyli o 116.9568 cm^{-1} więcej niż przejście fundamentalne w CO wynoszące $2143.2755 \text{ cm}^{-1}$. Dla rezonansów energiami odniesienia są energie stanów podstawowych związanych otrzymane z obliczeń 4D, które wynoszą 97.9364 cm^{-1} and 97.7633 cm^{-1} odpowiednio dla $v_2 = 0$ i 1 . Kolumny oznaczone info ^{v_2} , $v_2 = 0, 1$, dostarczają dodatkowych informacji o poszczególnych stanach. Gwiazdka wskazuje rezonanse, liczby rzymskie I i II informują, na którym etapie procedury dedukcyjnej został wyznaczony dany poziom eksperymentalny. Symbol † wskazuje na energię uzyskaną tylko z jednego przejścia i niepotwierdzoną przez odtworzone widmo, natomiast energie oznaczone przez ‡ są też wyznaczone tylko z jednego przejścia, ale zostały potwierdzone w widmie odtworzonym przez co najmniej jedno inne przejście. Jednostką energii jest cm^{-1} .

Tabela XIII: Porównanie energii stanów oscylacyjno-rotacyjnych o parzystości $p = 1$, czyli $(+)$, otrzymanych dla *orto*H₂–CO. Notacja jest taka sama jak w tabeli XII, poza tym, że poziomy eksperymentalne wyznaczone są względem energii stanu $(1, f, 1, v_2)$, gdyż nie można użyć $(1, e, 1, v_2)$ ponieważ nie ma informacji z eksperymentu w podczerwieni w jaki sposób energie stanów o parzystości $p = -1$ wiążą się z energiami stanów z $p = 1$. Aby umożliwić porównanie, energie teoretyczne oznaczone $E_{\text{theo,r}}^{v_2}$ wyrażono także względem energii stanów $(1, f, 1, v_2)$. Różnice energii są zdefiniowane jako $\Delta_{\text{t-e}}^{v_2} = E_{\text{expt}}^{v_2} - E_{\text{theo,r}}^{v_2}$.

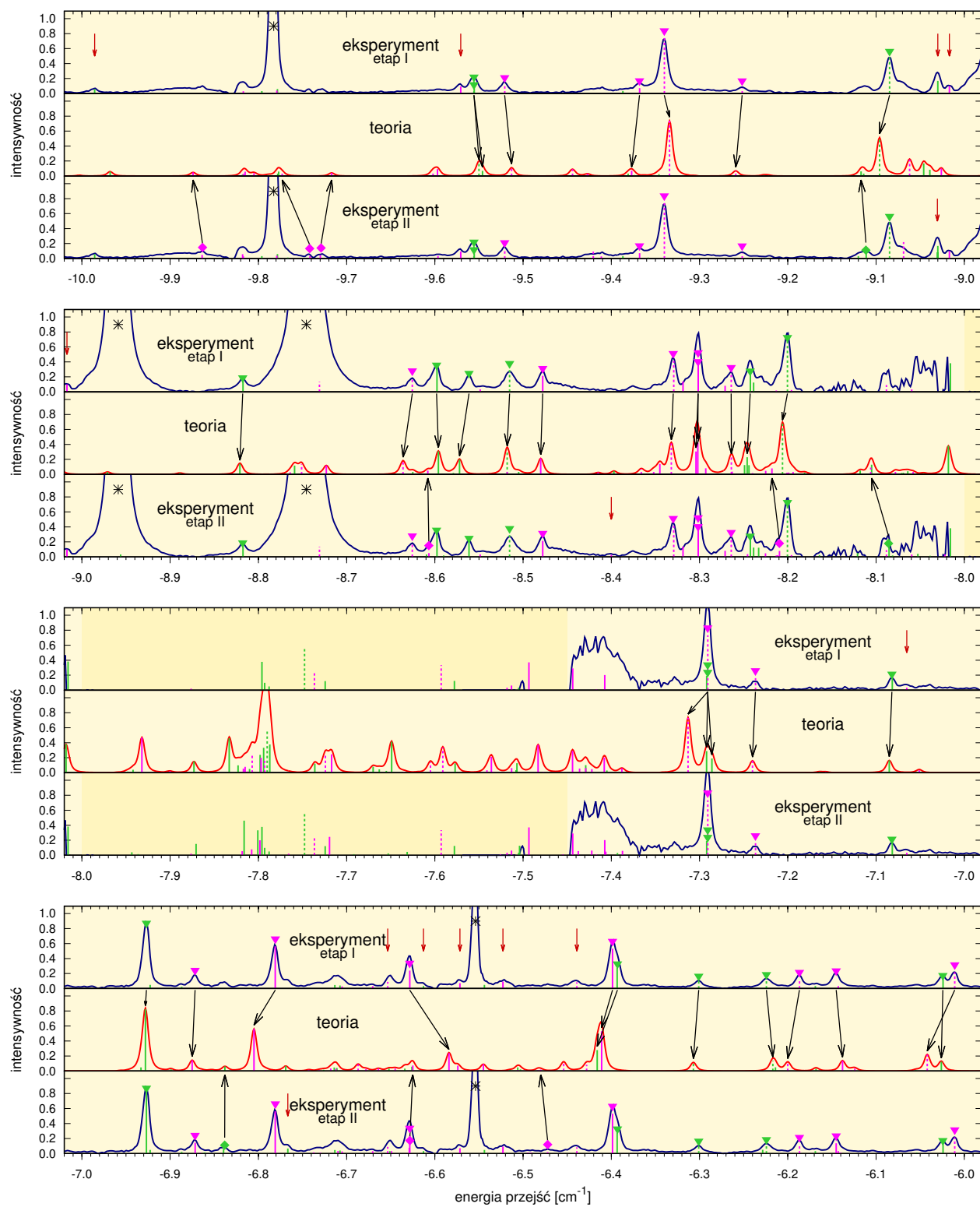
Kontynuacja na następnej stronie.

Tabela XIII: *Kontynuacja – koniec.*

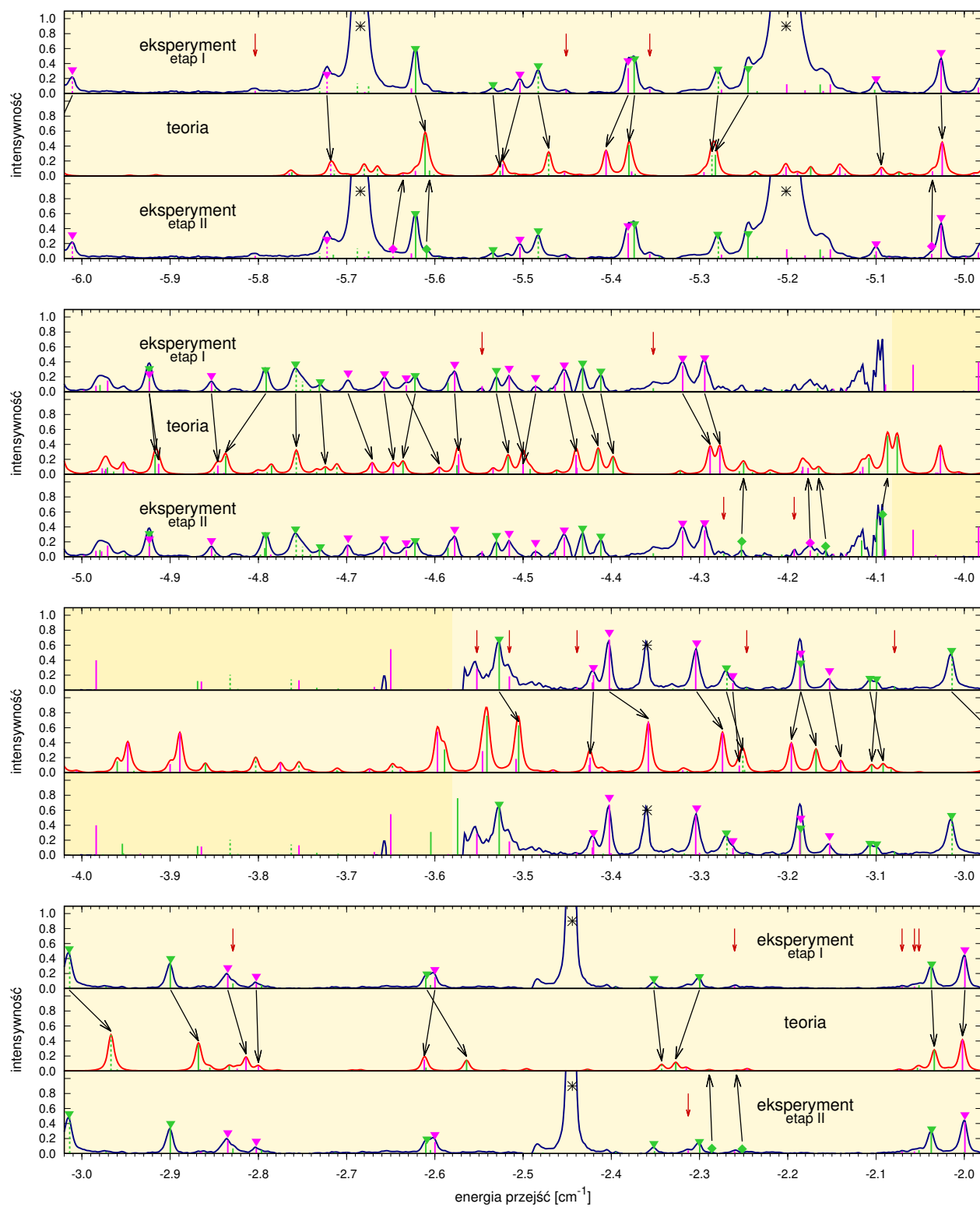
J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$E_{\text{theo,r}}^0$	$\Delta_{\text{t-e}}^0$	info ⁰	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$E_{\text{theo,r}}^1$	$\Delta_{\text{t-e}}^1$	info ¹
0	e	1	-0.4146	0.3829	-0.4351	0.0205	I	-0.5061	0.3540	-0.4878	-0.0183	II
0	e	2	0.3488	1.1554	0.3374	0.0114	I ‡	0.4083	1.2088	0.3670	0.0413	I
0	e	3		4.3184	3.5004			3.4984	4.3252	3.4834	0.0150	I
0	e	4		13.0606	12.2426				12.9818	12.1400		
0	e	5		18.8872	18.0692				18.8025	17.9607		
1	f	1	0.0000	0.8180	0.0000	0.0000	I	0.0000	0.8418	0.0000	0.0000	I
1	f	2	3.5320	4.3429	3.5249	0.0071	I	3.4825	4.3178	3.4760	0.0065	I ‡
1	f	3	6.7695	7.5825	6.7645	0.0050	II	6.7302	7.5704	6.7286	0.0016	II
1	f	4	10.7296	11.5520	10.7340	-0.0044	I ‡	10.6224	11.4677	10.6259	-0.0035	II ‡
1	f	5	12.4507	13.2636	12.4456	0.0051	II	12.3620	13.1891	12.3473	0.0147	II
1	f	6	12.7442	13.5717	12.7537	-0.0095	II	12.6890	13.5313	12.6895	-0.0005	II
1	f	7	18.6178	19.4392	18.6212	-0.0034	II †		19.4409	18.5991		
1	f	8		20.6392	19.8212			19.7930	20.6405	19.7987	-0.0057	II †
2	e	1	0.4335	1.2516	0.4336	-0.0001	I	0.3998	1.2476	0.4058	-0.0060	I
2	e	2	1.9017	2.6940	1.8760	0.0257	I	1.9093	2.7361	1.8943	0.0150	I
2	e	3	3.3543	4.1481	3.3301	0.0242	I	3.4011	4.2134	3.3716	0.0295	I
2	e	4	3.8509	4.6763	3.8583	-0.0074	I	3.7839	4.6296	3.7878	-0.0039	I
2	e	5	5.8457	6.6582	5.8402	0.0055	I	5.7942	6.6302	5.7884	0.0058	I
2	e	6	6.9211	7.7315	6.9135	0.0076	I	6.8846	7.7216	6.8798	0.0048	II ‡
2	e	7	11.3467	12.1599	11.3419	0.0048	II ‡	11.2179	12.0561	11.2143	0.0036	II ‡
2	e	8	12.0851	12.8993	12.0813	0.0038	I †	11.9790	12.8160	11.9742	0.0048	II †
2	e	9	13.5362	14.3623	13.5443	-0.0081	II ‡	13.4309	14.2828	13.4410	-0.0101	II
2	e	10	16.2895	17.1127	16.2947	-0.0052	I ‡	16.2344	17.0847	16.2429	-0.0085	I ‡
2	e	11		17.9220	17.1040			17.0112	17.8542	17.0124	-0.0012	I †
2	e	12	18.6931	19.5192	18.7012	-0.0081	II		19.4418	18.6000		
2	e	13		23.9156	23.0976		*		23.8973	23.0555		*
3	f	1	5.2771	6.0947	5.2767	0.0004	I	5.2664	6.1109	5.2691	-0.0027	I
3	f	2	6.0931	6.9058	6.0878	0.0053	II	6.0761	6.9110	6.0692	0.0069	I
3	f	3	6.9004	7.7149	6.8969	0.0035	I	6.8645	7.7024	6.8606	0.0039	I ‡
3	f	4	11.0419	11.8751	11.0571	-0.0152	II †		11.8099	10.9681		
3	f	5		12.9707	12.1527			12.0561	12.8929	12.0511	0.0050	I
3	f	6	13.7462	14.5629	13.7449	0.0013	I	13.6960	14.5366	13.6948	0.0012	I
3	f	7	16.6636	17.4865	16.6685	-0.0049	I ‡	16.5712	17.4174	16.5756	-0.0044	I
3	f	8	17.6031	18.4276	17.6096	-0.0065	II †		18.3548	17.5130		
3	f	9	18.1914	19.0273	18.2093	-0.0179	II ‡		18.9529	18.1111		
3	f	10		23.2415	22.4235		*	20.4032	21.2490	20.4072	-0.0040	* II ‡
4	e	1	5.8976	6.7067	5.8887	0.0089	II ‡	5.8290	6.6969	5.8551	-0.0261	I
4	e	2	6.0155	6.8223	6.0043	0.0112	I	6.0588	6.8700	6.0282	0.0306	I
4	e	3	9.0323	9.8233	9.0053	0.0270	I	9.0570	9.8704	9.0286	0.0284	I
4	e	4	11.1984	12.0219	11.2039	-0.0055	I	11.1155	11.9602	11.1184	-0.0029	I
4	e	5	12.3467	13.1563	12.3383	0.0084	I	12.3071	13.1414	12.2996	0.0075	I
4	e	6	13.9806	14.7960	13.9780	0.0026	II ‡		14.7954	13.9536		
4	e	7	14.6812	15.4974	14.6794	0.0018	I ‡	14.5954	15.4368	14.5950	0.0004	II
4	e	8	16.4405	17.2560	16.4380	0.0025	I ‡	16.3149	17.1519	16.3101	0.0048	II ‡
4	e	9	17.2422	18.0587	17.2407	0.0015	I	17.1338	17.9745	17.1327	0.0011	I
4	e	10	19.6146	20.4483	19.6303	-0.0157	I	19.5509	20.4090	19.5672	-0.0163	I
4	e	11		23.2925	22.4745		*		23.1312	22.2894		*
5	f	1	13.9873	14.7853	13.9673	0.0200	I	13.9659	14.8089	13.9671	-0.0012	I
5	f	2	14.1405	14.9592	14.1412	-0.0007	I	14.1418	14.9668	14.1250	0.0168	I
5	f	3	14.5351	15.3675	14.5495	-0.0144	I	14.4935	15.3485	14.5067	-0.0132	I
5	f	4	17.7509	18.5667	17.7487	0.0022	II	17.6418	18.4837	17.6419	-0.0001	I ‡
5	f	5	18.5479	19.3692	18.5512	-0.0033	I	18.4749	19.3199	18.4781	-0.0032	I
5	f	6	23.5258	24.3370	23.5190	0.0068	* I ‡	23.4335	24.2707	23.4289	0.0046	* I ‡
6	e	1	13.4622	14.2505	13.4325	0.0297	I	13.4992	14.3223	13.4805	0.0187	I
6	e	2	15.0840	15.9105	15.0925	-0.0085	I	15.0678	15.9168	15.0750	-0.0072	I
6	e	3	16.1165	16.9227	16.1047	0.0118	II	16.0605	16.8927	16.0509	0.0096	I
6	e	4	20.3407	21.1473	20.3293	0.0114	* I ‡	20.2623	21.0917	20.2499	0.0124	* II ‡
6	e	5	23.0611	23.8766	23.0586	0.0025	* I	23.0448	23.8844	23.0426	0.0022	* I
6	e	6	24.5332	25.3599	24.5419	-0.0087	* I †	24.4227	25.2667	24.4249	-0.0022	* I ‡
6	e	7	25.5226	26.3395	25.5215	0.0011	* I	25.4261	26.2680	25.4262	-0.0001	* I
7	f	1	24.5420	25.3366	24.5186	0.0234	* I ‡	24.5959	25.4147	24.5729	0.0230	* I ‡
7	f	2	25.4672	26.2909	25.4729	-0.0057	* I ‡	25.4361	26.2837	25.4419	-0.0058	* I
8	e	1	23.7238	24.5006	23.6826	0.0412	* I	23.8296	24.6325	23.7907	0.0389	* I
8	e	2	25.9887	26.8196	26.0016	-0.0129	* I ‡	25.8746	26.7315	25.8897	-0.0151	* I ‡
8	e	3	30.5061	31.3118	30.4938	0.0123	* I †	30.3951	31.2266	30.3848	0.0103	* I †

Rysunek 24: Porównanie widm teoretycznego i doświadczalnego w podczerwieni otrzymanych dla kompleksu *orto*H₂-CO w temperaturze $T = 49$ K. *Linie ciągłe* oznaczają widmo zarejestrowane (*niebieskie*, w górnym i dolnym pasku każdego panelu) oraz widmo teoretyczne (*czerwone*, środkowy rząd) obliczone w ramach tej pracy. *Trójkąty* wskazują przejścia użyte w etapie I procesu dedukcji eksperymentalnych poziomów energetycznych (patrz rozdział VI.E). *Linie pionowe* wskazują energie przejść otrzymane z eksperymentalnych poziomów energetycznych (górne i dolne paski) albo obliczone (środkowe paski). We wszystkich przypadkach długości tych linii są proporcjonalne do intensywności teoretycznych. Zaprezentowane są tylko przejścia z intensywnościami względnymi nie mniejszymi niż 0.01. *Linie ciągłe (przerywane) pod pikami* oznaczają przejścia pomiędzy dwoma oscylacyjno-rotacyjnymi stanami związanymi (angażującymi co najmniej jeden rezonans). *Kolor zielony (różowy) linii* oznacza przejścia pomiędzy stanami o parzystościach $(-) \leftarrow (+)$ ($((+) \leftarrow (-))$). *Linie pionowe w najwyższym pasku* odpowiadają energiom przejścia odtworzonym z poziomów eksperymentalnych otrzymanych w etapie I. *Czerwone pionowe strzałki w najwyższym pasku* wskazują przejścia odtworzone na tym etapie, dla których zrobiono nowe przypisania. *Czerwone strzałki w środkowym pasku* łączą przejścia teoretyczne i ich eksperymentalnymi odpowiednikami. *Pionowe linie w najniższym pasku* wskazują pozycje przejść odtworzonych z końcowego zbioru eksperymentalnych poziomów energetycznych. *Romby w najniższym pasku* oznaczają przejścia przypisane w pierwszym kroku etapu II. *Czarne strzałki w najniższym pasku* łączą przejścia oznaczone rombami z ich teoretycznymi odpowiednikami. *Czerwone pionowe strzałki w najniższym pasku* wskazują na nowe przypisania energii przejść z podzbioru odtworzonych przejść, które angażują przynajmniej jeden poziom wyznaczony w etapie II. *Gwiazdki* znajdują się w miejscach pojawiania się linii pochodzących od różnych izotopologów cząsteczki CO. *Ciemnożółty kolor* oznacza obszary, dla których linie oscylacyjno-rotacyjnej pochodzące od swobodnych cząsteczek CO były tak mocne, że uniemożliwiły pomiar widm kompleksu H₂-CO. *Zero na osi energii* odpowiada energii przejścia oscylacyjnego $v_2 = 1 \leftarrow 0$ w izolowanej cząsteczce CO, równej $2143.2711 \text{ cm}^{-1}$.

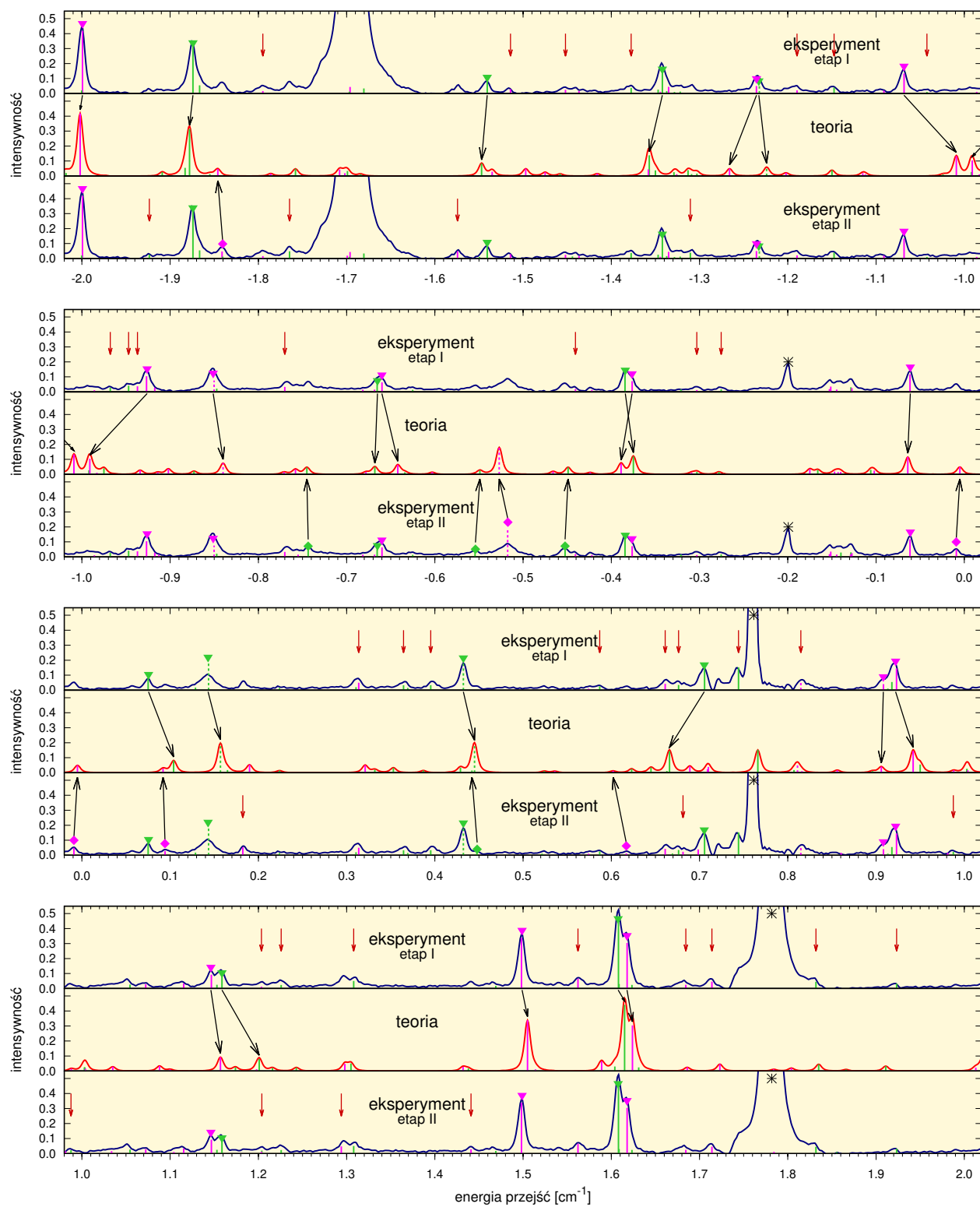
Kontynuacja na następnej stronie.



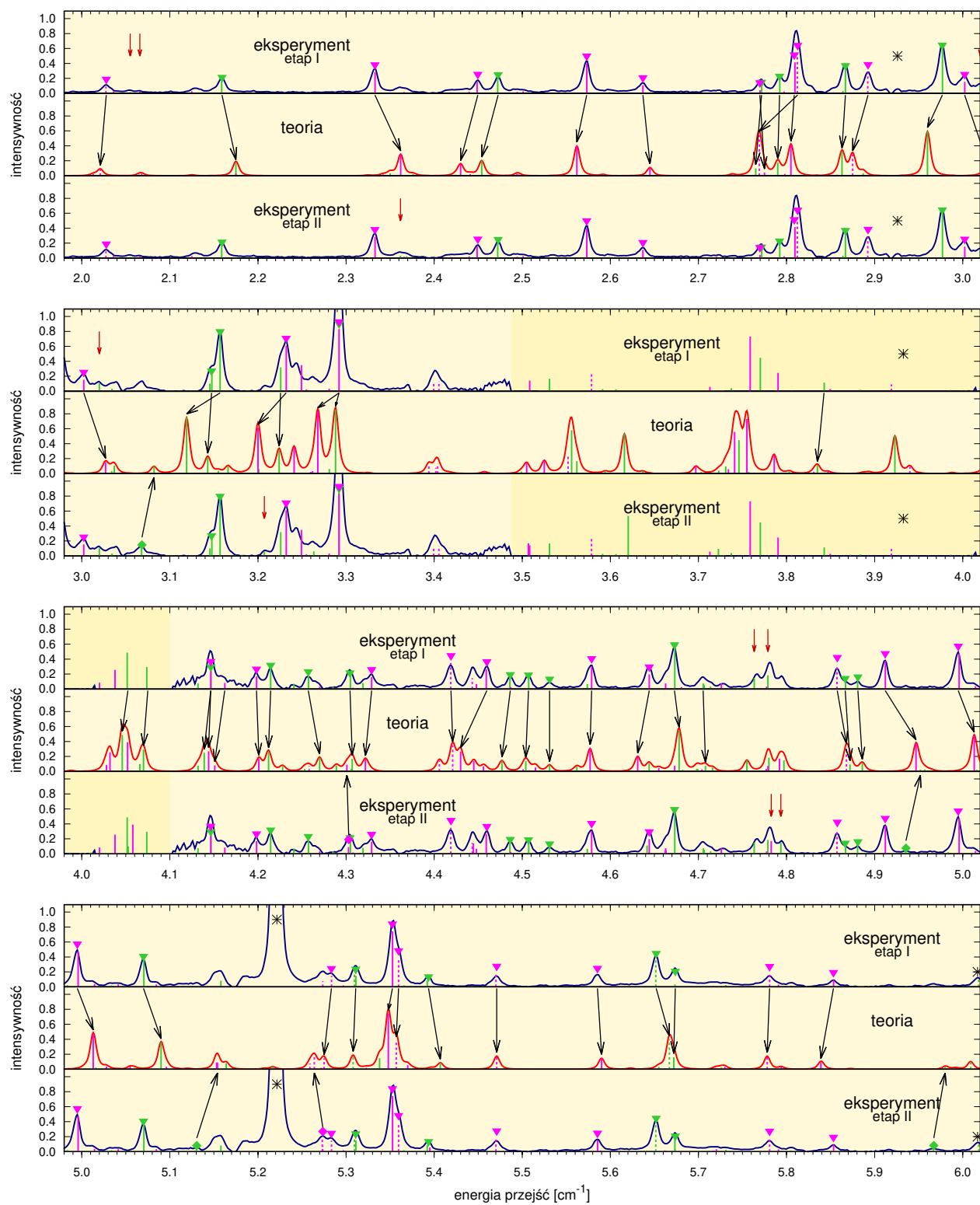
Rysunek 24: *Kontynuacja.*



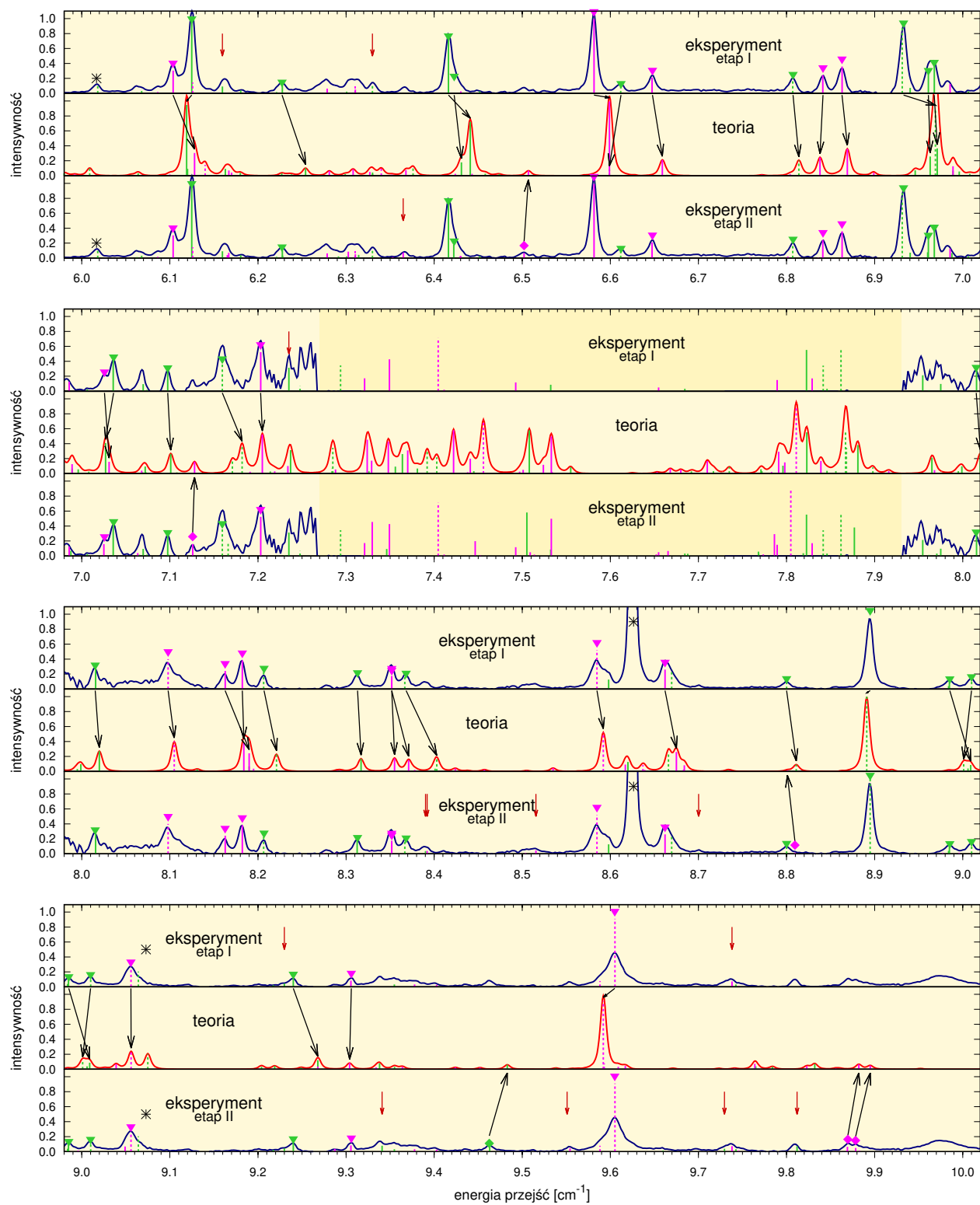
Rysunek 24: *Kontynuacja.*



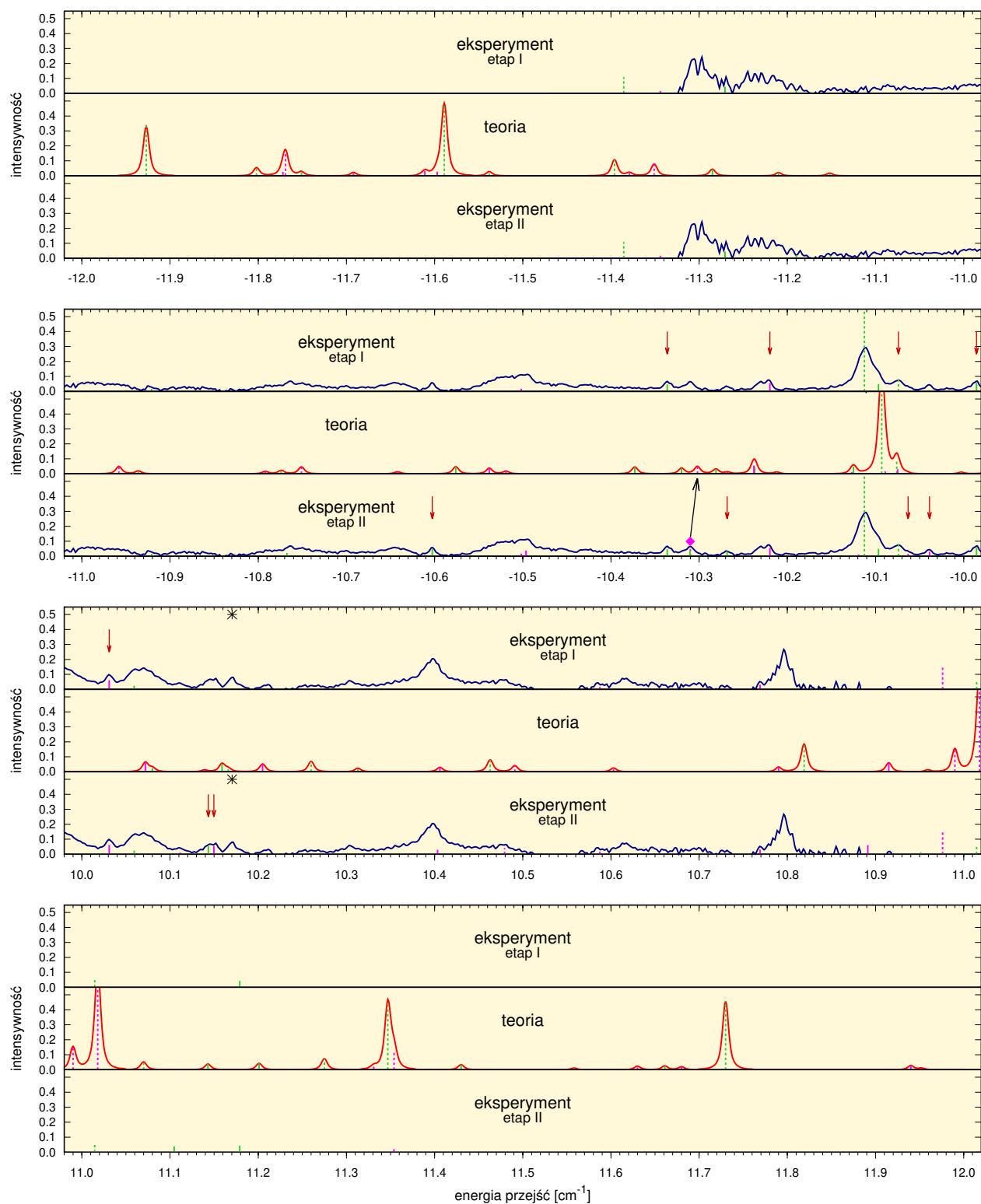
Rysunek 24: *Kontynuacja.*



Rysunek 24: *Kontynuacja.*



Rysunek 24: *Kontynuacja.*



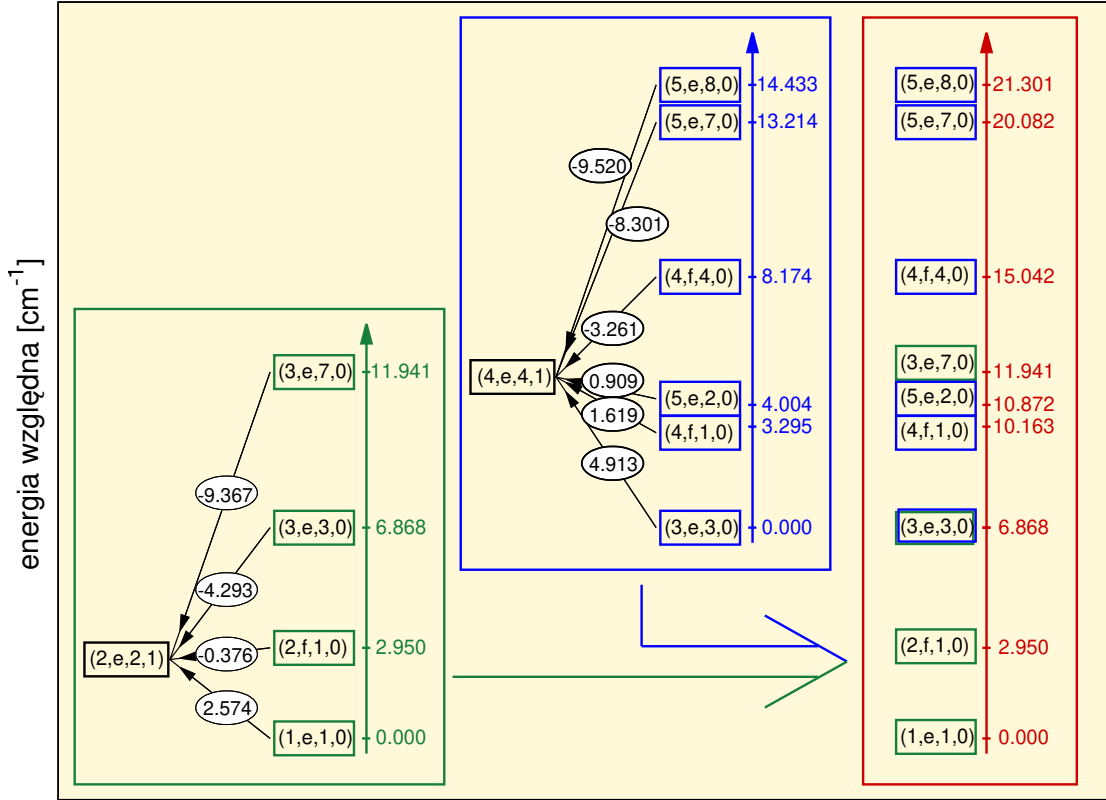
Rysunek 24: *Kontynuacja – koniec.*

VI. Wyznaczenie eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla *orto*H₂-CO

Naszym celem było wyznaczenie poziomów energetycznych dla kompleksu *orto*H₂-CO z eksperymentu przeprowadzonego przez A. R. W. McKellara [14, 15]. Musieliśmy więc przeanalizować widmo absorpcyjne, na którym zostały zarejestrowane przejścia w kompleksie towarzyszące wzbudzeniu wibracyjnemu w cząsteczce CO. Każde przejście angażuje parę poziomów energetycznych, więc możemy je scharakteryzować w następujący sposób: $(J', P', n'_{J',P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J,P}, 0)$. Przyporządkowanie takich par do pików eksperymentalnych jest punktem startowym do późniejszego wyznaczania poziomów energetycznych odpowiadających poszczególnym stanom kwantowym $(J, P, n_{J,P}, v_2)$. Widma eksperymentalne są dość skomplikowane, więc przypisanie nie zawsze jest proste, a każda pomyłka na tym etapie analizy widm powoduje albo brak możliwości znalezienia poziomów energetycznych, albo przynajmniej duże niedokładności zaproponowanych poziomów. Innym źródłem niedokładności poziomów może być brak precyzji w wyznaczeniu energii przejść. Taka sytuacja jest prawdopodobna szczególnie wtedy, gdy pojedyncze przejścia pokrywają się w widmie tworząc większe struktury. Problemy te będziemy dyskutować dokładnie w rozdziale VI.A.

Kiedy już zostaną wykonane przypisania linii i zbudowany zostanie zbiór opisanych przejść wraz z odpowiadającymi im energiami eksperymentalnymi, to można przystąpić do wyznaczania eksperymentalnych oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych. Procedura wyznaczania poziomów, którą użyliśmy, jest oparta na metodzie kombinacji różnic (combination-differences method) [52], której ideę, w wariacie przystosowanym do naszego przypadku, przedstawia diagram z rysunku 25. W przykładzie tym mamy, w zielonej ramce, grupę czterech przejść, o różnych stanach początkowych $(J, P, n_{J,P}, 0)$, ale z tym samym stanem końcowym $(2, e, 2, 1)$. Taką grupę przejść będziemy nazywać dalej klasterem. W owalnych polach znajdują się wartości energii przejść wyznaczone z eksperymentu. Daje nam to informację o energiach trzech stanów, $(2, f, 1, 0)$, $(3, e, 3, 0)$ i $(3, e, 7, 0)$, względem stanu $(1, e, 1, 0)$. Ich wartości pojawiają się po prawej stronie zielonej pionowej osi. Kolejny klaster przejść przedstawiony jest w ramce niebieskiej. Tym razem sześć przejść ma ten sam stan końcowy $(4, e, 4, 1)$, a energie przejść określone z widma doświadczalnego pozwalają wyznaczyć energie pięciu stanów $(4, f, 1, 0)$, $(5, e, 2, 0)$, $(4, f, 4, 0)$, $(5, e, 7, 0)$ i $(5, e, 8, 0)$ względem stanu $(3, e, 3, 0)$ (wypisane po prawej stronie niebieskiej pionowej osi). W dwóch podzbiorach stanów typu $(J, P, n_{J,P}, 0)$, które pojawiają się w ramach zielonej i niebieskiej, jest jeden

stan wspólny $(3, e, 3, 0)$. Dzięki temu możemy wzajemnie zorientować energie względne z obu paneli i umieścić je na wspólnej skali energetycznej. W ten sposób otrzymujemy energie ośmiu stanów $(J, P, n_{J,P}, 0)$ wyznaczone względem energii stanu $(3, e, 3, 0)$ (zebrane w czerwonej ramce). Jako punkt odniesienia możemy wybrać energię dowolnego stanu z listy. W naszym przypadku wybór padł na stan o najniższej energii spośród rozważanych, czyli $(1, e, 1, 0)$, a obliczone względem niego energie innych stanów znajdują się po prawej stronie czerwonej pionowej osi.



Rysunek 25: Diagram ilustrujący algorytm wyznaczania energii oscylacyjno-rotacyjnych z energii przejść w podczerwieni, dla których wykonano przypisania $(J', P', n'_{J',P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J,P}, 0)$. Energie podane są w cm⁻¹.

Idea opisaney metody jest prosta, ale praktyczne wykonanie, w przypadku wielu klastrów z przejściami o różnych wielkościach, nie jest oczywiste i przypomina nieco układanie puzzli. Dlatego stworzyliśmy i zaprogramowaliśmy algorytm, który pomógł nam w wyznaczeniu jednolitego układu poziomów energetycznych. Algorytm ten opisany jest w rozdziale VI.B.

VI.A. Identyfikacja przejść

Początkowe próby wyznaczenia poziomów energetycznych na podstawie przejść przypisanych we wcześniejszych latach [15, 16] ujawniły, jak istotna jest dokładność przypisań. Natura opracowanego algorytmu jest taka, że pojedynczy błąd w przypisaniu może znacząco zaburzyć jakość wyznaczonych poziomów energetycznych, co zostanie zilustrowane w kolejnym podrozdziale. Tego typu pomyłki najczęściej pojawiają się w obszarach widma, gdzie nakładające się przejścia tworzą jedną, sumaryczną linię. W poprzednich pracach wszystkie przejścia tworzące taką linię przypisywano do jednej wartości energii. Aby lepiej analizować takie przypadki, opracowaliśmy metodę rozdzielania złożonych linii przy użyciu informacji o teoretycznych intensywnościach przejść. Metoda ta nie jest wewnętrzną częścią protokołu dedukcji poziomów energetycznych, ale przynosi korzyści na wszystkich etapach tego procesu, ponieważ zwiększa liczbę przypisanych przejść eksperymentalnych.

Zanim przejdziemy do określenia relacji między intensywnościami eksperymentalnymi i teoretycznymi, przeanalizujemy niepewności intensywności eksperymentalnych. Aby uzyskać widmo eksperymentalne w formie przedstawionej na rys. 24 widmo zarejestrowane dla zwykłego $\text{H}_2\text{-CO}$, czyli mieszaniny odmian spinowych *para* i *orto*, zostało „spłaszczone” przez usunięcie silnych linii rotacyjnych wynikających z absorpcji przez cząsteczki CO, które nie tworzą kompleksów, a następnie odjęto widmo zmierzone wcześniej dla *para* $\text{H}_2\text{-CO}$. W niektórych zakresach energii można zauważyć obecność tła, które może wpływać na intensywności interesujących nas pików. Z drugiej strony, istnieją zakresy, w których widmo eksperymentalne *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ jest całkowicie płaskie między pikami, co wskazuje na zbyt mocne odjęcie widma *para* $\text{H}_2\text{-CO}$. Może to sugerować, że intensywności sąsiadujących pików są niższe od ich rzeczywistych wartości. Kolejną kwestią jest temperatura eksperymentalna. Chociaż w pracy [15] podano, że temperatura, w której zarejestrowano widmo, wynosiła 49 K, to w pracy [14], gdzie widmo *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ zostało zaprezentowane po raz pierwszy, przytoczono różne wartości temperatury dla różnych fragmentów pomiarów: 47 K, 47.5 K, 48 K i 49 K. Co więcej, widmo było rejestrowane oddzielnie w pięciu zakresach energii. W związku z tym interesujące jest, jak bardzo intensywności analizowane w tej pracy zależą od temperatury.

Porównaliśmy względne intensywności teoretyczne dla skrajnych wartości temperatur: $T = 49$ K i $T = 47$ K. Okazało się, że najbardziej intensywne przejście w $T = 49$ K (o energii 8.8958 cm^{-1}), $(7, e, 4, 1) \leftarrow (6, e, 3, 0)$, nie jest już najintensywniejsze dla $T = 47$ K, gdyż nieco większą intensywność ma przejście $(6, e, 3, 1) \leftarrow (5, e, 1, 0)$ o energii 6.5823 cm^{-1} .

Aby porównać względne intensywności dla obu temperatur, odnieśmy się w obu przypadkach do teoretycznej intensywności tego samego przejścia $(7, e, 4, 1) \leftarrow (6, e, 3, 0)$, czyli dla obu temperatur przyjmujemy jego intensywność równą 1. Następnie, dla danego przejścia możemy porównać względną intensywność dla $T = 49$ K, I_{49} , ze względną intensywnością dla $T = 47$ K, I_{47} . Przeanalizujemy dwa stosunkowo silne przejścia, dla których zmiany intensywności są największe przy obniżeniu temperatury z 49 K do 47 K. Dla przejścia $(7, e, 2, 1) \leftarrow (8, e, 3, 0)$ o energii -10.1102 cm^{-1} intensywność zmniejsza się z $I_{49} = 0.710$ do $I_{47} = 0.697$, co daje względną zmianę intensywności $(I_{47} - I_{49})/I_{49}$ równą -1.83% . Na drugim biegunie znajduje się przejście $(2, e, 2, 1) \leftarrow (1, e, 1, 0)$ o energii 2.5741 cm^{-1} , którego intensywność wzrasta z $I_{49} = 0.401$ do $I_{47} = 0.410$, co daje względną zmianę $(I_{47} - I_{49})/I_{49}$ równą $+2.24\%$. Zatem, dla omawianego przejścia użycie $T = 47$ K zamiast 49 K prowadzi do 4-procentowej różnicy w intensywnościach przejść.

Intensywności eksperymentalne, podobnie jak teoretyczne, są względne, więc obie te grupy musieliśmy zorientować też względem siebie. Najsilniejsze teoretyczne przejście w temperaturze $T = 49$ K występuje dla energii 8.8958 cm^{-1} i to właśnie jemu przypisaliśmy intensywność równą 1. Względna intensywność eksperymentalna dla tego przejścia, podana w [15], wynosiła 0.956 i została uzyskana przez przemnożenie zmierzonej intensywności przez 4, aby była w przybliżeniu równa 1. Zatem znormalizowane intensywności eksperymentalna i teoretyczna różnią się o 4.4%. Naturalniejsze byłoby przypisanie tej intensywności eksperymentalnej wartości równej 1, jednak pozostawiliśmy intensywność eksperymentalną na poziomie 0.956 dla zgodności z [15]. W rzeczywistości nie ma to większego znaczenia, ponieważ niepewności względnych intensywności eksperymentalnych dla układu *ortho*H₂-CO wynoszą kilka procent. Wynika to głównie z różnych temperatur zastosowanych przy rejestracji różnych fragmentów widma, mieszczących się w zakresie od 47 K do 49 K [14, 15], jak omówiono wcześniej, ale także z innych drobnych źródeł, np. odejmowania widma *para*H₂-CO czy odejmowanie sygnałów od przejść rotacyjnych w CO, które to procedury nigdy nie są idealne. Reasumując, drobne niepewności intensywności nie mają większego wpływu na przypisania i dedukcję poziomów energetycznych.

Dyskutowane powyżej najintensywniejsze w widmie teoretycznym przejście, $(7, e, 4, 1) \leftarrow (6, e, 3, 0)$ o energii 8.8958 cm^{-1} , jest dość dobrze odseparowane od innych przejść. Wydaje się świetnym kandydatem, aby być wzorem do modelowania linii widmowej, który potem moglibyśmy stosować do całego widma, istnieje jednak pewna przeszkoda. Przejście to zachodzi pomiędzy stanem związanym $(6, e, 3, 0)$ a stanem rezonansowym $(7, e, 4, 1)$,

gdzie szerokość rezonansu wynosi $9.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (określona na podstawie obliczeń zderzeniowych). Chociaż ta wartość może wydawać się nieistotna w porównaniu z szerokością linii przejścia równą około $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, to jednak profil linii eksperymentalnej będzie nieco poszerzony w porównaniu z liniami odpowiadającymi przejściom pomiędzy dwoma stanami związanymi. Przejście to nie powinno być więc użyte jako linia „modelowej” do analitycznego opisu typowego kształtu linii przejścia typu związany-związany.

Kształty linii teoretycznych modelowaliśmy za pomocą profili Voigta. Pojedyncza teoretyczna linia widmowa odpowiadająca przejściu o intensywności I (obliczonej zgodnie ze wzorem (55)) reprezentowana jest przez funkcję

$$V_I(x) = \eta \cdot I \cdot V(x; \sigma, \gamma),$$

gdzie profil Voigta zdefiniowany jest jako spłot funkcji Gaussa i Lorentza:

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx',$$

przy czym

$$G(x; \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad \text{oraz} \quad L(x; \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + x^2}.$$

Parametry zostały przyjęte jako $\sigma = 0.00175$ oraz $\gamma = 0.00310$ (patrz niżej), a współczynnik skalujący $\eta = 0.0038\pi$ został dobrany tak, aby wysokość $V_I(x)$ była równa 1 dla przejścia o energii 8.8958 cm^{-1} . Podkreślimy, że wartości σ , γ i η ustaliliśmy jednorazowo i wykorzystywaliśmy do modelowania linii dla wszystkich przejść. Ponieważ profil Voigta $V(x; \sigma, \gamma)$ jest znormalizowany,

$$\int_{-\infty}^{\infty} V(x; \sigma, \gamma) dx = 1,$$

to funkcja $V_I(x)$, którą stosujemy do reprezentacji linii widmowych, jest proporcjonalna do intensywności I obliczonej z odpowiedniego wzoru.

Aby dobrać parametry definiujące profil Voigta, wybraliśmy niewielki podzbiór linii zarejestrowanych w widmie *ortho*H₂–CO, z których każda została przypisana do tylko jednego przejścia teoretycznego o dużej intensywności. Następnie dobraliśmy parametry funkcji Voigta tak, aby po przemnożeniu przez intensywność teoretyczną danej linii, otrzymać kształt odtwarzający linię eksperymentalną z dokładnością do kilku procent. Na rys. 26 zaprezentowano kilka przypadków zastosowania profilu Voigta. Na wstępie warto podkreślić, że tylko linia doświadczalna zaprezentowana w panelu A należała do zbioru, który posłużył do wyznaczenia parametrów profilu Voigta, natomiast zgodność obserwowana w innych panelach może być uznana za potwierdzeniem poprawności wyboru tych parametrów.

Przykłady zebrane w poszczególnych panelach rys. 26 dobrane są tak, aby zilustrować typowe sytuacje i problemy pojawiające się przy przeprowadzonej przez nas analizie widna doświadczalnego wspomaganą przez wyniki teoretyczne. Przejście $(7, e, 2, 1) \leftarrow (6, e, 1, 0)$, przedstawione na rys. 26A, angażuje stan rezonansowy $(7, e, 2, 1)$ o obliczonej szerokości równej $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, podczas gdy szerokość linii eksperymentalnej dla tego przejścia wynosi około $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Oznacza to, że naturalna szerokość stanu $(7, e, 2, 1)$ jest ponad cztery rzędy wielkości mniejsza niż szerokość linii i nie wpływa w sposób zauważalny na jej szerokość, więc rozważane przejście może być użyte w procedurze dopasowywania parametrów kształtu linii. Możemy zatem modelować tę linię IR oraz inne powstałe na skutek przejść z udziałem wąskich rezonansów tak samo, jak przejścia pomiędzy dwoma stanami związanymi. Typowe różnice pomiędzy intensywnościami teoretycznymi i eksperymentalnymi nie przekraczają kilku procent. Na przykład, jeśli intensywność linii teoretycznej na rys. 26A byłaby pomnożona przez 1.03, zgodność z pikiem eksperymentalnym byłaby idealna. Podobną dokładność udało się osiągnąć dla wszystkich pików z zestawu użytego do wyznaczenia parametrów profilu Voigta. Warto podkreślić, że we wszystkich panelach na rys. 26 bazowa funkcja Voigta jest mnożona wyłącznie przez intensywność teoretyczną, bez żadnych dodatkowych modyfikacji. Należy jednak zauważyć, że stosowany przez nas profil Voigta nie nadaje się do opisu kształtu linii widmowej, jeśli stan zaangażowany w przejście angażuje szeroki rezonans. Na przykład, szeroki pik o energii 9.6059 cm^{-1} , przedstawiony na panelu B, odpowiada przejściu między dwoma stanami rezonansowymi: $(8, e, 3, 1) \leftarrow (7, e, 2, 0)$. Rezonans $(7, e, 2, 0)$ jest stosunkowo wąski, $\Gamma = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, ale szerokość rezonansu $(8, e, 3, 1)$ wynosi $1.13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, czyli jest duża. Nie próbowaliśmy dopasowywać kształtu takich linii, ale wykorzystywaliśmy informacje o szerokości rezonansowej jakościowo, np. aby je zidentyfikować. Jeśli szeroka linia mogła zostać przypisana do pojedynczego przejścia, wówczas wyznaczano położenie maksimum tej linii i wykorzystywano je w procedurze dedukcji poziomów energetycznych.

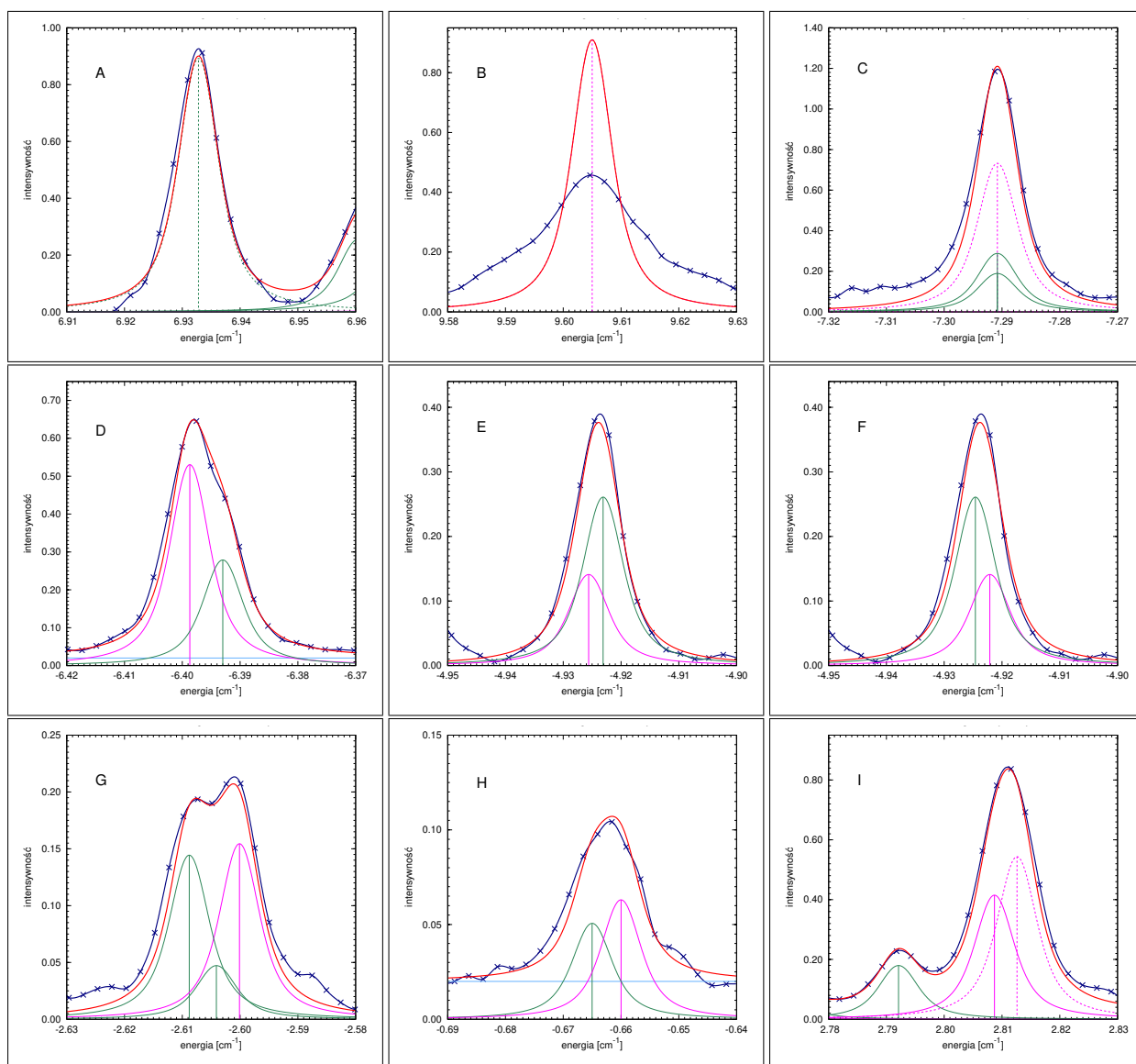
Wybór profilu linii, który dobrze odtwarzał profil eksperymentalny, był kluczowy w procedurze udoskonalania przypisań poszczególnych linii eksperymentalnych, polegającej na sprawdzeniu poprawności już zrobionych przypisań, ewentualnym ich poprawieniu, oraz czasami zrobieniu nowych. Takie przypisanie to z jednej strony wskazanie stanów początkowego i końcowego, $(J', P', n'_{J', P'}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J, P}, 0)$, które definiuje przejście, a z drugiej strony precyzyjne określenie energii takiego przejścia. To drugie zadanie jest szczególnie trudne, gdy linia w widmie powstała jako superpozycja dwóch lub więcej przejść. Powiedzmy, że

wiemy tylko, że jakaś linia powstała z dwóch przejść i znamy model profilu każdej z linii składowych. Nieznane położenia tych linii i ich intensywności możemy potraktować jako parametry, które trzeba dobrać tak, aby możliwie dokładnie odtworzyć linię eksperymentalną. W tym przypadku mamy więc 4 parametry (dwie energie i dwie intensywności), które trzeba wyznaczyć. W efekcie takiego dopasowania poznalibyśmy energie przejść składowych oraz ich intensywności. Otrzymane wartości obarczone są oczywiście pewnym błędem, który byłby jeszcze większy, gdybyśmy analizowali linię widmową składającą się np. z trzech przejść. Oczywiście, procedura znajdowania energii przejść byłaby znacznie dokładniejsza, gdybyśmy znali ich intensywności, co ograniczyłoby liczbę parametrów do wyznaczenia. Okazało się, że można w tym celu wykorzystać intensywności teoretyczne. Pokażemy teraz, jak działa taka ograniczona procedura, sprowadzająca się tylko do wyznaczenia energii przejść. Zrobimy to na kilku przykładach zilustrowanych na panelach od C do I na rys. 26.

Na panelu C występują trzy niemal idealnie nakładające się przejścia. W tym przypadku można z bardzo dużą pewnością przypisać im tę samą energię. Intensywności pików odpowiadających każdemu z tych przejść zostały wzięte z obliczeń. Z wykresu widać, jak bliska intensywności eksperymentalnej jest wypadkowa intensywność teoretyczna. Linia eksperymentalna przedstawiona na panelu D jest wyraźnie asymetryczna, a z obliczeń teoretycznych wiadomo, że pochodzi od dwóch przejść. Wykorzystując intensywności teoretyczne i dopasowane energie przejść, można zbudować profil teoretyczny niemal idealnie pokrywający się z eksperymentem. W tym przypadku należało dodać niewielką stałą wartość do intensywności, aby uwzględnić wpływ tła. Na panelach E i F rozpatrzono tę samą linię eksperymentalną. Z teorii wiadomo, że składa się ona z dwóch przejść pomiędzy stanami związanymi, jednak jest zbyt szeroka, aby mogła być superpozycją dwóch takich przejść o jednakowej energii. Dlatego składowe przejścia muszą być przesunięte względem środka linii. Niestety, jak pokazano na tych panelach, nie ma jednoznacznej odpowiedzi, które ustawienie przejść jest poprawne. Dlatego w tym przypadku przypisaliśmy obydwu przejściom tę samą energię, chociaż wprowadza to niepewność sięgającą 0.002 cm^{-1} . Panel G prezentuje przykład linii z dwoma maksimami. Przejścia składowe mają podobne intensywności, ale jedno z nich można było wyznaczyć na podstawie poziomów energetycznych uzyskanych we wcześniejszych etapach procedury (omówione w dalszej części). Zatem, łącząc dane teoretyczne i eksperymentalne, znamy kolejność dwóch przejść na osi energii i korzystając z intensywności teoretycznych, możemy dopasować ich energie do profilu eksperymentalnego. Aby uzyskać niemal idealną zgodność, trzeba było również uwzględnić w bilansie intensywności trzecie, znacznie słabsze

przejście, którego pozycję również uzyskano z wyznaczonych wcześniej poziomów energetycznych. Kolejna analiza, oparta na danych zarówno z teorii, jak i eksperymentu, przedstawiona jest na panelu H. Stosunkowo słaba linia eksperymentalna jest zdecydowanie zbyt szeroka, by pochodziła z pojedynczego przejścia, a widmo teoretyczne wykazuje, że tworzą ją dwa przejścia. Jeśli energię jednego z nich wyznaczymy na podstawie poziomów energetycznych uzyskanych we wcześniejszych etapach, a intensywności weźmiemy z teorii, to pozostaje do dopasowania tylko jeden parametr – energia drugiego przejścia. Aby całkowicie dopasować profil teoretyczny do eksperymentalnego, należało dodać pewną stałą wartość do intensywności, odpowiadającą stosunkowo silnemu tłu. Ostatni przykład doprecyzowania pozycji linii przedstawiono na panelu I. Tym razem dwa stosunkowo silne przejścia nakładają się, tworząc jedną linię. Z rozważań teoretycznych nie możemy być pewni, jaka jest kolejność tych przejść na osi energii. Jednak użyliśmy wcześniej wyznaczonych eksperymentalnych poziomów energetycznych aby otrzymać położenie jednej z tych składowych. Wówczas pozostało tylko wyznaczenie energii drugiego przejścia. Ponadto trzeba było uwzględnić jedno słabsze, nieco przesunięte, przejście, aby odtworzyć interesującą nas silniejszą linię w optymalny sposób.

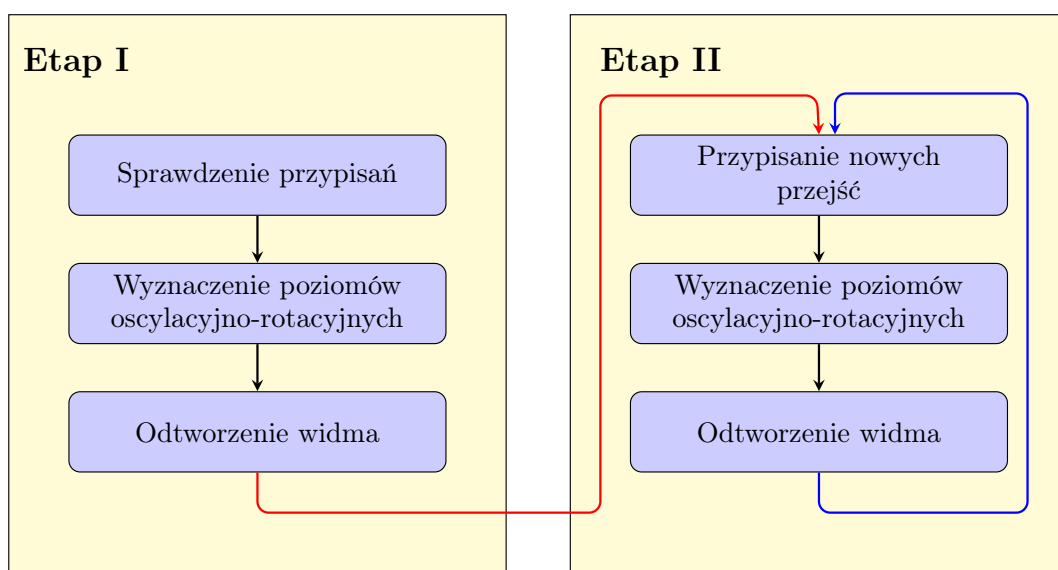
Reasumując: najpierw dokonaliśmy sprawdzenia przypisań z [15, 16], ze szczególnym uwzględnieniem przejść, którym wcześniej przypisano tę samą energię. Zaktualizowany zbiór przejść stanowił punkt wyjścia do procedury wyznaczania eksperymentalnych poziomów energii oscylacyjno-rotacyjnych. Następnie systematycznie powracaliśmy do analizy poszczególnych linii widmowych, w celu identyfikacji mniej oczywistych przypisań, korzystając ze znajomości już wyznaczonych poziomów eksperymentalnych. Proces ten zostanie opisany w kolejnych rozdziałach.



Rysunek 26: Przykłady linii z eksperymentalnego widma dla *orto*H₂-CO i jego analiza mająca na celu poprawienia wyznaczania energii przejść. Symbole „x”, które oznaczają intensywności sygnału zmierzone dla próbkowanej wartości energii, połączone są niebieską linią otrzymaną z lokalnej interpolacji wielomianami trzeciego stopnia (cubic splines). Pionowe odcinki umieszczone są w miejscach odpowiadających energiom przejść, a ich pozycje zostały dopasowane w sposób opisany w rozdziale VI.A. Długości tych odcinków odpowiadają intensywnościom teoretycznym. Dla każdego odcinka narysowany jest odpowiadający mu profil Voigta. Przejścia o parzystości (+) ← (−) zaznaczone są na różowo, a te o parzystości (−) ← (+) na zielono. Linie ciągłe użyte są do przejść pomiędzy dwoma stanami związanymi, podczas gdy linie przerywane oznaczają przejścia, w których przynajmniej jeden ze stanów jest rezonansem. Poziome linie błękitne pojawiające się w niektórych panelach reprezentują stały sygnał tła obecny w okolicy niektórych rozważanych linii eksperymentalnych. Całkowity obliczony profil, będący sumą profili Voigta i stałej imitującej tło, narysowany jest linią czerwoną.

VI.B. Wyznaczanie eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych

Omówmy teraz, opracowany w trakcie badań prowadzących do niniejszej dysertacji, protokół dedukcji poziomów energetycznych, który umożliwił pełną rekonstrukcję oscylacyjno-rotacyjnej struktury energetycznej kompleksu *ortho*H₂–CO w oparciu o dane eksperymentalne. Opracowany algorytm dedukcji bazuje na ścisłej integracji danych eksperymentalnych z precyzyjnymi wynikami obliczeń teoretycznych. Procedura ma charakter iteracyjny i składa się z dwóch etapów, oznaczonych dalej *Etap I* i *Etap II* (rys. 27).



Rysunek 27: Schemat algorytmu wyznaczania energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych z eksperymentu z wykorzystaniem widma teoretycznego.

Każdy z etapów składa się z sekwencji trzech kroków, które są odpowiednio bardzo podobne, jednak ich funkcja i zastosowanie nieco się różnią.

1. Przypisanie lub sprawdzenie już przypisanych przejść eksperymentalnych w oparciu o wygenerowane widmo teoretyczne.
2. Wyznaczenie poziomów energetycznych – na podstawie przejść o wspólnym stanie początkowym lub końcowym wyznaczone są różnice energii między poziomami, a następnie konstruowana jest sieć powiązań umożliwiającą wyznaczenie ich względnych wartości.
3. Rekonstrukcja widma i walidacja przypisań – wygenerowane na podstawie poziomów przypisanych w kroku pierwszym widmo, wykorzystujące teoretyczne intensywności,

porównywane jest z eksperymentalnym, co pozwala na ocenę poprawności przypisań i ewentualne dalsze uzupełnienie listy przejść.

Procedura realizowana jest iteracyjnie do momentu, w którym dostępna informacja eksperymentalna zostaje w pełni wykorzystana. Zastosowanie tej metody umożliwiło wyznaczenie energii dla 84% teoretycznie przewidywanych poziomów energetycznych kompleksu *orto*H₂–CO. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono szczegółowy opis implementacji każdego z etapów algorytmu.

Jak już wspomniano na początku rozdziału, korzystając z parzystości p , przejścia można podzielić na dwie grupy: $(+) \leftarrow (-)$ oraz $(-) \leftarrow (+)$. Przejścia z różnych grup nie mieszają się i mogą być analizowane niezależnie. Przykładowe przejścia z grupy $(+) \leftarrow (-)$:

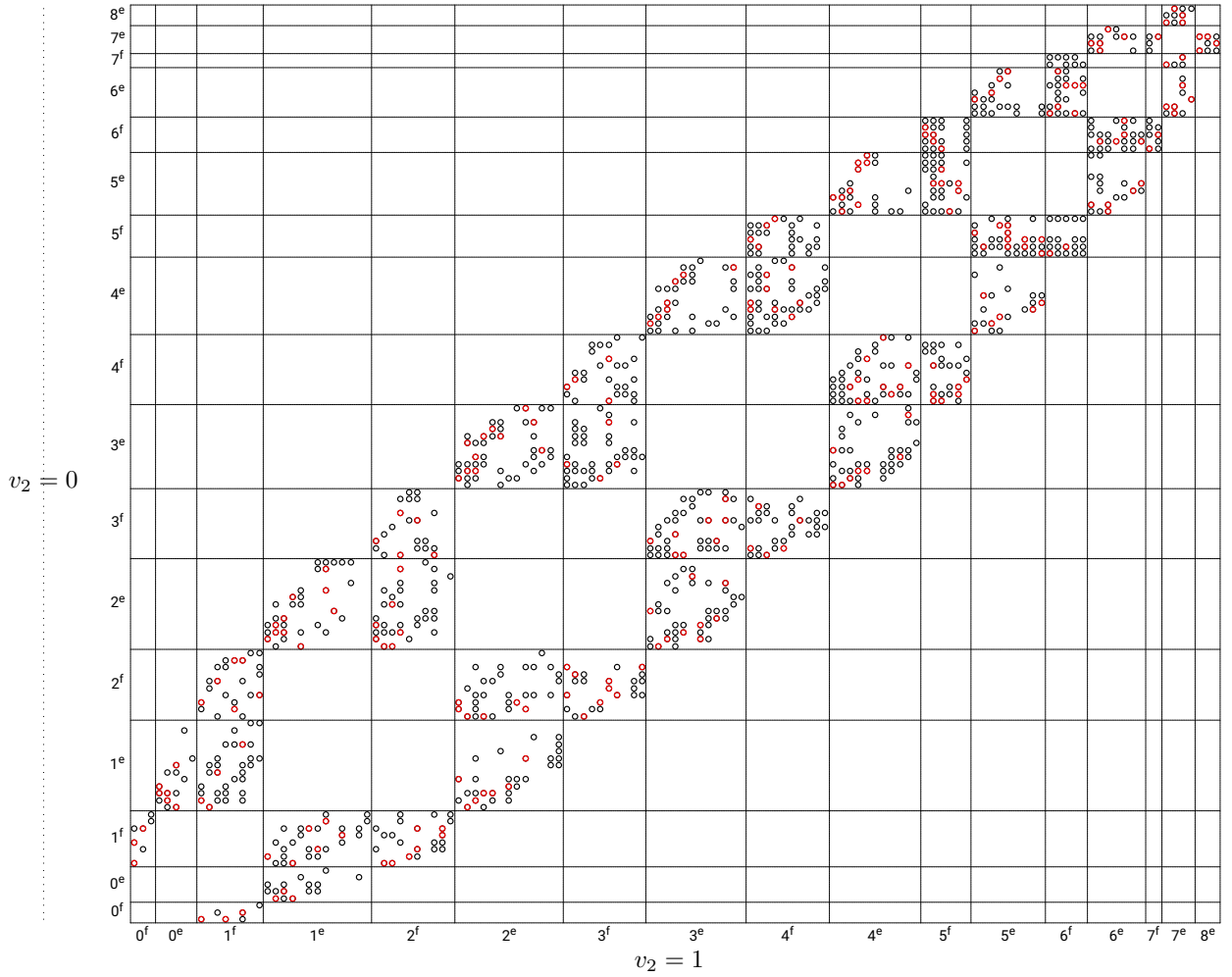
$$(2, e, 2, 1) \leftarrow (1, e, 1, 0), \quad (4, e, 4, 1) \leftarrow (4, f, 1, 0)$$

oraz z grupy $(-) \leftarrow (+)$:

$$(3, e, 6, 1) \leftarrow (2, e, 2, 0), \quad (4, f, 1, 1) \leftarrow (4, e, 2, 0).$$

Opis algorytmu przedstawmy na przykładzie przejść typu $(+) \leftarrow (-)$ i wyznaczaniu poziomów dla stanów z stanów $v_2 = 0$. Ze względu na brak mieszania się grup przejść, poziomów energetycznych wyznaczonych z grupy $(+) \leftarrow (-)$ nie można zorientować względem poziomów wyznaczonych z drugiej grupy przejść. Jako punkt odniesienia wybierzmy najniższe energie w każdej grupie. Dlatego pomimo, że z rozważań teoretycznych wiadomo, że stan podstawowy to $(1, e, 1, v_2)$, to korzystając tylko z eksperymentu w podczerwieni jesteśmy co najwyżej w stanie powiedzieć, że jest on stanem podstawowym dla grupy o parzystości $p = (-)$. Podobnie stwierdzimy, że dla stanów $p = (+)$, stanem o najniższej energii jest $(1, f, 1, v_2)$. Aby zachować w poniższych rozważaniach spójność z oznaczeniami dla przejść, podczas których zmienia się symetria oscylacyjno-rotacyjnej funkcji falowej, stosujemy tutaj nieortodoksyjne oznaczenia parzystości p , $(+)$ i $(-)$, które odpowiadają wartościom $+1$ i -1 .

Działanie algorytmu zostanie również zilustrowane graficznie. Wprowadźmy reprezentację widma za pomocą diagramu, rys. 28, w której każdemu przejściu odpowiada punkt na dwuwymiarowej siatce, gdzie na osi poziomej wskazujemy stany końcowe z $v_2 = 1$, a na osi pionowej stany początkowe z $v_2 = 0$. Na rysunku 28, prezentującym pierwszym diagram z serii, zaznaczono wszystkie przejścia teoretyczne, których względna intensywność jest większa niż 0.01. Jeśli dane przejście zostało przypisane w eksperymencie, to odpowiadający mu punkt zaznaczono kolorem czerwonym. W każdym bloku symetrii J^P stany uporządkowane są zgodnie z wartościami $n_{J,P}$.



Rysunek 28: Graficzna reprezentacja widma w podczerwieni kompleksu *ortho*H₂-CO.

Omówmy teraz kolejne kroki algorytmu wyznaczania energii oscylacyjno-rotacyjnych.

Krok i) Wstępna klasyfikacja danych wejściowych.

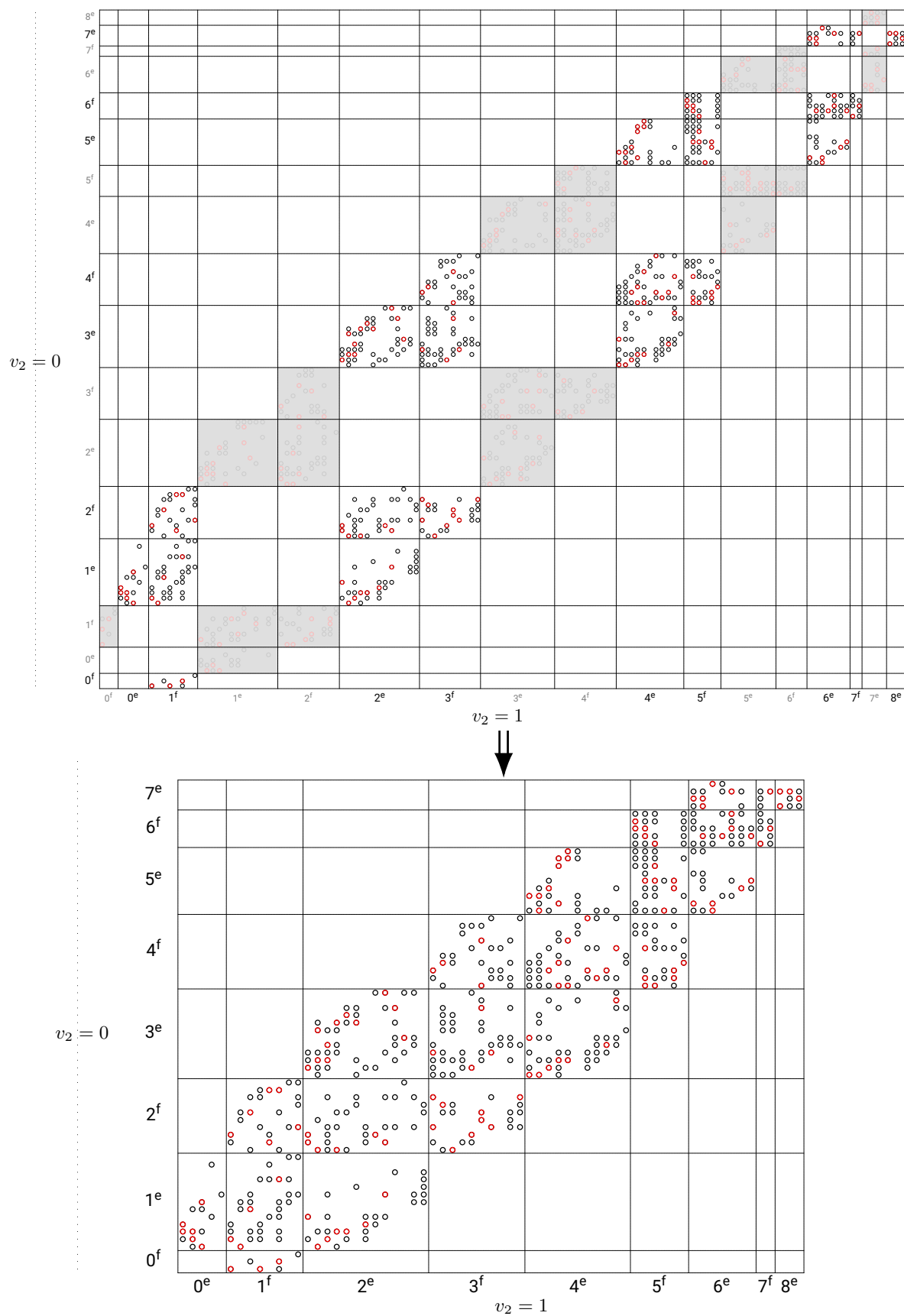
Do programu wczytywana jest pełna lista proponowanych przejść, czyli wartości zmiennych definiujących $(J', P', n'_{J,P}, 1) \leftarrow (J, P, n_{J,P}, 0)$ oraz energii przejść E_{trans} .

J'	P'	$n'_{J,P}$	v'_2	J	P	$n_{J,P}$	v_2	E_{trans}
2	<i>e</i>	2	1	1	<i>e</i>	1	0	2.5732
4	<i>e</i>	4	1	4	<i>f</i>	1	0	1.6178
7	<i>e</i>	1	1	7	<i>f</i>	1	0	-6.3010
3	<i>f</i>	7	1	3	<i>e</i>	4	0	9.3060
...								

Lista przejść jest dzielona na dwie grupy, przejścia typu $(+) \leftarrow (-)$ oraz $(-) \leftarrow (+)$. Od tego miejsca możemy rozważać cztery niezależne przypadki:

- 1) wyznaczanie stanów z $v_2 = 0$ i $p = (-)$ [oznaczany dalej $(v_2, p) = (0, -)$],
- 2) wyznaczanie stanów z $v_2 = 1$ i $p = (+)$ $[(v_2, p) = (1, +)]$,
- 3) wyznaczanie stanów z $v_2 = 0$ i $p = (+)$ $[(v_2, p) = (0, +)]$,
- 4) wyznaczanie stanów z $v_2 = 1$ i $p = (-)$ $[(v_2, p) = (1, -)]$,

Energie stanów dla przypadków pierwszego i drugiego otrzymuje się z analizy przejść $(+) \leftarrow (-)$, a dla przypadków trzeciego i czwartego z $(+) \leftarrow (-)$. Analiza każdego przypadku jest analogiczna, więc w dalszej części pracy prezentowane są kolejne kroki algorytmu dla przypadku pierwszego. Na górnym diagramie z rys. 29, zacieniowane obszary to przejścia z grupy $(-) \leftarrow (+)$, które z perspektywy realizacji algorytmu dla pierwszego przypadku nie wnoszą żadnej informacji. W dalszej części analizy zbędne obszary zostały usunięte z diagramu, czyli ograniczamy się do przejść zaznaczonych schematycznie w dolnym diagramie z rys. 29.



Rysunek 29: Graficzna reprezentacja widma w podczerwieni kompleksu *ortho*-H₂-CO, zacieniowane obszary prezentują przejścia z grupy $(-)$ $\leftarrow$ $(+)$.

Krok ii) Budowa klastrów.

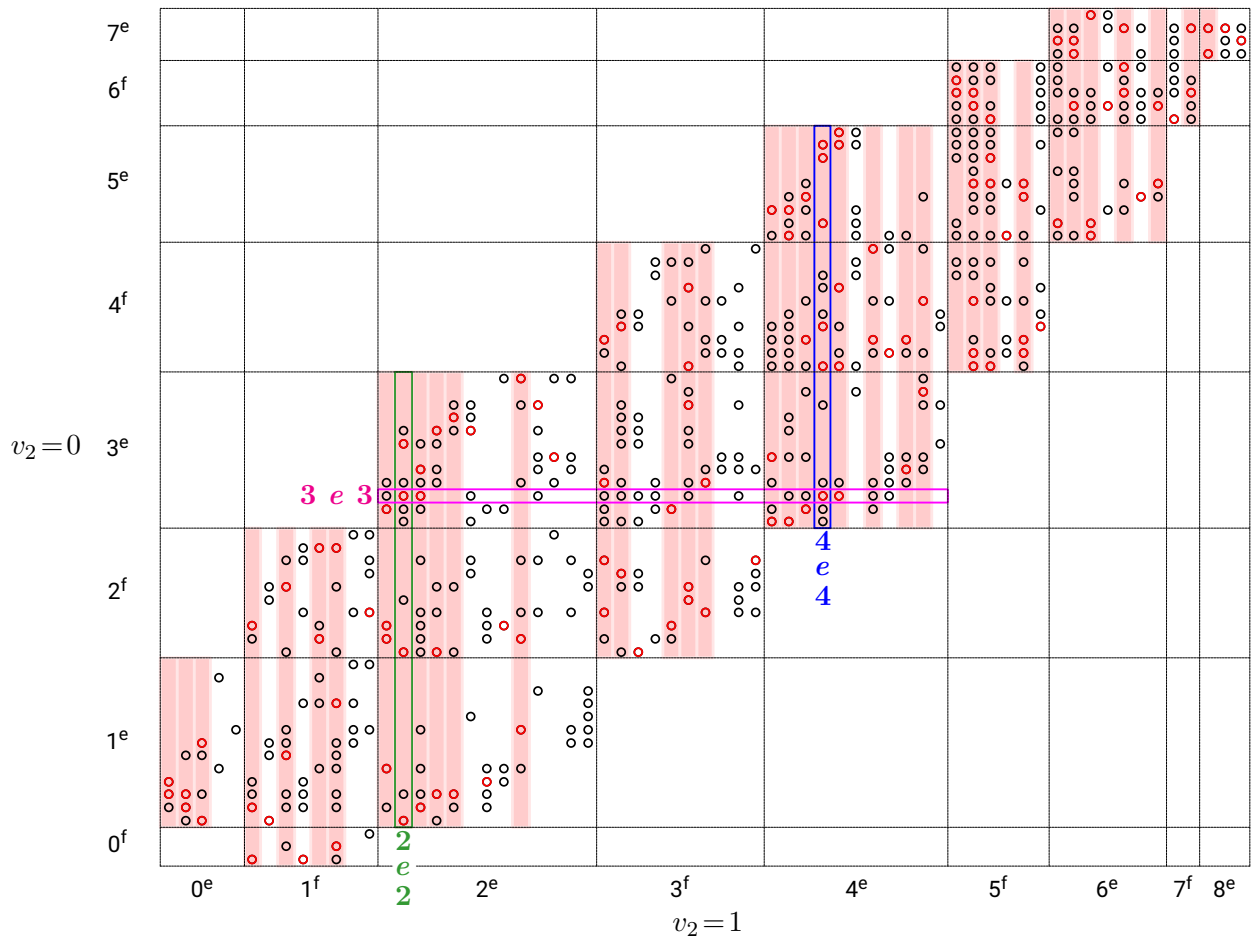
Dla analizowanego przypadku, tj. wyznaczania poziomów z grupy $(v_2, p) = (0, -)$, *klaster* definiujemy jako zbiór przejść posiadających wspólny stan końcowy. Oznacza to, że wszystkie przejścia należące do danego klastra wychodzą z różnych stanów z $(v_2, p) = (0, -)$ i prowadzą do jednego, wspólnego stanu $(v_2, p) = (1, +)$. Ze względu na tę strukturę, klaster identyfikujemy używając oznaczenia tego wspólnego stanu końcowego. Pogrupowanie danych w klastry umożliwia wyznaczenie relacji energetycznych między poziomami $(v_2, p) = (0, -)$ z wykorzystaniem metody kombinacji różnic. Wymagamy, aby każdy klaster zawierał co najmniej dwa przypisane przejścia, klastry jednoelementowe nie są uwzględniane w dalszej analizie.

Poniżej przedstawiono dwa przykładowe klastry, $(2, e, 2, 1)$ oraz $(4, e, 4, 1)$, w postaci tabel zawierających zbiór przejść, których stanem końcowym jest wspólny poziom $(v_2, p) = (1, +)$. Klastry te użyliśmy wcześniej na rys. 25 do zilustrowania metody kombinacji różnic. Aby uprościć nieco symbol $(J, P, n_{J,P}, v_2)$, stosowany do oznaczania poziomów energetycznych, wprowadźmy dla potrzeb tego rozdziału skrócony zapis. Niech $(J, P, n_{J,P}) \equiv (J, P, n_{J,P}, 0)$, a $[J, P, n_{J,P}] \equiv (J, P, n_{J,P}, 1)$.

J'	P'	$n'_{J,P}$	v'_2	J	P	$n_{J,P}$	v_2	E_{trans}
klaster $(2, e, 2, 1) \equiv [2, e, 2]$								
2	e	2	1	1	e	1	0	2.5732
2	e	2	1	3	e	7	0	-9.3681
2	e	2	1	3	e	3	0	-4.2942
2	e	2	1	2	f	1	0	-0.3765
klaster $(4, e, 4, 1) \equiv [4, e, 4]$								
4	e	4	1	3	e	3	0	4.9120
4	e	4	1	5	e	8	0	-9.5209
4	e	4	1	5	e	7	0	-8.3016
4	e	4	1	4	f	4	0	-3.2622
4	e	4	1	5	e	2	0	0.9083
4	e	4	1	4	f	1	0	1.6178
...								

Uprzedzając nieco wypadki wspomnijmy, że w trakcie całej procedury wyodrębniliśmy 37 klastrów dla rozważanego przypadku $(v_2, p) = (0, -)$. Na rysunku 30 wszystkie wykryte klastry zaznaczono jako pionowe pasy. Każdy zawiera co najmniej dwa przypisane przejścia kończące się w tym samym stanie $v_2 = 1$. Klastry $[2, e, 2]$ oraz $[4, e, 4]$, zaprezentowane na diagramie z rys. 25 i omówione wcześniej, zostały dodatkowo wyróżnione. Można zauważyć,

że pas odpowiadający klastrowi $[2, e, 2]$ zawiera cztery czerwone kółka, a pas odpowiadający $[4, e, 4]$ – sześć czerwonych kółek, co jest zgodne z liczbą przejść w odpowiednich ramkach na rys. 25. W kolejnym kroku wszystkie klastry analizujemy pod względem obecności wspólnych stanów. Jeżeli uda się zidentyfikować takie powiązania, to odpowiadające im klastry są łączone. Kolejne dołączane klastry pozwalają zbudować nowy zbiór przejść, który nazwalismy klastrem głównym. Elementy klastra głównego mogą zostać wykorzystane w dalszej części algorytmu do wyznaczania energii poziomów oscylacyjno-rotacyjnych na podstawie przejść eksperymentalnych. W trakcie całej procedury dla układu *orto*H₂–CO, wszystkie klastry udało się połączyć w jeden klaster główny. Graficznie klastry połączone można rozpoznać dzięki temu, że zacieniowane obszary dają się połączyć horyzontalnym paskiem przechodzącym przez czerwone punkty, które reprezentują przypisane przejścia. Na rys. 30 pokazano przykład takiego połączenia dla klastrów $[2, e, 2]$ i $[4, e, 4]$, które łączą się poprzez wspólny stan $(3, e, 3)$ (patrz też rys. 25).



Rysunek 30: Schemat budowania klastrów. Klastry $[2, e, 2]$ oraz $[4, e, 4]$ zostały wyróżnione jako przykład połączenia w klaster główny poprzez wspólny stan $(3, e, 3)$.

Krok iii) Tworzenie płaszczyzn.

W ramach każdego klastra budujemy *płaszczyznę*, czyli macierz różnic energii pomiędzy stanami typu $(v_2, p) = (0, -)$, które uczestniczą w przejściach do wspólnego stanu końcowego z $(v_2, p) = (1, +)$. Ponieważ wszystkie przejścia w danym klastrze kończą się w tym samym stanie, możliwe jest wyznaczenie wszystkich różnic pomiędzy stanami początkowymi typu $(v_2, p) = (0, -)$ z danego klastra.

Przyjmijmy oznaczenie X dla wspólnego stanu końcowego z bloku $(v_2, p) = (1, +)$ oraz $\alpha, \beta, \dots$ dla stanów początkowych z $(v_2, p) = (0, -)$. Energia przejścia ze stanu α do X wyraża się wzorem:

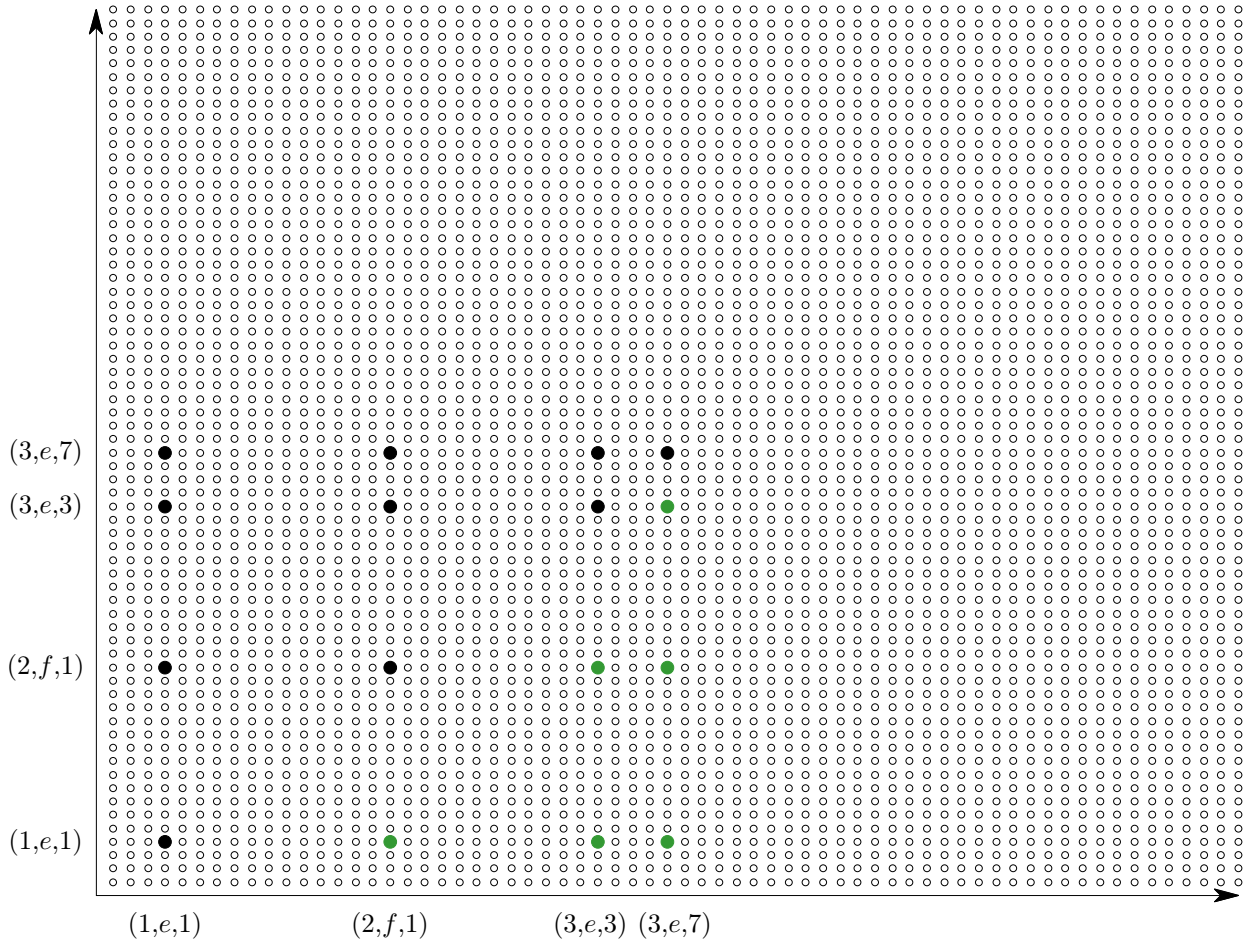
$$E_{\text{trans}}^{X \leftarrow \alpha} = E_X - E_\alpha.$$

Odejmując od siebie dwie energie przejść o wspólnym stanie końcowym X , otrzymujemy:

$$E_{\text{trans}}^{X \leftarrow \alpha} - E_{\text{trans}}^{X \leftarrow \beta} = E_\beta - E_\alpha \equiv \Delta_{\alpha\beta},$$

co odpowiada różnicy energii pomiędzy stanami α i β z bloku $(v_2, p) = (0, -)$.

W celu zilustrowania tego kroku pozostajemy przy przykładzie klastra $[2, e, 2]$, w którym występują cztery stany początkowe: $\{(1, e, 1), (2, f, 1), (3, e, 3), (3, e, 7)\}$. Każdy punkt na płaszczyźnie reprezentuje jedną różnicę $\Delta_{\alpha\beta}$. Warto zauważyć, że $\Delta_{\beta\alpha} = -\Delta_{\alpha\beta}$ oraz $\Delta_{\alpha\alpha} = 0$, dlatego zbiór punktów można formalnie zredukować z N^2 do $N(N-1)/2$, gdzie N to liczba stanów $(v_2, p) = (0, -)$ angażowanych w przejścia w danym klastrze. Na osiach rysunku 31 prezentującego płaszczyznę powstającą z klastra $[2, e, 2]$, stany ułożone są zgodnie z porządkiem leksykograficznym. Przyjmujemy, że dla $\beta \geq \alpha$ punkt nie wnosi nowej informacji i zostaje usunięty. Punkty reprezentujące różnice $\Delta_{\alpha\beta}$ niosące nową informację zostały zaznaczone kolorem zielonym.

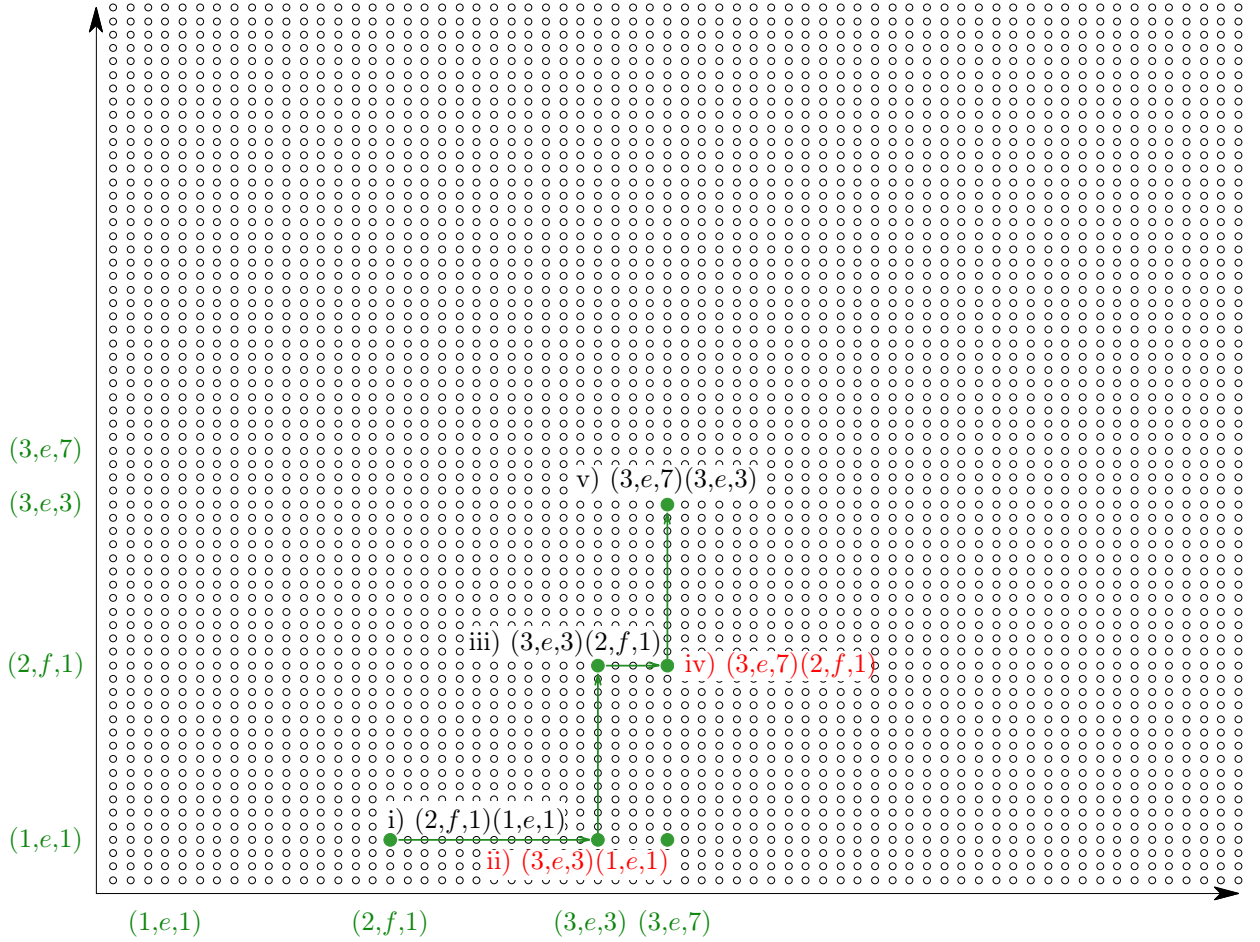


Rysunek 31: Schemat płaszczyzny związanej z klastrem $[2, e, 2]$.

Krok iv) Budowanie łańcuchów.

W ramach zbioru płaszczyzn budujemy struktury zwane *łańcuchami*. Każdy łańcuch stanowi uporządkowaną sekwencję różnic energetycznych $\Delta_{\alpha\beta}$ pomiędzy stanami $v_2 = 0$, przy czym poszczególne różnice muszą być logicznie połączone, koniec jednej stanowi początek następnej, jak np. $\Delta_{\alpha\beta}$, $\Delta_{\beta\gamma}$, itd.

Budowę łańcucha rozpoczynamy od pierwszej płaszczyzny w zbiorze. Ogniwem łańcucha jest różnica $\Delta_{\alpha\beta}$, do którego można dołączyć kolejne ogniwo $\Delta_{\beta\gamma}$. Jeżeli w danej płaszczyźnie nie da się już kontynuować budowy, łańcuch przechodzi do kolejnej płaszczyzny. W ten sposób łańcuch może łączyć punkty pochodzące z różnych płaszczyzn. Dla zilustrowania tej procedury posłużymy się znanym już klastrem $[2, e, 2]$.



Rysunek 32: Schemat płaszczyzny związanej z klastrem $[2, e, 2]$.

Zaznaczony na rysunku 32 łańcuch przejść ma postać:

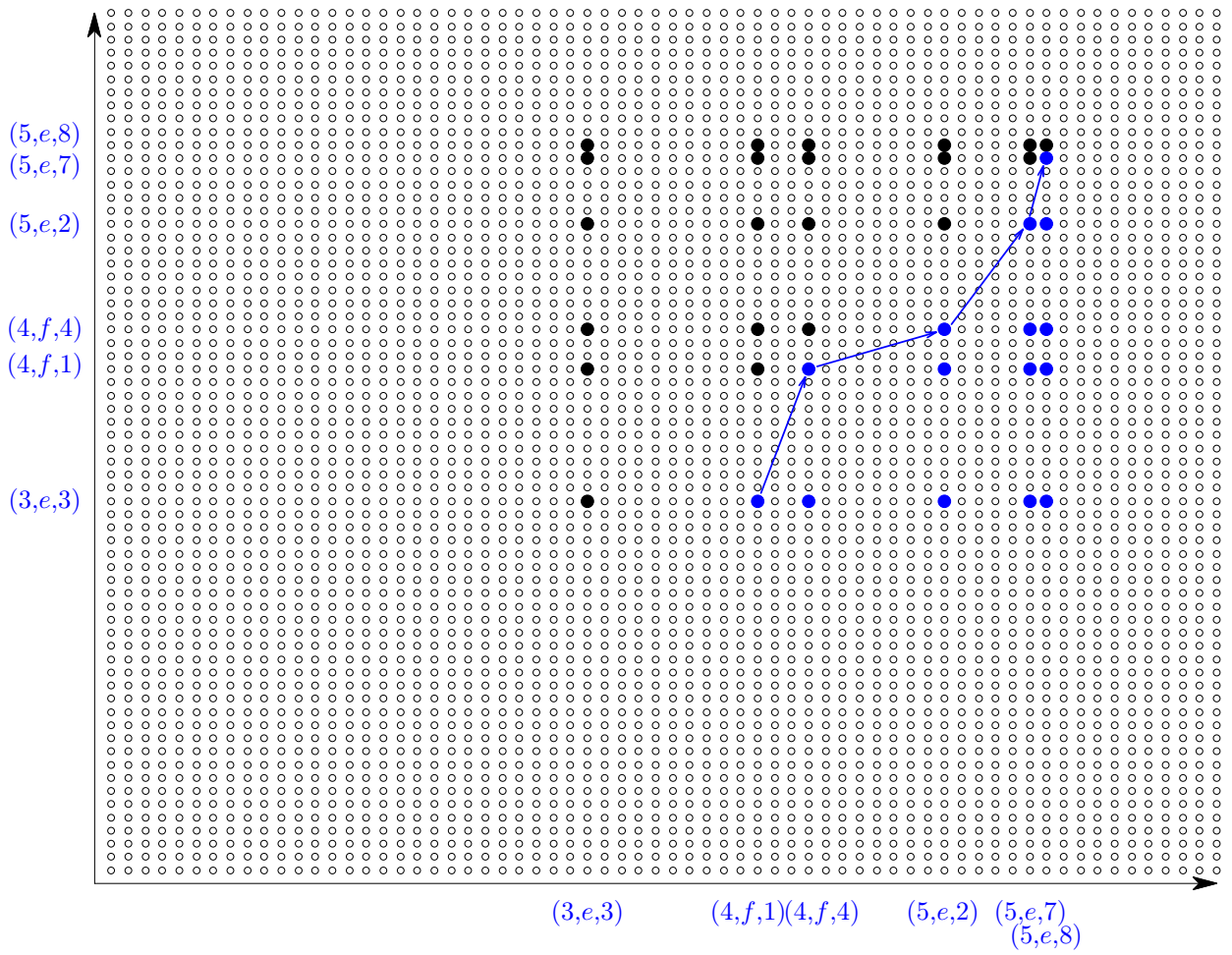
$$\{(2, f, 1)(1, e, 1) \rightarrow (1, e, 1)(3, e, 3) \rightarrow (3, e, 3)(2, f, 1) \rightarrow (2, f, 1)(3, e, 7) \rightarrow (3, e, 7)(3, e, 3)\}.$$

Podczas budowy posłużyliśmy się punktami $(3, e, 3)(1, e, 1)$ oraz $(3, e, 7)(2, f, 1)$, oznaczonymi czerwonym kolorem na rys. 32, wykorzystując zależność $\Delta_{\alpha\beta} = -\Delta_{\beta\alpha}$. Warto zauważyć, że punkt $(3, e, 7)(1, e, 1)$ nie został włączony do łańcucha, ale informacja o wzajemnej energii tych dwóch stanów jest uwzględniona poprzez sekwencję ogniw $(1, e, 1)(3, e, 3) \rightarrow (3, e, 3)(2, f, 1) \rightarrow (2, f, 1)(3, e, 7)$.

W pewnym momencie kontynuacja łańcucha w obrębie jednej płaszczyzny nie jest już możliwa, wtedy pod uwagę brana jest kolejna płaszczyzna. Jej przeglądanie odbywa się w analogiczny sposób, jeśli na nowej płaszczyźnie uda się odnaleźć kolejne ogniwo, łańcuch jest dalej budowany w jej obrębie. Drugim klastrem na liście naszych danych jest $[4, e, 4]$, który zawiera sześć stanów:

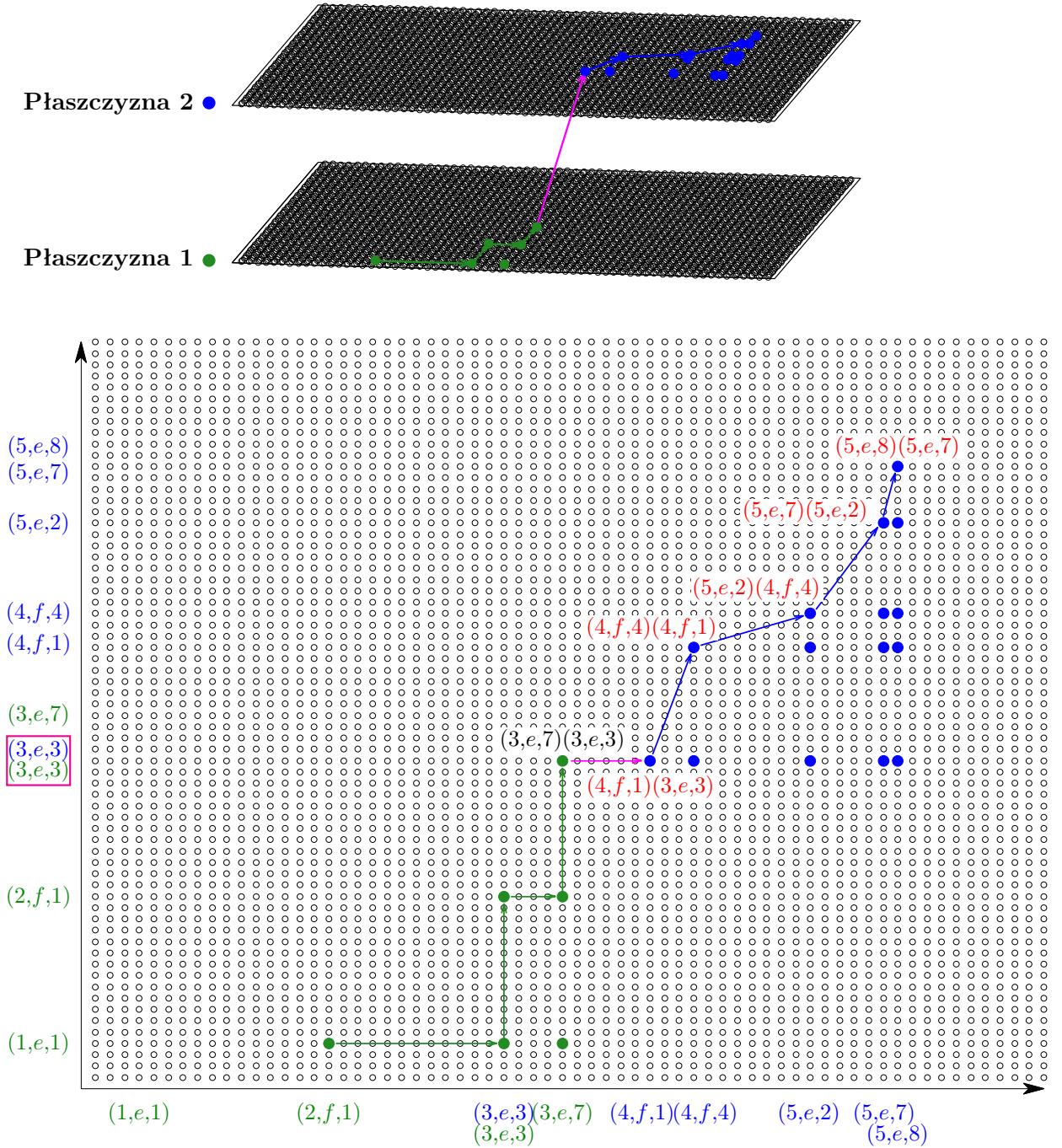
$$\{(3, e, 3), (4, f, 1), (4, f, 4), (5, e, 2), (5, e, 7), (5, e, 8)\},$$

graficznie zaprezentowany jest na diagramie z rys. 33.



Rysunek 33: Schemat płaszczyzny związanej z klastrem $[4, e, 4]$.

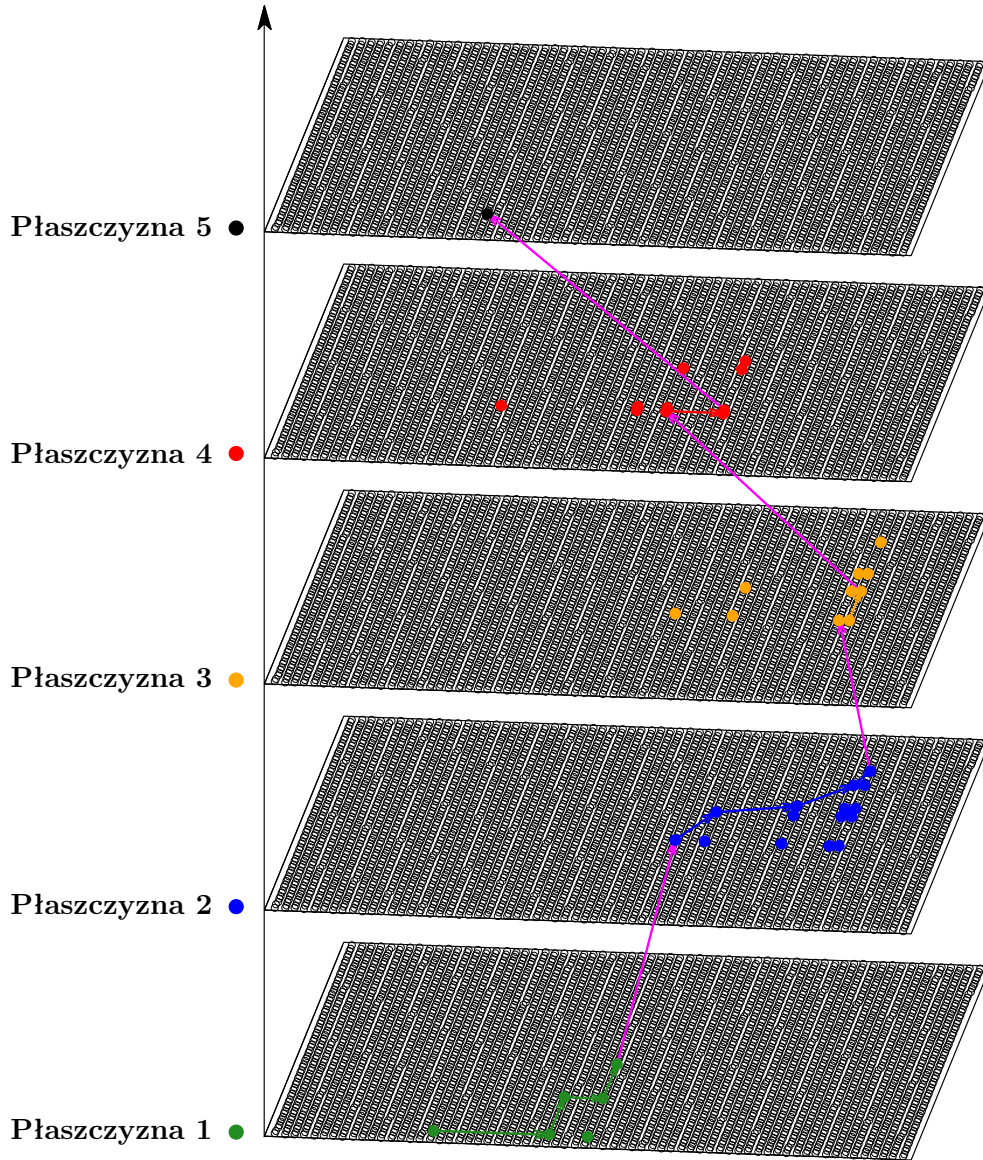
Ostatnie ogniwo łańcucha zbudowanego na płaszczyźnie reprezentującej klastery $[2, e, 2]$ kończyło się stanem $(3, e, 3)$, który jednocześnie należy do klastra $[4, e, 4]$. Dzięki temu możliwe jest bezpośrednie połączenie obu płaszczyzn i kontynuacja budowy łańcucha. Proces łączenia przedstawiony jest na rysunku 34.



Rysunek 34: Schemat płaszczyzny związanej z klastrem $[4, e, 4]$.

Górny panel z rys. 34 przedstawia obraz nawiązujący do wprowadzonego nazewnictwa, tzn. płaszczyzn, a dolny przedstawia rzut z góry. Zielone punkty na tym rysunku przedstawiają przejścia z klastra $[2, e, 2]$, niebieskie z klastra $[4, e, 4]$, natomiast strzałka różowa wskazuje fragment łańcucha, który łączy dwie płaszczyzny poprzez wspólny stan. Budowanie łańcucha jest kontynuowane w ramach wszystkich dostępnych płaszczyzn. Łańcuch przechodzący

przez wiele płaszczyzn, prezentujemy na rys. 35.



Rysunek 35: Łańcuch łączący informacje o różnicach energii pochodzące z kilku płaszczyzn (klastrów).

Tak utworzony łańcuch pozwala w prosty sposób zbudować drabinę względnych energii w ramach danego zbioru stanów energetycznych. Załóżmy, że łańcuch zbudowany jest z ogniów: $\{\alpha\beta \rightarrow \beta\gamma \rightarrow \gamma\delta\}$, czyli połączonych kolejnych różnic energii $\Delta_{\alpha\beta}$, $\Delta_{\beta\gamma}$ oraz $\Delta_{\gamma\delta}$. Jeśli przyjmujemy, że poziom odniesienia odpowiada energii $E_\alpha = 0$, to kolejne poziomy

wyznaczane są zgodnie z następującym wzorem:

$$\begin{aligned}
\Delta_{\alpha\beta} &= E_{\beta} - E_{\alpha} \Rightarrow E_{\beta} = \Delta_{\alpha\beta} \\
\Delta_{\beta\gamma} &= E_{\gamma} - E_{\beta} \Rightarrow E_{\gamma} = \Delta_{\alpha\beta} + \Delta_{\beta\gamma} \\
\Delta_{\gamma\delta} &= E_{\delta} - E_{\gamma} \Rightarrow E_{\delta} = \Delta_{\alpha\beta} + \Delta_{\beta\gamma} + \Delta_{\gamma\delta}.
\end{aligned} \tag{56}$$

Jeśli w innym łańcuchu pojawi się jeden z już wyznaczonych stanów, można połączyć oba łańcuchy i rozszerzyć listę względnych energii. Na końcu, korzystając z informacji teoretycznej o tym, który stan jest najniższym energetycznie, możemy przesunąć wszystkie energie w taki sposób, aby poziom zerowy był zgodny z tą informacją.

Na tym etapie warto wskazać dwa potencjalne problemy. Po pierwsze, jeżeli początkowa lista przypisań jest zbyt uboga, może dojść do sytuacji, w której zbudowane zostaną rozłączne grupy łańcuchów, nieposiadające wspólnych stanów. W takim przypadku nie da się wyznaczyć jednej wspólnej listy energii. W toku naszych badań taka sytuacja nie wystąpiła. Drugim, bardziej subtelnym problemem, jest możliwość, że ten sam stan, przyjmijmy że β , pojawi się więcej niż raz w obrębie jednego łańcucha. Jeżeli zbudowany łańcuch ma postać

$$\{\alpha\beta - \beta\gamma - \dots - \omega\beta\},$$

to możemy otrzymać dwie niezależne wartości energii stanu β :

$$E_{\beta} = \Delta_{\alpha\beta} \quad \text{oraz} \quad E_{\beta} = \Delta_{\alpha\beta} + \Delta_{\beta\gamma} + \dots + \Delta_{\omega\beta}.$$

Gdyby wyznaczone z eksperymentu energie przejść oraz przypisania były idealne, to te wartości powinny być sobie równe. W praktyce obserwujemy niekiedy drobne różnice (mniejsze niż 0.001 cm^{-1}). Zazwyczaj wynikają one z nieprecyzyjnego wyznaczenia energii różnych przejść angażujących ten sam stan. Jeśli różnica jest nieco większa, to jest to sygnał, że któreś przypisanie jest błędne. Można je wtedy zidentyfikować i poprawić. Słuszne wydaje się tu stwierdzenie: „*It's a feature, not a bug.*”

Opisany w tym podrozdziale algorytm wyznaczania eksperymentalnych poziomów energetycznych z widm zmierzonych w podczerwieni [14, 15] został zaprogramowany i zastosowany dla kompleksu *orto*H₂–CO. Program został załączony do pracy [23].

VI.C. Odtworzenie widma i walidacja przypisań

Po wyznaczeniu eksperymentalnych poziomów energetycznych zgodnie z opisaną procedurą, możliwe jest wygenerowanie zestawu wszystkich możliwych przejść wynikających z

tych poziomów. W tym celu wykorzystujemy listę przejść i intensywności z obliczeń teoretycznych. Identyfikujemy te, które angażują stany oscylacyjno-rotacyjne, dla których znamy już w danym momencie energie eksperymentalne. Możemy więc energie przejść obliczone z teorii, zastąpić przez energie przejść obliczonych z energii eksperymentalnych. Modelując kształt linii tak, jak w widmach teoretycznych otrzymujemy symulację (części) widna doświadczalnego.

Jeśli pozycje tak odtworzonych przejść pokrywają się (lub znajdują się bardzo blisko) z wcześniej przypisanymi liniami eksperymentalnymi, traktujemy to jako potwierdzenie wewnętrznej spójności przypisań. Jeśli natomiast linia nie pokrywa się w jakimś przypadku, pomimo, że powinna, to świadczy to o błędzie w jakimś przypisaniu. Należy jednak zauważyć, że w przypadku pojedynczego przejścia, którego poziomy zostały wyznaczone właśnie na jego podstawie, zgodność jest automatyczna i nie stanowi niezależnej weryfikacji.

W wielu przypadkach zdarza się, że uzyskane poziomy generują przejścia, które mają swoje odpowiedniki w widmie eksperymentalnym, a które nie były wcześniej wykorzystane w procesie dedukcji. Takie sytuacje stanowią silne potwierdzenie wiarygodności zbudowanego układu poziomów eksperymentalnych. Odtworzone w ten sposób przejścia okazują się szczególnie przydatne w przypadkach, gdy dana linia widmowa powstaje w wyniku nakładania się kilku przejść. Taka sytuacja zilustrowana jest na panelu G rys. 26, gdzie w widmie eksperymentalnym obserwujemy linię o dwóch maksimach, wynikającą z nakładania się kilku przejść. Dzięki przypisaniom dokonany na podstawie innych fragmentów widma, dla jednego z tych przejść udało się wcześniej wyznaczyć energie obu stanów, co pozwoliło na jego odtworzenie. Informacja ta umożliwiła przypisanie pozostałych komponentów złożonej linii. W rezultacie uzyskano jednoznaczne przypisanie wszystkich składowych, co prowadzi do dalszego rozszerzenia zbioru przypisań.

VI.D. Dedukcja eksperymentalnych poziomów energetycznych

We wcześniejszej części niniejszego rozdziału przedyskutowaliśmy wszystkie pojęcia, które pojawiają się w schemacie algorytmu wyznaczania eksperymentalnych poziomów energetycznych zamieszczonym na rys. 27. Poniżej przedstawiamy szczegóły dedukcji eksperymentalnych poziomów energetycznych stanów oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu *orto*H₂-CO, przeprowadzonej na podstawie przypisań linii widmowych. Kluczowe znaczenie mają tu dane teoretyczne: energie poziomów, energie przejść oraz intensywności, które stanowią punkt

odniesienia dla analizy eksperymentu.

Istnieją zaawansowane programy komputerowe służące do przypisywania struktur widmowych (np. MARVEL [53]), jednak do tej pory nie były one stosowane w przypadku kompleksów van der Waalsa. Stąd stworzyliśmy własny program, który jest kluczową częścią naszej procedury, dzięki czemu mieliśmy pełną kontrolę nad jego działaniem. Przy przypisywaniu widm oscylacyjno-rotacyjnych często wykorzystuje się modelowe hamiltoniany [54–56]. Jeśli parametry takiego hamiltonianu, np. stałe rotacyjne i dystorsji, zostaną dopasowane do wybranego podzbioru linii, to z otrzymanego modelu można następnie przewidywać szeroki zakres widma. Jednak w przypadku układów takich jak $\text{H}_2\text{--CO}$ nie da się skonstruować rozsądnego modelowego hamiltonianu ze względu na brak wyraźnych regularności, w tym podziału na wysokoenergetyczne drgania i niskoenergetyczne rotacje całego układu. Drgania, które mają dużą amplitudę oraz są silnie anharmoniczne, sprzęgają się z rotacjami podukładów i całego układu. W pracach [15, 16] zaproponowano podejście alternatywne: przypisywania przejść dokonuje się na podstawie porównania z widmem teoretycznym, bez konstruowania modelowego hamiltonianu. W niniejszej pracy ten protokół został rozwinięty i zautomatyzowany.

Prezentowany protokół składa się z dwóch etapów, z których każdy zawiera trzy kroki, patrz rys. 27. Kroki te są podobne co do struktury, lecz różnią się szczegółami. Pierwszy krok obejmuje przypisanie eksperymentalnych energii przejść na podstawie danych teoretycznych. W drugim kroku dokonywana jest dedukcja poziomów energetycznych na podstawie przypisanych przejść. Trzeci krok polega na generowaniu energii przejść (częściowej rekonstrukcji widma) na podstawie wyznaczonych poziomów energetycznych, co pozwala na walidację wykonanych wcześniej przypisań oraz na identyfikację nowych przejść eksperymentalnych. Ponieważ wyznaczone poziomy energetyczne mają dokładność spektroskopową, wygenerowane przejścia powinny ściśle odpowiadać pozycjom obserwowanych pików w widmie eksperymentalnym. Umożliwia to identyfikację większej liczby przejść niż pierwotnie użyto jako dane wejściowe do etapu I. Dodatkowe przypisania przeprowadzane są w pierwszym kroku etapu II. Rozszerzony zbiór przypisanych energii przejść stanowi następnie dane wejściowe do drugiego kroku tego etapu. Sekwencję trzech kroków etapu II powtarza się iteracyjnie, dopóki możliwe jest wydobywanie nowych informacji z widma eksperymentalnego przy użyciu danych teoretycznych oraz informacji uzyskanych we wcześniejszych etapach analizy.

VI.E. Etap I procedury

1. Weryfikacja opublikowanych przypisań

Punktem wyjścia dla dedukcji poziomów energetycznych była lista przypisanych przejść IR w kompleksie *ortho*H₂–CO pochodząca z pracy [16]. Lista ta zawiera 240 przejść, z czego 219 uzyskano w eksperymencie przeprowadzonym w temperaturze $T = 49$ K, a 21 zmierzono przy $T = 2$ K. Dla rozróżnienia, tę drugą grupę określamy jako przejścia „zimne”.

Dwanaście spośród zimnych przejść ma przypisane odpowiedniki w widmach zarejestrowanych przy $T = 49$ K. Jednak energie przejść w każdej z tych par nie są identyczne, największa różnica wynosi 0.002 cm^{-1} . Różnice te stanowią potencjalne źródło niepewności w wyznaczaniu poziomów energetycznych. Zdecydowaliśmy się odrzucić podzbiór 12 przejść zmierzonych przy $T = 2$ K i pozostawić jedynie ich odpowiedniki uzyskane przy $T = 49$ K, ponieważ cała dalsza analiza opierała się na widmach IR w tej właśnie temperaturze. Po tej redukcji pozostało 228 przejść, w tym 9 zimnych, tworzących początkowy zbiór. Zbiór ten nazwijmy treningowym (training set).

Wstępna dedukcja poziomów energetycznych przeprowadzona z użyciem technik opisanych w rozdziale VI.B bazująca na tym zbiorze, nie była tak dokładna jak oczekiwaliśmy. Część przejść wygenerowanych z dopasowanych poziomów energetycznych znacznie odbiegała od wartości odpowiadających im przejść ze zbioru treningowego. Najbardziej prawdopodobną przyczyną była błędna identyfikacja niektórych przejść. Aby to sprawdzić, wyselekcjonowaliśmy przejścia o najmniej pewnych przypisaniach i usunęliśmy je ze zbioru treningowego. Równolegle zastosowano metodę opisaną w rozdziale VI.A, aby poprawić dokładność położeń linii nakładających się. W niniejszej pracy nie przytaczam wszystkich tabel, które były wykorzystywane w omawianej procedurze, gdyż komplet danych znajduje się w dodatku (SM) do pracy [23]. Tabela S1 z tej pracy zawiera listę początkowych 228 przejść oraz informacje o 21 z nich, które zostały odrzucone, a także o przypadkach, w których doprecyzowano pozycje niektórych linii. Po tej selekcji pozostało 207 przejść, w tym 6 zimnych. W przypadku pików przy -4.6315 cm^{-1} (który znalazł się wśród 21 odrzuconych), przypisanie $(0, e, 1, 1) \leftarrow (1, e, 4, 0)$ z pracy [16] zostało zastąpione przez $(5, f, 3, 1) \leftarrow (6, f, 1, 0)$ i przejście to zostało dodane do zbioru treningowego. Dodatkowo zidentyfikowano jedno nowe przejście $(6, f, 5, 1) \leftarrow (6, e, 5, 0)$ o energii 0.1439 cm^{-1} i również włączono je do zbioru. Ostateczna lista 209 przejść stanowi zbiór treningowy wykorzystany w dalszych krokach etapu I.

Podsumowanie liczby przypisań na różnych etapach procedury dedukcji poziomów energetycznych przedstawiono w tabeli XIV, a szczegółowe informacje dotyczące redukcji i korekt pierwotnej listy przypisań podano w przypisach do tabeli S1 [23]. Z analizy przeprowadzonej *a posteriori* wynika, że tylko 6 spośród odrzuconych przejść było błędnie przypisanych. Niektóre spośród usuniętych przejść zostały w rzeczywistości przypisane poprawnie, ponieważ ich energie dały się odtworzyć z wysoką dokładnością na podstawie poziomów energetycznych wyznaczonych z innych przejść. W przypadku niektórych pików wynikających z nakładania się dwóch przejść, same przypisania były poprawne, jednak rzeczywiste pozycje tych przejść były przesunięte. W takich przypadkach zastąpiono je dokładniejszymi odpowiednikami. W toku dalszej dedukcji poziomów energetycznych oraz procesu walidacji stwierdziliśmy, że wśród 209 przejść treningowych użytych w etapie I, 4 były błędnie przypisane. Przejścia te zostały skorygowane, a krok dedukcji powtórzony. Łącznie więc 10 przejść (6+4) z pracy [16] miało niepoprawne przypisania.

Tabela XIV: Podsumowanie liczby przypisanych linii widmowych na poszczególnych etapach procedury dedukcji poziomów energetycznych.

Całkowita liczba przypisanych linii w pracy [16]	240
Linie dla $T = 49$ K (praca [16])	219
Linie dla $T = 0.9$ K (praca [16])	21
Linie niemal pokrywające się (zdublowane)	12
Łącznie po usunięciu duplikatów	228
Linie odrzucone po wstępnej dedukcji	21
Linie z poprawionymi pozycjami	4
Nowo dodane przejścia	2
Liczba linii użytych w etapie I dedukcji	209
Liczba nowych linii przypisanych w etapie II	41
Łączna liczba przypisanych linii	250

Liczby przypisanych linii eksperymentalnych przedstawiono w tab. XIV. W pracy [16] zidentyfikowano łącznie 253 linie w widmie, z czego 240 zostało przypisanych do konkretnych przejść, a 13 pozostało nieprzypisanych. Dla porównania, pełna lista przejść teoretycznych w temperaturze $T = 49$ K obejmuje około 1000 przejść o względnej intensywności większej niż 0.01 w zakresie energii $(-12, 12)$ cm^{-1} , przy czym wartość największej intensywności została

ustalona na 1, jak omówiono wcześniej.

2. Dedukcja poziomów energetycznych

Jak zauważono wcześniej, poziomy energetyczne $\text{H}_2\text{-CO}$ nie mogą być dobrze opisane żadnym modelowym hamiltonianem, nawet w mniej złożonym przypadku *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ [14]. Dlatego dedukcja poziomów energetycznych musi być przeprowadzona innymi metodami. Aby wyznaczyć poziomy energetyczne *para* $\text{H}_2\text{-CO}$, McKellar [14] dokonywał przypisań próbnych, wykorzystując informacje z obliczeń na empirycznej 3-wymiarowej powierzchni oddziaływań dla $\text{H}_2\text{-CO}$ [57, 58] (traktując H_2 jako „atom”, z użyciem współrzędnych R , θ_2 i r_2 w naszej notacji), metodę kombinacji różnic oraz znane reguły wyboru. Uwzględniano również podobieństwa widm *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ do widm He-CO [57, 58]. Następnie zastosowano dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów w celu znalezienia poziomów energetycznych, które najlepiej odwzorowują obserwowane energie przejść.

Procedura ta nie działała dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$, najprawdopodobniej ze względu na większe zagęszczenie widma: 253 przypisane linie [16] w porównaniu do 135 linii dla *para* $\text{H}_2\text{-CO}$ w tym samym zakresie energetycznym (oraz znacznie większą liczbę nieprzypisanych linii w pierwszym przypadku). Ponadto dla *orto* $\text{H}_2\text{-CO}$ nie można już skorzystać z podobieństwa do widma He-CO . Nasza procedura różni się od tej z pracy [14] tym, że nie wykonujemy żadnej minimalizacji: różnice poziomów energetycznych wyznaczone z energii przejść od początku mają maksymalnie możliwą dokładność. Proces dedukcji został zilustrowany w rozdziale VI.B. Na podstawie początkowej listy 209 odświeżonych przypisanych eksperymentalnych energii przejść, oznaczonych trójkątami w górnym pasku każdego panelu na rys. 24 (nieco zmodyfikowana kopia rys. S1 z [23]), uzyskano 82 (83) eksperymentalne poziomy energetyczne dla przypadków $v_2 = 0$ (1), oznaczone cyfrą rzymską „I” w tabelach XII i XIII. Z obliczeń dynamicznych wiadomo również, że dla każdej z wartości v_2 istnieje łącznie 131 poziomów energetycznych, co oznacza, że na tym etapie udało się nam wyznaczyć wartości eksperymentalne dla około 63% poziomów energetycznych.

3. Generowanie przejść eksperymentalnych z poziomów energetycznych

W ostatnim (trzecim) kroku etapu I obliczyliśmy wszystkie możliwe energie przejść na podstawie zbioru wyznaczonych poziomów energetycznych, korzystając z informacji teoretycznych o tym, które przejścia są dozwolone i jaką mają intensywność. Liczba tak wyge-

nerowanych przejść wynosi 568; są one oznaczone pionowymi kreskami w górnych wierszach paneli z rys. 24. Spośród tych przejść, 193 odpowiada przejściom ze zbioru treningowego, tzn. przejściom, które zostały wykorzystane do wyznaczenia poziomów energetycznych. Na rys. 24 są to przypadki, w których trójkąt pokrywa się z pionową kreską. W rzeczywistości to dopasowanie jest bardzo dokładne: największa różnica pomiędzy odpowiadającymi sobie wartościami wynosi 0.0015 cm^{-1} , a RMSE wynosi 0.0004 cm^{-1} . Przyczyna nieco większych różnic dla niektórych linii wynika z faktu, że ich pozycje są bardziej rozmyte i mogą mieć niepewność nieco większą niż deklarowane w pracy eksperymentalnej 0.0005 cm^{-1} .

Ogólnie rzecz biorąc, procedura dedukcji i generowania działała bardzo skutecznie. Potwierdziliśmy poprawność przypisań dla 193 spośród 209 wstępnie rozważanych przejść. Dla 16 ($= 209 - 193$) przejść ze zbioru treningowego, nie znaleziono odpowiadających im energii (przejawia się to brakiem pionowej kreski pod trójkątem w górnym wierszu rys. 24), jak w przypadku linii o dużej intensywności dla energii -6.9260 cm^{-1} . Oznacza to, że w naszej procedurze dedukcji dane przejście nie mogło zostać powiązane z przejściami tworzącymi duży klaster, czyli energia takiego przejścia nie mogła być włączona do łańcucha energii (patrz rozdział VI.B).

Procedura odtwarzania widm pozwoliła również uzyskać energie dla 375 ($568 - 193$) przejść, których nie było w zbiorze treningowym użytym w drugim kroku etapu I (pionowe kreski bez odpowiadających im trójkątów). Są to więc niezależne przewidywania pozycji przejść eksperymentalnych, które wcześniej nie zostały przypisane lub zmierzone, a które leżą w zakresach energii, dla których nie zarejestrowano widma kompleksu, lub które są zbyt słabe i ukryte pod innymi liniami bądź zanurzone w tle. Wśród tych 375 przejść znajduje się 69, które można powiązać ze słabymi pikami w widmie, nieuwzględnionymi wcześniej ze względu na ich niską intensywność. Przejścia te są zaznaczone czerwonymi pionowymi strzałkami w górnych wierszach rys. 24 i stanowią nowe przypisania przejść w widmie. Jest to silne potwierdzenie, że zarówno początkowe przypisania, jak i wyznaczone poziomy energetyczne są poprawne. Nowo przypisane przejścia znacząco poprawiają interpretację widma, ale nie pozwalają w bezpośredni sposób na wyznaczenie dodatkowych poziomów energetycznych, ponieważ są one generowane z już wyznaczonych poziomów. Te nowe przypisania umożliwiają jednak wyeliminowanie odpowiadających im linii z dalszych rozważań, zatem pośrednio ułatwiają wykonanie nowych przypisań w etapie II.

VI.F. Etap II procedury

Przy przejściu do etapu II mieliśmy łącznie 262 (193+69) przypisane przejścia eksperymentalne, dla których znane były eksperymentalne poziomy energetyczne.

Pierwszy krok etapu II rozpoczynamy od porównania listy wcześniej wyznaczonych eksperymentalnych poziomów energetycznych z listą wszystkich poziomów teoretycznych. Stworzyliśmy listę poziomów eksperymentalnych, których brakuje. Wybraliśmy jeden poziom z tej listy i spośród wszystkich przejść teoretycznych wybraliśmy takie, w których bierze on udział (zazwyczaj kilka). Następnie przeszukiwaliśmy widmo eksperymentalne w pobliżu położenia tych przejść teoretycznych i w niektórych przypadkach udało się znaleźć ich eksperymentalne odpowiedniki, czyli w praktyce zrobić nowe przypisanie linii eksperymentalnej. To ukierunkowane przeszukiwanie widma eksperymentalnego pozwoliło przypisać przejścia zbyt słabe lub położone w zbyt gęstych obszarach, by można je było zidentyfikować w etapie I. Jeśli udało się przypisać nowe przejścia zawierające rozpatrywany poziom, zostały one dodane do zbioru wcześniej przypisanych przejść, czyli zbiór treningowy był rozbudowany.

Następnie wykonano *drugi krok* procedury dedukcji – wyznaczanie poziomów, korzystając tym razem z rozszerzonego zbioru przejść (treningowego). Pozwoliło to uzyskać nową listę poziomów energetycznych, zawierającą aktualnie badany poziom, a także potencjalnie kolejny lub kolejne. Dzieje się tak, ponieważ nowe przypisania mogą tworzyć nowe połączenia pomiędzy klastrami w metodzie kombinacji różnic (zob. rozdział VI.B), co umożliwia wyznaczenie więcej niż jednego nowego poziomu.

Trzeci krok polegał na generowaniu widma z energii eksperymentalnych w celu potwierdzenia ostatniego przypisania. W niektórych przypadkach obserwowano odtwarzanie się dodatkowych przejść, które miały swoje odpowiedniki w widmie doświadczalnym, co stanowiło potwierdzenie poprawności nowych przypisań.

W ten sposób kończył się jeden pełny cykl etapu II procedury wyznaczania eksperymentalnych poziomów energetycznych. Potem rozpoczynano kolejną iterację procedury, zaczynając od pierwszego kroku etapu II i wybierając kolejny poziom energetyczny, dla którego nie znaleziono jeszcze wartości eksperymentalnej. Zgodnie z opisaną strategią przypisano 41 nowych przejść, które zaznaczone są rombami w dolnych wierszach paneli na rys. 24. Przykładowo, pięć takich przejść znajduje się w zakresie energetycznym $(-1, 0) \text{ cm}^{-1}$. W tabeli XV przedstawiono liczbę eksperymentalnych poziomów energetycznych uzyskanych w każdej kategorii oraz porównano je z przewidywaniami teoretycznymi.

Tabela XV: Liczba stanów oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu *orto*H₂–CO, zarówno związanych (b) i rezonansowych (r), dla różnych wartości v_2 i parzystości p .

(v_2, p)	teoria			eksperyment		
	b	r	b+r	b	r	b+r
(0, −)	49	17	66	44	12	56
(1, −)	49	17	66	44	10	54
(0, +)	52	13	65	46	10	56
(1, +)	52	13	65	44	11	55
(0, −) + (0, +)	101	30	131	90	22	112
(1, −) + (1, +)	101	30	131	88	21	109

Po wykonaniu etapu II, liczba eksperymentalnych poziomów energetycznych wzrosła z 82 (83) do 112 (109) dla przypadków $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), co odpowiada 84% wszystkich możliwych poziomów. W ostatniej iteracji procedury dedukcji wykorzystano 250 przypisanych przejść (209+41). Tylko jedno przejście, $(3, e, 6, 1) \leftarrow (2, e, 11, 0)$, które w widmie eksperymentalnym odpowiada jednej z trzech nakrywających się linii tworzących silny pik w eksperymencie, nie było wykorzystane w procesie dedukcji. W efekcie nie zostały wyznaczone energie poziomów $(3, e, 6, 1)$ i $(2, e, 11, 0)$. Listę 250 przypisanych przejść zestawiono w tabeli S4 w pracy [23]. Energie przejść wygenerowane z poziomów energetycznych dla 249 przejść ze zbioru treningowego można porównać z bezpośrednio przypisanymi wartościami. Największa różnica między odpowiadającymi sobie energiami wynosi 0.0015 cm^{-1} , a RMSE jest równy 0.0004 cm^{-1} . Zatem dokładność wygenerowanego widma jest praktycznie taka sama jak uzyskana w etapie I.

Można zapytać, czy pozostałe 16% eksperymentalnych poziomów energetycznych da się wyznaczyć z analizowanego eksperymentu. Odpowiedź brzmi nie. Stan $(4, f, 5, 0)$ omówiony został jako przykład w pracy [23], tutaj przedstawiam inny przypadek. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi przedstawionymi w tabeli S6 z [23], stan rezonansowy $(2, f, 10, 0)$ występuje w trzech przejściach: $(2, e, 11, 1) \leftarrow (2, f, 10, 0)$, $(1, f, 7, 1) \leftarrow (2, f, 10, 0)$ oraz $(1, f, 8, 1) \leftarrow (2, f, 10, 0)$, o energiach równych odpowiednio -6.7900 , -5.2033 i -4.0037 cm^{-1} , oraz względnych intensywnościach wynoszących odpowiednio 0.012, 0.024 i 0.024. Jak widać na rys. 24, pierwsze z tych przejść jest bardzo słabe i leży blisko innych, znacznie silniejszych linii oraz tła o istotnej intensywności. W związku z tym nie da się ziden-

tyfikować eksperymentalnego odpowiednika dla przejścia $(2, e, 11, 1) \leftarrow (2, f, 10, 0)$. Drugie przejście leży w obszarze zakrytym przez silną linię izotopologu monomeru CO w okolicach -5.2 cm^{-1} . Trzecie natomiast znajduje się w obszarze niezarejestrowanym w eksperymencie. Zatem żadne z tych trzech przejść nie może być zlokalizowane w analizowanym przez nas widmie eksperymentalnym i wykorzystane do wyznaczenia energii stanu $(2, f, 10, 0)$.

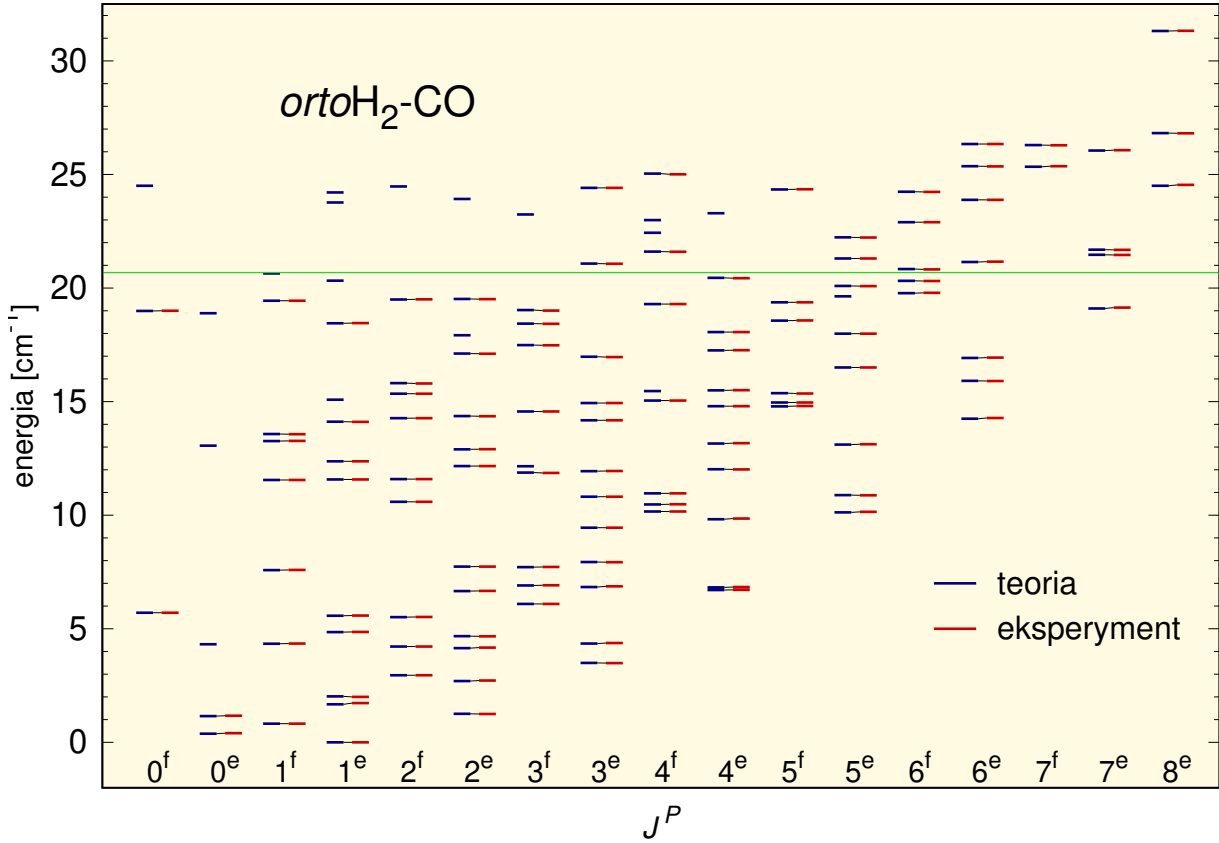
Z powyższych rozważań wynika, że informacja o teoretycznych energiach przejść o wystarczająco dużych intensywnościach może stanowić cenną wskazówkę dla przyszłych eksperymentów, wskazując obszary widma, w których należy poszukiwać linii dostarczających istotnych danych do rozszerzenia zbioru eksperymentalnych poziomów energetycznych.

Oszacowanie niepewności wyznaczonych eksperymentalnych poziomów energetycznych nie jest trywialne. Choć niepewność eksperymentalnej energii przejść została oszacowana na 0.0005 cm^{-1} , niektóre przejścia, szczególnie te wynikające z szerokich linii powstałych z częściowo nakładających się przejść, z pewnością mają większe niepewności, sięgające nawet 0.002 cm^{-1} . W niekorzystnym scenariuszu takie niepewności mogą się kumulować w trakcie procedury dedukcji. Niemniej jednak doskonała zgodność między wygenerowanymi energiami przejść a pozycjami pików w widmie eksperymentalnym wskazuje, że wartość 0.002 cm^{-1} (zaokrąglona największa różnica 0.0015 cm^{-1} między wygenerowanymi i zmierzonymi przejściami) jest rozsądnym oszacowaniem dokładności dla zdecydowanej większości uzyskanych tutaj eksperymentalnych poziomów energetycznych. Niektóre poziomy oscylacyjno-rotacyjne występują tylko w jednym przejściu i mogą nie generować żadnego innego przejścia w widmie odtworzonym. Poziomy takie należy traktować jako obarczone nieco większą niepewnością i są one oznaczone symbolem † w tabelach XII i XIII.

Na zakończenie naszej procedury wygenerowaliśmy wszystkie możliwe energie przejść na podstawie końcowego zbioru eksperymentalnych poziomów energetycznych. Choć krok ten nie zwiększa liczby wyznaczonych poziomów energetycznych, zwiększa on liczbę przypisanych przejść eksperymentalnych. Liczba przejść wygenerowanych po etapie II wynosi 833, z czego 249 odpowiada przejściom ze zbioru treningowego. Spośród pozostałych 584 przejść, 375 było już znanych z generowania po etapie I, a 69 z nich zostało powiązanych z pikami w widmie eksperymentalnym i pomogło w przypisaniu nowych linii. Po etapie II udało się przypisać dodatkowe 35 linii. Pełną listę 104 (69+35) nowo przypisanych przejść przedstawiono w tabeli S5 w pracy [23].

Jako zwieńczenie dyskusji szczegółów algorytmu wyznaczania oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych dla kompleksu *ortho*H₂-CO z widm w podczerwieni, można po-

traktować rys. 36, na którym zaprezentowano otrzymany układ poziomów, teoretycznych i eksperymentalnych, dla $v_2 = 0$. W większości przypadków różnice pomiędzy odpowiednimi wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi są praktycznie niezauważalne w skali rysunku.



Rysunek 36: Teoretyczne i eksperymentalne oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne dla $orthoH_2-CO$ ($v_2 = 0$). Poziomy teoretyczne otrzymane z obliczeń 6D (oznaczone na niebiesko) podane są względem stanu o najniższej energii, $(0, e, 1, 0)$, wynoszącej $3359.3249 \text{ cm}^{-1}$. Poziomy eksperymentalne wyznaczone w obecnej pracy (na czerwono) podane są względem energii eksperymentalnych stanów $(1, e, 1, 0)$ (dla stanów o symetrii $p = -1$) oraz $(1, f, 1, 0)$ (dla stanów o symetrii $p = 1$). Zielona linia ciągła oznacza granicę dysocjacji, stany położone powyżej są rezonansami.

VII. Analiza widma kompleksu *orto*D₂–CO

Sukces odniesiony w interpretacji widma *orto*H₂–CO zmotywował nas do przyjrzenia się kompleksowi *orto*D₂–CO. Jego widmo zostało zmierzone w podczerwieni oraz dość dokładnie zinterpretowane w roku 2000 [18], jednak dane teoretyczne na jego temat są dość ograniczone. Pierwsze wyniki teoretyczne pojawiły się nieco wcześniej, w roku 1998, w pracy [50], w której zaprezentowano poziomy energetyczne dla *orto*D₂–CO obliczone z najdokładniejszego wtedy potencjału energii oddziaływania. Otrzymano energię dysocjacji 30.756 cm⁻¹ dla przypadku, gdy obie cząsteczki są w podstawowych stanach wibracyjnych. W obecnych obliczeniach, wykonanych z powierzchnią uśrednioną po drganiach cząsteczek, które przedstawię poniżej, otrzymaliśmy energię dysocjacji równą 25.5279 cm⁻¹. Z dokładności używanego potencjału oraz precyzji obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych dla *orto*H₂–CO można wnioskować, że nasza aktualna energia dysocjacji jest wyznaczona z dokładnością około 0.2 cm⁻¹. Widać stąd, jak dużym błędem obarczona była wartość otrzymana w 1998 roku, różna od obecnej o około 5 cm⁻¹. Różnica ta ma znaczenie symboliczne, bo pokazuje jak ogromną poprawę dokładności obliczania właściwości spektroskopowych zanotowaliśmy na przestrzeni ostatnich lat.

W roku 2017 wykonano kolejne obliczenia oscylacyjno-rotacyjne dla *orto*D₂–CO [59]. Tym razem użyto znacznie lepszej powierzchni energii oddziaływania niż w 1998 roku, analogicznej do tej, która była użyta w badaniach H₂–CO z pracy [15], ale przygotowanej specjalnie dla izotopologu D₂–CO. Jednak kompleks *orto*D₂–CO nie był wtedy poddany dokładnej analizie teoretycznej pod kątem stanów związanych, a jedynie wykonano dla niego podstawowe testy numeryczne w ramach sprawdzania jakości powierzchni energii oddziaływania potrzebnej do obliczeń rozproszonych.

W chwili, gdy zajęliśmy się problemem *orto*D₂–CO, brakowało więc kompletnych wyników teoretycznych. Postanowiliśmy uzupełnić tę lukę: znaleźć poziomy energetyczne, zarówno stanów związanych jak i kwazizwiązanych, oraz sprawdzić poprawność wyznaczenia energii doświadczalnych w pracy [18]. Z obliczeń można otrzymać wszystkie poziomy energetyczne i niskoenergetyczne rezonanse, które mogą mieć znaczenie w widmie, a na tej podstawie stwierdzić, na ile kompletna jest lista poziomów energetycznych z pracy [18]. W przypadku braków, można ponownie przeanalizować widma doświadczalne i porównując je z widmami teoretycznymi zidentyfikować przejścia umożliwiające wyznaczenie energii pominiętych poziomów. Obecnie dysponujemy powierzchnią pełnowymiarową dla kompleksu H₂–CO, która umożliwia obliczenia dynamiczne dla dowolnych izotopologów tego kompleksu, zarówno na

poziomie pełnowymiarowym 6D, jak też w przybliżeniu sztywnych rotatorów 4D. W rozdziale IV.E zaprezentowałem wyniki obliczeń rozproszeniowych dla kompleksu *orto*D₂–CO, otrzymane z potencjału uśrednionego po drganiach kompleksu. Parametry potrzebne do konstrukcji takiej powierzchni, a w zasadzie dwóch, dla dwóch stanów oscylacyjnych CO, $v_2 = 0$ lub 1, oraz oscylacyjnego stanu podstawowego D₂ znajdują się w rozdz. II.E tab. I. Potencjały te wykorzystaliśmy wcześniej do obliczeń stanów związanych dla tego kompleksu i stanowiły część pracy doktorskiej koleżanki z grupy, Eweliny Grabowskiej [28]. Parametry tych obliczeń dobrane zostały tak, aby błąd obliczeń dynamicznych nie przekraczał 0.0001 cm⁻¹, czyli był zanedbywalny w stosunku do błędów wynikających z niedoskonałości powierzchni energii oddziaływania.

VII.A. Wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych

W tabeli XVI (str. 138) zaprezentowano wartości energii oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto*D₂–CO, zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych, otrzymanych w pracy [18] oraz obecnie. Energie teoretyczne $E_{\text{theo}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$, były wcześniej podane w pracy [28]. Energie rezonansów zostały obliczone w ramach obecnej pracy i zostały zaczerpnięte z tabeli VI. Okazało się, że jest 88 stanów związanych dla każdego z przypadków $v_2 = 0$ i 1 (tabela XVII, str. 142). Kwalifikując stany jako związane uwzględniliśmy fakt, że granica dysocjacji dla stanów o parzystości spektroskopowej f jest wyższa niż dla stanów o parzystości e o 3.845 (3.810) cm⁻¹ dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Z tabeli VI wiemy, że znalezione rezonanse mają bardzo różne szerokości. W związku z tym w tabeli XVI uwzględniliśmy tylko te z nich, dla których przejścia, w które są zaangażowane, mogłyby być widoczne w widmach doświadczalnych. Nasze obliczenia dostarczają też informację o energii dysocjacji, która wynosi -25.5279 cm⁻¹ (-25.7212 cm⁻¹) dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Wielkość ta jest dość trudna do oszacowania bezpośrednio z eksperymentu, bo wiele rezonansów jest tak wąskich, że linie widmowe odpowiadające przejściom, które zachodzą z takich stanów albo na takie stany, nie wykazują poszerzenia w porównaniu do linii dla przejść pomiędzy dwoma stanami związanymi. W pracy doświadczalnej [18], energia dysocjacji została bardzo mało precyzyjnie oszacowana na 30 cm⁻¹. Nie ulega wątpliwości, że otrzymane przez nas wartości tej wielkości są znacznie bardziej dokładne.

Duża część eksperymentalnych poziomów energetycznych dla *orto*D₂–CO została wyzna-

czona w pracy [18]. Otrzymane tam 82 (83) stany dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), w tym odpowiednio 77 (77) związane, porównaliśmy z obliczonymi przez nas wartościami. Zgodność była bardzo dobra, różnice były nie większe od 0.0142 cm^{-1} dla wszystkich stanów poza jednym. Tym wyjątkiem był stan $(J, P, n_{J,P}, v_2) = (0, e, 3, 0)$, dla którego energia obliczona wynosiła 14.0011 cm^{-1} , a eksperymentalna 14.0388 cm^{-1} . Różnica tych energii, 0.0377 cm^{-1} , była znacznie większa niż rozbieżności dla innych stanów. W pracy [18] udało się zidentyfikować tylko jedno przejście angażujące stan $(0, e, 3, 0)$ i z niego wyznaczono energię tego stanu. Ponieważ nie mogła zostać ona potwierdzona w żadnym innym przejściu, więc jego energia została określona w [18] jako „mniej pewna”. Przeanalizowaliśmy ponownie dostępne dane i skorygowaliśmy wartość eksperymentalną na 14.0077 cm^{-1} . Taką wartość umieściliśmy w tabeli XVI. Pomimo tej korekty, w dalszych rozważaniach będziemy nadal zaliczać ten stan do grupy wyznaczonych w pracy [18]. Sprawdziliśmy również poprawność innych wyznaczonych w [18] stanów. Jeszcze w jednym przypadku, również z kategorii „mniej pewne” z pracy [18], dokonaliśmy pewnej korekty. Energia stanu $(2, e, 6, 1)$ została zmieniona z 17.7902 cm^{-1} na 17.7884 cm^{-1} , więc różnica jest bardzo niewielka w porównaniu z tą opisywaną powyżej. Mimo tej zmiany, również energię stanu $(2, e, 6, 1)$ będziemy dalej traktować jako wyznaczoną w pracy [18]. Należy jednak podkreślić, że poza dwoma wymienionymi przypadkami, pozostałe energie „mniej pewne” z pracy [18] zostały potwierdzone w naszych rozważaniach, podobnie zresztą jak te, które nie należały do tej kategorii. Wartości RMSE obliczonych poziomów energetycznych w porównaniu z eksperymentalnymi [18] wynoszą odpowiednio 0.0064 cm^{-1} i 0.0068 cm^{-1} dla $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$. Największa rozbieżność dla przypadku $v_2 = 0$ występuje dla stanu $(10, e, 2, 0)$ i wynosi 0.0153 cm^{-1} , natomiast dla przypadku $v_2 = 1$ największa różnica to 0.0168 cm^{-1} dla stanu $(10, e, 1, 1)$.

Dane teoretyczne dostarczają informacji o tym, które stany są związane. Z drugiej strony, energie obliczone i wyznaczone z eksperymentu są bardzo zbliżone do siebie. Dzięki temu możemy jednoznacznie powiedzieć, które poziomy eksperymentalne odpowiadają stanom związanym. Okazuje się, że 77 poziomów z 82 (83) wyznaczonych w pracy [18] dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$) to stany związane. Takie definitywne stwierdzenie byłoby praktycznie niemożliwe bez wsparcia teoretycznego. Z obliczeń wiemy, że dla każdego przypadku v_2 mamy 88 stanów związanych, więc pozostaje do wyznaczenia 11 energii dla stanów związanych dla każdego v_2 . Wiemy też, że tylko 5 (6) energii stanów kwazizwiązanych, dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$), zostało wyznaczonych w [18]. Analiza wyników obliczeń rozproszeniowych pokazuje, że liczba rezonansów, których śladów możemy spodziewać się w widmie jest znacznie większa. W ta-

beli XVI uwzględniliśmy 49 rezonansów dla każdego przypadku v_2 , więc jeśli nawet niektóre z nich są w praktyce zbyt szerokie, aby brać udział w przejściach widocznych w widmie, to i tak zostaje wiele takich, których obecność powinna być potwierdzona, a energie wyznaczone.

VII.B. Przygotowanie widma teoretycznego

Doświadczenie zdobyte przy analizie widma dla *orto*H₂-CO postanowiliśmy wykorzystać do ponownej analizy widma kompleksu *orto*D₂-CO z pracy [18]. Podobnie jak w przypadku *orto*H₂-CO, w eksperymencie badano przejścia w kompleksie towarzyszące przejściu $v_2=1\leftarrow 0$ w cząsteczce CO, więc zachodzące w podczerwieni. W pracy [18] przedstawiono fragmenty zmierzonych widm dla tego kompleksu, ale przede wszystkim listę energii przejść, dla których zaproponowano przypisania określające, pomiędzy którymi stanami zachodzi dane przejście. Na podstawie tej listy wyznaczono potem poziomy energetyczne. Warto w tym miejscu powiedzieć, bez wdawania się w szczegóły, że widma eksperymentalne otrzymane zostały z wykorzystaniem dwóch technik. Pierwsza z nich wykorzystywała spektroskopię FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) i pomiary zostały wykonane w zakresie (około) od 2131.4 cm⁻¹ do 2154.3 cm⁻¹. Niestety, podobnie jak dla *orto*H₂-CO, w zakresie tym pojawiały się fragmenty, w których nie można było otrzymać informacji o kompleksie, gdyż występujące tam sygnały pochodzące od przejść w kompleksie były przykryte przez sygnały pochodzące od znacznie mocniejszych przejść oscylacyjno-rotacyjnych dla cząsteczki CO. Tutaj w sukurs przyszła inna technika, oparta na laserze diodowym, która pozwoliła zmierzyć wiele linii pochodzących od kompleksu w otoczeniu przejść w cząsteczce, czyli uzupełniających widmo uzyskane z FTIR. Niestety, te pomiary nie zapewniły tak precyzyjnej informacji o intensywności przejść, jak widma uzyskane pierwszą techniką. Oczywiście, dostęp do jak najpełniejszych danych eksperymentalnych miał kluczowe znaczenie dla wyznaczenia brakujących eksperymentalnych poziomów energetycznych, więc skontaktowaliśmy się z A. R. W. McKellarem z prośbą o takie dane. Otrzymaliśmy widmo FTIR w postaci „surowej” [60], które prezentujemy na rysunku 37 (str. 149).

Widmo eksperymentalne zostało zmierzone w przedziale temperatur 47-49 K [18]. Wartość temperatury ma oczywiście wpływ na widmo teoretyczne, ale taki niewielki rozrzut temperatur nie ma dla nas większego znaczenia. We wcześniejszej części pracy (VI.A) pokazaliśmy dla *orto*H₂-CO, że intensywności przejść obliczone dla temperatury 47 K różnią się od tych obliczonych dla 49 K o nie więcej niż 4%, a takie różnice nie są ważne w naszej

analizie widma.

Ponadto, intensywności linii eksperymentalnych posiadają także dość dużą niepewność w związku z obecnością względnie silnego tła. Zatem, bez zauważalnej utraty dokładności naszych późniejszych porównań z widmem eksperymentalnym, w dalszej analizie możemy posługiwać się widmem teoretycznym wygenerowanym dla temperatury 49 K. Widmo eksperymentalne zmierzono w okolicach przejścia podstawowego $v_2 = 1 \leftarrow 0$ w CO, więc aby uzyskać widmo teoretyczne do porównań, musieliśmy wykonać obliczenia poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla *orto*D₂-CO z CO w dwóch stanach oscylacyjnych: $v_2 = 0$ i $v_2 = 1$. Z tych obliczeń, wykonanych programem BOUND [46], pozyskaliśmy również funkcje falowe. Bardzo precyzyjne energie odpowiadające rezonansom otrzymaliśmy z obliczeń rozproszeniowych, ale odpowiadające im funkcje falowe otrzymaliśmy korzystając z programu BOUND. Dzięki temu można było obliczyć elementy macierzowe potrzebne do wyznaczenia intensywności. W przypadku szerokich rezonansów ich identyfikacja, wśród stanów generowanych przez BOUND, wymagała niekiedy porównania funkcji falowej otrzymanej z tych obliczeń z funkcją falową z obliczeń rozproszeniowych.

Podobnie jak to miało miejsce dla kompleksu *orto*H₂-CO, również dla *orto*D₂-CO informacja o intensywnościach przejść ma kluczowe znaczenie w interpretacji widma i znajdowaniu brakujących poziomów energetycznych. Znając funkcje falowe, obliczaliśmy intensywności przejść korzystając ze wzoru (55), w dokładnie taki sam sposób, i w oparciu o takie same założenia jak dla opisanego wcześniej w rozdziale VI.A przypadku *orto*H₂-CO. Największą intensywność ma przejście $(8, e, 3, 1) \leftarrow (7, e, 2, 0)$ o energii 7.5803 cm⁻¹. Interesują nas intensywności względne, więc przyjęliśmy, że to przejście ma intensywność 1. Założyliśmy, że w widmie doświadczalnym nie będzie można zauważyć pików o intensywności względnej mniejszej od 0.01, więc w dalszych rozważaniach pozostawiliśmy tylko przejścia teoretyczne o intensywnościach nie mniejszych niż 0.01.

W efekcie dla temperatury 49 K otrzymaliśmy 716 przejść angażujących stany związane i rezonanse podane w tabeli XVI. Ich położenia zaznaczone są też w dolnych paskach każdego panelu z rys. 37 (str. 149). Dla 366 spośród tych energii przejść udało nam się znaleźć ich eksperymentalne odpowiedniki, które zostały wykorzystane do wyznaczania poziomów energetycznych, co będzie dyskutowane w szczegółach w rozdziale VII.C. Lista tych przejść znajduje się w tabeli XVIII (str. 143), natomiast w najniższych paskach w panelach z rys. 37 oznaczone są przez strzałki. W tabeli XVIII znajduje się też jedno przejście, $(0, e, 1, 1) \leftarrow (1, e, 1, 0)$ o energii teoretycznej -0.8032 cm⁻¹, którego intensywność jest mniej-

sza niż ustalony przez nas próg i wynosi 0.007. Dołączyliśmy to przejście, ponieważ było ono wyznaczone w pracy [18].

Należy również zauważyć, że w tabeli XVIII nie ma wspomnianego powyżej przejścia o największej intensywności. Znajduje się ono w obszarze przesłoniętym przez silną linię pochodzącą od przejścia oscylacyjno-rotacyjnego w cząsteczce CO i nie zostało zmierzone żadną z dwóch stosowanych technik. Teoretyczne energie przejść w tabeli XVIII i na rysunku 37 zawarte są w przedziale pomiędzy -11.9 cm^{-1} i 11.8 cm^{-1} , ale trzeba pamiętać, że aby je powiązać z eksperymentalnymi energiami przejść należy dodać do nich wartość energii oscylacyjnego przejścia podstawowego w izolowanej cząsteczce CO, która wynosi $2143.2711 \text{ cm}^{-1}$.

Aby widma teoretyczne były możliwie najbardziej zbliżone do eksperymentalnych i umożliwiały ich bezpośrednie porównanie, należy przyjąć odpowiedni profil linii, modelujący jej kształt uwzględniając warunki panujące w eksperymencie. W widmie *ortho*D₂-CO jest znacznie mniej linii niż w rozważanym wcześniej widmie *ortho*H₂-CO, więc nie pojawiła się konieczność analizy linii widmowych składających się z dwóch lub więcej sygnałów od pojedynczych przejść jak te opisane w rozdziale VI.A. W związku z tym zastosowaliśmy prostszy model linii z użyciem krzywej Lorentza. Zdefiniowaliśmy ją przyjmując parametr $\gamma = 0.0045$. Warto podkreślić, że stosujemy ten sam parametr γ dla wszystkich przejść, nawet gdy w takie przejście zaangażowany jest rezonans. Jest to dobre przybliżenie dla wąskich rezonansów, ale dla rezonansów szerokich widać jego niedoskonałość. Na przykład, w przejściu $(6, e, 4, 1) \leftarrow (5, e, 7, 0)$ o energii teoretycznej -5.8013 cm^{-1} , stan $(5, e, 7, 0)$ jest rezonansem o dość dużej szerokości $1.153 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (tabela VI). Na rysunku 37 widać, że odpowiadająca temu przejściu linia eksperymentalna o bardzo zbliżonej energii -5.8021 cm^{-1} jest wyraźnie poszerzona.

Istnieje jeszcze jeden problem związany z obliczaniem intensywności przejść angażujących stany rezonansowe, który nie jest bezpośrednio związany z samym kształtem linii. Funkcja falowa opisująca taki stan nie jest ściśle normalizowalna. W praktyce przyjmujemy jej postać uzyskaną z obliczeń w przedziale o określonej długości i normalizujemy w jego granicach. Oczywiście tak zdefiniowana funkcja falowa zależy od długości przedziału, a tym samym także obliczone na jej podstawie elementy macierzowe są funkcją tego parametru. Niemniej jednak, dla wąskich rezonansów obliczone intensywności przejść, w które są one zaangażowane, pozostają w zgodzie z wynikami eksperymentalnymi w takim samym stopniu, jak w przypadku przejść pomiędzy stanami związanymi. Na przykład intensywność przejścia pomiędzy dwoma stanami kwazizwiązanymi $(9, f, 1, 1) \leftarrow (9, e, 2, 0)$, o energii teoretycz-

nej 3.4372 cm^{-1} , świetnie zgadza się z eksperymentalnym ponieważ rezonans $(9, e, 2, 0)$ ma szerokość tylko $3.366 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, a rezonans $(9, f, 1, 1)$ jest jeszcze węższy, jego szerokość oszacowaliśmy na mniejszą niż 10^{-12} cm^{-1} , tabela VI.

Na drugim biegunie są przejścia, dla których przynajmniej jeden rezonans jest bardzo szeroki. Przykładem może być przejście teoretyczne $(3, f, 7, 1) \leftarrow (2, f, 4, 0)$ o energii 9.3849 cm^{-1} . Stan $(2, f, 4, 0)$ jest związany, ale $(3, f, 7, 1)$ jest bardzo szerokim rezonansem, $\Gamma = 1.163 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$, i dlatego nie ma swojego odpowiednika w widmie eksperymentalnym. Takich przejść angażujących bardzo szerokie rezonanse, które nie mają eksperymentalnych odpowiedników jest dość dużo. Pomimo tego, że nieco „zaśmiecają” rysunki, pozostawiliśmy je, ponieważ gdyby został kiedyś przeprowadzony eksperyment o lepszym stosunku sygnału do szumu, to być może część z tych przejść udałoby się zaobserwować jako bardzo rozmyte piki.

Teoretyczne intensywności linii są względne, ale również intensywności otrzymane z doświadczenia są względne. Aby móc je porównać, musimy wyznaczyć jedno przejście, które posłuży do zdefiniowania relacji pomiędzy intensywnościami z widm teoretycznych i doświadczalnych. Naturalnym wyborem byłoby przejście teoretyczne o największej intensywności, ale już wiemy, że nie ma ono swojego odpowiednika w widmie zmierzonym. Musieliśmy więc wybrać inne przejście, najlepiej takie, które w widmie eksperymentalnym jest reprezentowane przez pojedynczą linię niezaburzoną przez inne przejścia albo znaczące sygnały tła. Ostatecznie wybraliśmy do tego celu przejście $(5, f, 3, 1) \leftarrow (5, e, 4, 0)$, któremu odpowiada energia teoretyczna 6.9313 cm^{-1} , a intensywność względna jest równa 0.43. Energia eksperymentalna tego przejścia to 6.9291 cm^{-1} , a intensywność została przeskalowana tak, aby po odjęciu tła również była równa 0.43. Na rysunku 37 znajduje się zestawienie widma teoretycznego z doświadczalnym. Porównując je warto zwrócić uwagę na skalę na osi poziomej, która wynosi tylko 1 cm^{-1} na panel, dzięki czemu można było zaobserwować nawet niewielkie różnice pomiędzy położeniem odpowiadających sobie linii teoretycznych i doświadczalnych. Na najniższym pasku w każdym panelu pionowe czarne odcinki wskazują położenia przejść teoretycznych, a ich długość jest proporcjonalna do intensywności względnej. Jeśli przynajmniej jeden ze stanów zaangażowanych w dane przejście jest rezonansem, to czarna linia jest przerywana. Czerwona krzywa obrazuje widmo otrzymane przy opisanym wcześniej modelowaniu linii. Z kolei krzywa na najwyższym pasku reprezentuje widmo eksperymentalne. Widać, że w niektórych przedziałach energii stosunek sygnału do tła jest niekorzystny. Aby ułatwić nieco analizę widma eksperymentalnego narysowaliśmy je jeszcze raz w środkowym

pasku, ale tym razem względna intensywność została pomniejszona w arbitralny sposób dla różnych zakresów energii, co miało służyć zredukowaniu tła. Pionowe czarne odcinki w górnych paskach wskazują na energie przejść opisanych w pracy [18], a ich wysokość określa intensywności doświadczalne podane w tej pracy. Znaczenie innych oznaczeń pojawiających się na rysunku 37 omówimy sukcesywnie w kolejnym rozdziale.

VII.C. Nowe dane eksperymentalne ze „starych” widm

Po przygotowaniu widm teoretycznych odpowiadających warunkom eksperymentalnym, przystąpiliśmy do wyznaczenia eksperymentalnych poziomów energetycznych, których brakuje w pracy [18]. Skorzystaliśmy z procedury zastosowanej wcześniej do analizy widm *orto*H₂–CO [23], która została dokładnie opisana w rozdziale VI. Składała się ona z dwóch etapów, z których każdy składał się z trzech kroków. Jednak dla widma *orto*D₂–CO mamy nieco prostszą sytuację, ponieważ wiele poziomów energetycznych zostało już wcześniej wyznaczonych w pracy [18]. Dlatego pierwszy etap wspomnianego algorytmu mogliśmy ograniczyć tylko do sprawdzenia, czy poziomy energetyczne z pracy [18] zostały poprawnie wyznaczone.

Punktem wyjścia do tego sprawdzenia były dwie grupy danych. Po pierwsze, energie przejść $\Delta E'_{\text{obs}}$ z pracy [18], które w tabeli XVIII oznaczone są liczbą I w kolumnie „etap”. W pracy [18] opisano 291 przejść, ale kilka z nich wyeliminowaliśmy, głównie dlatego, że nie wyznaczono z nich żadnych poziomów. Pozostawiliśmy do dalszej analizy 286 z nich i to one oznaczone są I w tabeli XVIII. Po drugie, wykorzystaliśmy energie $E_{\text{expt}}^{v_2}$, $v_2 = 0, 1$, z tabeli XVI. Z tych ostatnich energii odtworzyliśmy (wygenerowaliśmy, stąd oznaczenie) energie przejść według wzoru $\Delta E'_{\text{gen}} = E_{\text{expt}}^1 - E_{\text{expt}}^0 + \Delta E_{\text{shift}}$, gdzie ΔE_{shift} to przesunięcie energii ku czerwieni, które musimy dodać, gdyż energie $E_{\text{expt}}^{v_2}$ są określone względem najniższego poziomu dla każdego v_2 . Z obliczeń teoretycznych to przesunięcie wynosi -0.1933 cm^{-1} i można je otrzymać jako różnicę energii stanów podstawowych $(0, e, 1, v_2)$, których energie są równe -25.7212 cm^{-1} dla $v_2 = 1$ i -25.5279 cm^{-1} dla $v_2 = 0$. Do obliczenia $\Delta E'_{\text{gen}}$ użyliśmy jednak nieco innej wartości $\Delta E_{\text{shift}} = -0.1968 \text{ cm}^{-1}$, którą otrzymaliśmy minimalizując metodą najmniejszych kwadratów różnice $\Delta E'_{\text{gen}} - \Delta E'_{\text{obs}}$ dla wszystkich przejść.

Na tym etapie poprawiliśmy wartości dwóch poziomów energetycznych, odpowiadających stanom $(0, e, 3, 0)$ i $(2, e, 6, 1)$, o czym była mowa w rozdziale VII.A. Warto tutaj podkreślić, że generowaliśmy nie tylko przejścia, które były wcześniej wyznaczone w pracy [18].

Wzięliśmy listę przejść teoretycznych i wyselekcjonowaliśmy z nich takie, dla których stan początkowy i końcowy miały wyznaczone energie eksperymentalne. Następnie zamiast energii teoretycznych podstawiliśmy energie doświadczalne i po dodaniu ΔE_{shift} otrzymaliśmy $\Delta E'_{\text{gen}}$.

W ten sposób powstała lista 402 przejść, które na rysunku 37 (str. 149) przedstawione są jako niebieskie pionowe odcinki na środkowych paskach w poszczególnych panelach. Długość każdego odcinka jest proporcjonalna do intensywności teoretycznej przejścia, które reprezentuje. Wskazywane są one zawsze niebieską strzałką ($\uparrow$), która zaczyna się w miejscu, gdzie znajduje się odpowiednie przejście teoretyczne. Część z tych niebieskich odcinków wskazywana jest też przez strzałki czarne ($\downarrow$), rozpoczynające się na najwyższym pasku. Łączą one 286 energii przejść $\Delta E'_{\text{obs}}$ z odpowiednimi energiami $\Delta E'_{\text{gen}}$. Wszystkie strzałki czarne są praktycznie pionowe, co jest efektem bardzo małych różnic $\Delta E_{\text{g-o}} = \Delta E'_{\text{gen}} - \Delta E'_{\text{obs}}$, dla których RMSE wynosi zaledwie 0.0004 cm^{-1} . Pozostałe 116 przejść stanowi bardzo cenne narzędzie diagnostyczne w badaniu poprawności interpretacji pików eksperymentalnych w [18] oraz poprawności wyznaczonych tam poziomów energetycznych.

Przeanalizujmy dwa takie przejścia. Pierwsze z nich, $(1, e, 2, 1) \leftarrow (2, e, 5, 0)$, ma energię teoretyczną -10.5926 cm^{-1} , ale jej odpowiednik z odtworzenia to -10.5915 cm^{-1} . Widzimy, że ten odtworzony pik trafia idealnie w niewielki pik w widmie eksperymentalnym. Drugie przejście, któremu warto poświęcić uwagę, to $(5, f, 2, 1) \leftarrow (4, f, 5, 0)$ o energii teoretycznej -10.8243 cm^{-1} . Z odtworzenia dostajemy energię -10.8221 cm^{-1} , która świetnie pasuje do pików eksperymentalnego. Choć oba omawiane tu przejścia mają niewielką intensywność, wartości teoretyczne to odpowiednio 0.015 i 0.023, to nie ma wątpliwości, że odtwarzają z dużą dokładnością pewne piki eksperymentalne. Jest to potwierdzeniem poprawności wyznaczenia eksperymentalnych poziomów energetycznych definiujących dwa rozważane przejścia, ponieważ w czasie wyznaczania tych poziomów dyskutowane przejścia eksperymentalne nie były wykorzystywane. Przy okazji otrzymujemy nową informację o charakterze dwóch przejść. Można byłoby uzupełnić o nie listę zinterpretowanych linii doświadczalnych z pracy [18]. Pamiętajmy jednak, że takie linie nie wnoszą informacji, która mogłaby być przydatna przy wyznaczaniu nieznanymi poziomów energetycznych, ponieważ wszystkie energie składowe były już wcześniej znane. Niemniej rola każdej odtworzonej linii, której położenie koreluje z jakimś pikiem w widmie jest szalenie ważna. Po pierwsze, pośrednio zostaje potwierdzona prawidłowość wyznaczonych poziomów energetycznych. Po drugie zaś, eliminujemy niektóre piki z poszukiwania przejść niosących informację o nowych poziomach.

Po potwierdzeniu, z drobnymi korektami, poprawności wyznaczenia doświadczalnych poziomów energetycznych z pracy [18], przystąpiliśmy do drugiego etapu procedury wyznaczania kolejnych poziomów, opisaney ze szczegółami w rozdziale VI. Przypomnijmy więc tylko, że jest to procedura iteracyjna, w której w każdej iteracji bierzemy jeden ze stanów, dla których nie została wyznaczona jeszcze energia doświadczalna. Listę tych stanów znamy z obliczeń teoretycznych. Z obliczeń znamy też listę wszystkich przejść o intensywnościach względnych większych niż 0.01. Procedura iteracyjna składa się z trzech kroków.

(1) W pierwszym kroku wybieramy stan, którym zajmujemy się w danej iteracji, poszukujemy przejść, w których bierze udział ten stan. Jeśli znajdujemy takie przejście, w którym energia partnera jest znana ze wcześniejszych etapów, to pojawia się szansa wyznaczenia energii interesującego nas stanu. Może być oczywiście kilka przejść spełniających ten warunek. Jeśli nie znajdujemy żadnego, to powracamy na początek procedury iteracyjnej i rozpoczynamy ją z innym stanem o nieznaney energii.

(2) W drugim kroku, dla wyselekcjonowanych przejść staramy się znaleźć ich eksperymentalne odpowiedniki. Jeśli się to uda, to możemy wyznaczyć energię interesującego nas stanu.

(3) W kolejnym kroku odtwarzamy energie przejść w oparciu o listę przejść teoretycznych oraz wszystkie wyznaczone do tej pory eksperymentalne poziomy energetyczne tak, jak to robiliśmy wcześniej w etapie I procedury. Porównujemy otrzymane wartości przejść, które angażują ostatnio wyznaczony poziom energetyczny z widmem eksperymentalnym. Jeśli nie zaobserwujemy istotnych rozbieżności, to poziom możemy uznać za wyznaczony. W ten sposób kończymy jedną pętlę w procedurze iteracyjnej i możemy powrócić na jej początek.

Gdy wykonamy krok (3) po wyznaczeniu ostatniego poziomu energetycznego, możemy dokonać ostatecznego sprawdzenia poprawności wyznaczenia eksperymentalnych poziomów energetycznych na wszystkich etapach procedury. Jeżeli jakiś poziom jest odtwarzany w więcej niż jednym przejściu, czyli również przynajmniej w jednym innym niż ten, z którego był wyznaczony, to możemy uznać go za „pewny”, jeśli występuje tylko w jednym, to uznajemy go za mniej pewny.

W tabeli XVI poziomy „pewne” otrzymane na etapie II oznaczyliśmy literą C, a te z drugiej literą D. Przejścia, które zostały przypisane na etapie II zostały oznaczone „II” w tabeli XVIII. Na rysunku 37, teoretyczne odpowiedniki tych przejść oznaczone są rombami w dolnych paskach poszczególnych paneli. Różowe strzałki ($\uparrow$) łączą te przejścia teoretyczne z ich odpowiednikami wygenerowanymi z wyznaczonych energii eksperymentalnych, które są zaznaczone na środkowym pasku. Z kolei na górnym pasku odpowiadają im czerwone pio-

nowe kreski, które wskazują eksperymentalne energie przejść użyte do wyznaczania nowych stanów. Połączone są one czerwonymi ($\downarrow$) strzałkami z odtworzonymi energiami przejść. Na najniższych paskach są też różowe strzałki, które nie rozpoczynają się na pikach oznaczonych rombami. Wskazują one przejścia angażujące przynajmniej jeden stan, którego energia została wyznaczona w tej pracy, ale które nie były bezpośrednio wykorzystane do wyznaczenia nowych poziomów. Piki wskazywane przez nie w widmie eksperymentalnym stanowią potwierdzenie poprawności ich wyznaczenia. Na najwyższych paskach paneli znajdują się też zielone kreski, które wskazują na energie przejść, które zostały wymienione w pracy [18], ale nie zostały tam zinterpretowane. W obecnej pracy udało nam się rozszyfrować pochodzenie wszystkich tych przejść, co stanowi również pewien sukces naszych rozważań.

Ujmując rzecz statystycznie, wartość RMSE dla różnic energii przejść ΔE_{g-o} dla wszystkich przejść z tabeli wynosi 0.0004 cm^{-1} , czyli jest równa RMSE, które wcześniej obliczyliśmy tylko dla przejść z pracy [18]. Pokazuje to, że nowe poziomy zostały wyznaczone z podobną dokładnością jak te wcześniej znane. Na rysunku 38 (str. 156) przedstawiono zestawienie poziomów teoretycznych i doświadczalnych z pracy [18] oraz z niniejszej pracy. Widać, że wówczas udało się wyznaczyć głównie stany związane, oznaczone przez czarne kreski poniżej zielonej linii ciągłej (przerywanej) dla parzystości spektroskopowej $e(f)$. Mimo zidentyfikowania przeważającej ich liczby, w widmie pozostawało wiele obszarów niezinterpretowanych. Kluczowa okazała się szczegółowa analiza obejmująca także stany kwazizwiązane. Ich poprawny opis jakościowy umożliwił znacznie pełniejsze wyjaśnienie widma i uzyskanie spójnego obrazu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych kompleksu.

W tabeli XVII (str. 142) znajduje się podsumowanie naszych działań prowadzących do wyznaczenia nieznanych wcześniej poziomów energetycznych. Znaleźliśmy wszystkie brakujące energie stanów związanych i 23 (18) energie rezonansów dla przypadku $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Nieznane pozostają nadal energie 21 rezonansów dla $v_2 = 0$ i 25 dla $v_2 = 1$.

Aby lepiej zrozumieć charakter stanów kwazizwiązanych, których nie udało się wyznaczyć, przygotowaliśmy rysunek 39 (str. 156). Przedstawia on, podobnie jak rysunek 17 z rozdziału IV.F, szerokości rezonansów *orto*D₂–CO, ale dodatkowo wskazuje stany niewyznaczone z eksperymentu. Wszystkie z 21 brakujących rezonansów charakteryzują się szerokością większą niż 10^{-2} cm^{-1} . Istnieje prawdopodobieństwo, że liczba niewyznaczonych stanów jest zawyżona, ponieważ przejścia z udziałem bardzo szerokich rezonansów mogą być niewidoczne w widmie. W takiej sytuacji wyznaczenie ich energii na podstawie analizowanego eksperymentu może nie być możliwe.

Tabela XVI: Porównanie energii oscylacyjno-rotacyjnych otrzymanych dla *orto*D₂–CO z obliczeń, $E_{\text{theo}}^{v_2}$, oraz z eksperymentu, $E_{\text{expt}}^{v_2}$, dla dwóch stanów oscylacyjnych cząsteczki CO: podstawowego ($v_2 = 0$) i pierwszego wzbudzonego ($v_2 = 1$). Energie $E_{\text{theo}}^{v_2}$ podane są względem energii stanów podstawowych wynoszących -25.5279 cm^{-1} i -25.7212 cm^{-1} , odpowiednio dla $v_2 = 0$ i 1. Różnice pomiędzy energiami obliczonymi i eksperymentalnymi są oznaczone jako $\Delta E_{\text{t-e}}^{v_2} = E_{\text{theo}}^{v_2} - E_{\text{expt}}^{v_2}$. Poziomy energetyczne są numerowane z użyciem ścisłych liczb kwantowych całkowitego momentu pędu J oraz parzystości spektroskopowej $P = e$ lub f , a także liczby $n_{J,P}$, która numeruje kolejne stany (zgodnie z rosnącą energią) w ramach bloku symetrii J^P . Stany rezonansowe oznaczone są gwiazdkami. Kolumny oznaczone info^{v_2} , gdzie $v_2 = 0, 1$, dostarczają dodatkowej informacji o poszczególnych stanach. Energie eksperymentalne wyznaczone w pracy [18] oznaczone są przez „A”, z wyjątkiem dwóch wskazywanych przez „B”, których wartości w tamtej pracy były błędne i zostały poprawione. Energie eksperymentalne wyznaczone w obecnej pracy są oznaczone przez „C” lub „D”, w zależności od tego, czy są bardziej czy mniej pewne. Te drugie występują tylko w jednym zaobserwowanym przejściu, z którego zostały wyznaczone, więc nie zostały potwierdzone w innych przejściach. Granica dysocjacji dla stanów o parzystości f jest podniesiona, w porównaniu ze stanami e , o $3.845 \text{ (} 3.810 \text{)} \text{ cm}^{-1}$ dla $v_2 = 0$ ($v_2 = 1$). Energie podane są w cm^{-1} .

Tabela XVI: *Kontynuacja.*

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	info ⁰	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$	info ¹
0	e	1	0.0000	0.0000	0.0000	A	0.0000	0.0000	0.0000	A
0	e	2	6.9787	6.9808	0.0021	A	6.9519	6.9549	0.0030	A
0	e	3	14.0077	14.0011	-0.0066	B	13.9701	13.9587	-0.0114	A
0	e	4	23.0573	23.0679	0.0106	C	23.1879	23.1941	0.0062	C
0	e	5	24.8396	24.8448	0.0052	C	24.7976	24.8039	0.0063	C
0	e	6*		28.8922				28.9560		
1	f	1	3.5941	3.5851	-0.0090	A	3.5702	3.5611	-0.0091	A
1	f	2	14.5908	14.5894	-0.0014	A	14.4941	14.4929	-0.0012	A
1	f	3	24.1728	24.1687	-0.0041	C	24.1379	24.1334	-0.0045	C
1	f	4	28.7597	28.7622	0.0025	C	28.7773	28.7825	0.0052	C
1	e	1	0.6093	0.6099	0.0006	A	0.6087	0.6101	0.0014	A
1	e	2	3.4288	3.4195	-0.0093	A	3.4046	3.3954	-0.0092	A
1	e	3	7.6875	7.6892	0.0017	A	7.6614	7.6640	0.0026	A
1	e	4	13.3302	13.3271	-0.0031	A	13.2607	13.2569	-0.0038	A
1	e	5	15.7815	15.7791	-0.0024	A	15.7154	15.7113	-0.0041	A
1	e	6	23.3127	23.3122	-0.0005	C	23.3055	23.3035	-0.0020	C
1	e	7	23.5547	23.5605	0.0058	C	23.6214	23.6270	0.0056	C
1	e	8*		25.7369				25.7464		
1	e	9*	28.1192	28.1330	0.0138	D	28.1636	28.1732	0.0096	D
1	e	10*		29.4912				29.7340		
2	f	1	4.8481	4.8391	-0.0090	A	4.8253	4.8158	-0.0095	A
2	f	2	11.1007	11.0891	-0.0116	A	11.0117	10.9989	-0.0128	A
2	f	3	16.0317	16.0304	-0.0013	A	15.9376	15.9362	-0.0014	A
2	f	4	24.4875	24.4838	-0.0037	A	24.3832	24.3783	-0.0049	A
2	f	5	26.5885	26.5894	0.0009	C	26.5068	26.5066	-0.0002	C
2	f	6*		29.5298				29.6441		
2	f	7*		33.3073			33.3036	33.2927	-0.0109	D
2	e	1	1.8257	1.8263	0.0006	A	1.8259	1.8269	0.0010	A
2	e	2	4.3721	4.3637	-0.0084	A	4.3493	4.3404	-0.0089	A
2	e	3	9.0788	9.0808	0.0020	A	9.0537	9.0567	0.0030	A
2	e	4	11.0244	11.0123	-0.0121	A	10.9357	10.9232	-0.0125	A
2	e	5	13.7993	13.7947	-0.0046	A	13.7322	13.7263	-0.0059	A
2	e	6	17.8537	17.8507	-0.0030	A	17.7884	17.7848	-0.0036	B
2	e	7	23.1792	23.1772	-0.0020	A	23.0723	23.0690	-0.0033	A
2	e	8	24.1613	24.1710	0.0097	C	24.2897	24.2976	0.0079	C
2	e	9*		26.2432				26.1039		
2	e	10*		27.2163				27.2427		
2	e	11*	28.5350	28.5453	0.0103	D	28.5901	28.5788	-0.0113	D
2	e	12*		37.0626				37.1512		
3	f	1	6.7192	6.7110	-0.0082	A	6.6977	6.6891	-0.0086	A
3	f	2	12.5843	12.5731	-0.0112	A	12.4944	12.4829	-0.0115	A
3	f	3	18.1412	18.1390	-0.0022	A	18.0500	18.0480	-0.0020	A
3	f	4	22.5242	22.5124	-0.0118	A	22.3330	22.3203	-0.0127	A
3	f	5	25.7552	25.7521	-0.0031	A	25.6530	25.6488	-0.0042	A
3	f	6	28.2756	28.2792	0.0036	C	28.2487	28.2498	0.0011	C
3	f	7*	34.0844	34.0789	-0.0055	C		34.0620		

Tabela XVI: *Kontynuacja.*

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	info ⁰	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$	info ¹
3	e	1	3.6410	3.6425	0.0015	A	3.6415	3.6437	0.0022	A
3	e	2	5.8200	5.8117	-0.0083	A	5.7989	5.7897	-0.0092	A
3	e	3	11.1153	11.1171	0.0018	A	11.0912	11.0931	0.0019	A
3	e	4	12.2544	12.2444	-0.0100	A	12.1703	12.1599	-0.0104	A
3	e	5	15.0960	15.0910	-0.0050	A	15.0282	15.0219	-0.0063	A
3	e	6	20.4141	20.4133	-0.0008	A	20.3563	20.3542	-0.0021	A
3	e	7	22.3832	22.3720	-0.0112	C	22.1986	22.1863	-0.0123	A
3	e	8	23.8351	23.8299	-0.0052	A	23.7079	23.7025	-0.0054	A
3	e	9	25.1808	25.1889	0.0081	C	25.3157	25.3221	0.0064	C
3	e	10*	27.7965	27.7963	-0.0002	D		27.7568		
3	e	11*	28.7085	28.7080	-0.0005	D	28.7441	28.7399	-0.0042	D
3	e	12*		29.5414				29.6079		
4	f	1	9.1973	9.1894	-0.0079	A	9.1780	9.1694	-0.0086	A
4	f	2	14.6025	14.5932	-0.0093	A	14.5135	14.5035	-0.0100	A
4	f	3	20.8756	20.8740	-0.0016	A	20.7887	20.7871	-0.0016	A
4	f	4	24.1353	24.1253	-0.0100	A	23.9451	23.9344	-0.0107	A
4	f	5	27.7019	27.6991	-0.0028	A	27.6228	27.6180	-0.0048	A
4	f	6*	29.9727	29.9776	0.0049	D	29.9955	29.9932	-0.0023	D
4	f	7*		35.2766				35.2412		
4	f	8*		37.8449				37.5297		
4	e	1	6.0459	6.0479	0.0020	A	6.0470	6.0499	0.0029	A
4	e	2	7.7868	7.7791	-0.0077	A	7.7678	7.7594	-0.0084	A
4	e	3	13.7043	13.7094	0.0051	A	13.6279	13.6317	0.0038	A
4	e	4	13.8817	13.8705	-0.0112	A	13.8570	13.8469	-0.0101	A
4	e	5	17.2026	17.1965	-0.0061	A	17.1320	17.1251	-0.0069	A
4	e	6	23.3647	23.3657	0.0010	A	23.2882	23.2866	-0.0016	A
4	e	7	23.5316	23.5250	-0.0066	A	23.3991	23.3936	-0.0055	A
4	e	8	25.4650	25.4589	-0.0061	A	25.3228	25.3160	-0.0068	A
4	e	9*	26.3743	26.3749	0.0006	D		26.5188		
4	e	10*		29.0429			29.1131	29.0986	-0.0145	D
5	f	1	12.2648	12.2581	-0.0067	A	12.2480	12.2407	-0.0073	A
5	f	2	17.1646	17.1567	-0.0079	A	17.0766	17.0681	-0.0085	A
5	f	3	24.1952	24.1942	-0.0010	A	24.1143	24.1128	-0.0015	A
5	f	4	26.2065	26.1997	-0.0068	A	26.0178	26.0101	-0.0077	A
5	f	5*	30.0448	30.0437	-0.0011	C	30.0375	30.0346	-0.0029	C
5	f	6*	36.7037	36.7045	0.0008	D		36.6898		
5	e	1	9.0244	9.0280	0.0036	A	9.0267	9.0312	0.0045	A
5	e	2	10.2785	10.2705	-0.0080	A	10.2632	10.2544	-0.0088	A
5	e	3	15.7956	15.7918	-0.0038	A	15.7096	15.7057	-0.0039	A
5	e	4	16.9884	16.9882	-0.0002	A	16.9818	16.9810	-0.0008	A
5	e	5	20.0272	20.0226	-0.0046	A	19.9554	19.9491	-0.0063	A
5	e	6	24.9742	24.9701	-0.0041	A	24.8055	24.8001	-0.0054	A
5	e	7*	26.3296	26.3323	0.0027	C	26.3809	26.3827	0.0018	C
5	e	8*	27.8212	27.8157	-0.0055	A	27.6844	27.6777	-0.0067	A
5	e	9*		30.1707				30.2580		
6	f	1	15.9000	15.8942	-0.0058	A	15.8866	15.8804	-0.0062	A
6	f	2	20.2669	20.2611	-0.0058	A	20.1807	20.1741	-0.0066	A
6	f	3	28.0493	28.0500	0.0007	A	27.9776	27.9780	0.0004	A
6	f	4	28.7795	28.7749	-0.0046	A	28.5907	28.5852	-0.0055	A

Tabela XVI: *Kontynuacja – koniec.*

J	P	$n_{J,P}$	E_{expt}^0	E_{theo}^0	$\Delta E_{\text{t-e}}^0$	info ⁰	E_{expt}^1	E_{theo}^1	$\Delta E_{\text{t-e}}^1$	info ¹
6	e	1	12.5580	12.5631	0.0051	A	12.5613	12.5678	0.0065	A
6	e	2	13.2868	13.2791	−0.0077	A	13.2779	13.2681	−0.0098	A
6	e	3	18.2508	18.2481	−0.0027	A	18.1695	18.1669	−0.0026	A
6	e	4	20.7279	20.7286	0.0007	A	20.7243	20.7243	0.0000	A
6	e	5	23.4899	23.4868	−0.0031	A	23.4172	23.4127	−0.0045	A
6	e	6*	26.8967	26.8951	−0.0016	A	26.7294	26.7270	−0.0024	A
6	e	7*		30.4860				30.4427		
7	f	1	20.0707	20.0663	−0.0044	A	20.0631	20.0573	−0.0058	A
7	f	2	23.8987	23.8954	−0.0033	A	23.8154	23.8107	−0.0047	A
7	f	3*	31.8217	31.8185	−0.0032	A	31.6535	31.6495	−0.0040	A
7	f	4*		32.3957			32.3214	32.3224	0.0010	D
7	e	1	16.6210	16.6269	0.0059	A	16.6197	16.6324	0.0127	A
7	e	2	16.7944	16.7864	−0.0080	A	16.7988	16.7841	−0.0147	A
7	e	3	21.1949	21.1946	−0.0003	A	21.1167	21.1160	−0.0007	A
7	e	4	24.9486	24.9489	0.0003	A	24.9494	24.9493	−0.0001	A
7	e	5*	27.5216	27.5208	−0.0008	A	27.4518	27.4501	−0.0017	A
7	e	6*	29.3357	29.3360	0.0003	A	29.1717	29.1701	−0.0016	A
8	f	1	24.7353	24.7292	−0.0061	A	24.7321	24.7268	−0.0053	A
8	f	2	28.0423	28.0423	0.0000	A	27.9613	27.9606	−0.0007	A
8	f	3*		35.4065				35.2317		
8	e	1	20.7659	20.7563	−0.0096	A	20.7694	20.7615	−0.0079	A
8	e	2	21.1785	21.1870	0.0085	A	21.1946	21.1985	0.0039	A
8	e	3	24.6349	24.6379	0.0030	A	24.5590	24.5600	0.0010	A
8	e	4*	29.5597	29.5633	0.0036	C	29.5692	29.5694	0.0002	C
8	e	5*		32.0207				31.9389		
8	e	6*	32.3519	32.3508	−0.0011	D		32.2024		
9	f	1*	29.8150	29.8146	−0.0004	C	29.8276	29.8210	−0.0066	C
9	f	2*	32.6734	32.6761	0.0027	C	32.5983	32.5988	0.0005	A
9	f	3*		39.5525				39.3659		
9	e	1	25.1511	25.1378	−0.0133	A	25.1655	25.1569	−0.0086	C
9	e	2*	26.1815	26.1905	0.0090	C	26.1975	26.2069	0.0094	C
9	e	3*	28.5707	28.5768	0.0061	C	28.4905	28.4979	0.0074	C
9	e	4*	34.4135	34.4181	0.0046	D	34.4058	34.4088	0.0030	D
9	e	5*		35.8413				35.7008		
9	e	6*		37.2519				37.1812		
10	f	1*	35.2090	35.2067	−0.0023	C	35.2271	35.2255	−0.0016	D
10	f	2*	37.7586	37.7640	0.0054	C	37.6844	37.6939	0.0095	D
10	e	1*	29.8566	29.8459	−0.0107	C	29.8984	29.8816	−0.0168	C
10	e	2*	31.5360	31.5513	0.0153	D	31.5677	31.5771	0.0094	D
10	e	3*	32.9927	33.0075	0.0148	D		32.9271		
11	e	1*	34.7696	34.7548	−0.0148	D		34.8085		
11	e	2*		37.9181				37.8393		

Tabela XVII: Liczba poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto*D₂–CO określona na podstawie tabeli XVI. W wierszu „eksperyment (A+B)” podana jest liczba stanów wyznaczonych w pracy [18], a w wierszu „eksperyment (C+D)” wyznaczonych w obecnej pracy (patrz tabela XVI).

	$v_2 = 0$			$v_2 = 1$		
	b	r	b+r	b	r	b+r
teoria	88	49	137	88	49	137
eksperyment (A+B)	77	5	82	77	6	83
eksperyment (C+D)	11	23	34	11	18	29
eksperyment (razem)	88	28	116	88	24	112

Tabela XVIII: Lista przejść oscylacyjno-rotacyjnych obliczonych dla *orto*D₂–CO z potencjału uśrednionego po drganiach cząsteczek. Energie przejść są zdefiniowane jako $\Delta E_{\text{theo}} = E_f - E_i$, gdzie energie stanów końcowego (final), E_f , i początkowego (initial), E_i , były obliczone dla cząsteczki CO znajdującej się, odpowiednio, w stanach $v_2 = 1$ i $v_2 = 0$. Stany oscylacyjno-rotacyjne zaangażowane w przejścia numerowane są zestawem indeksów $(J, P, n_{J,P})$, będących skrótem od $(J, P, n_{J,P}, v_2)$. Energie E_i odpowiadają energiom E_{theo}^0 z tabeli XVI, ale są podane względem energii drgań zerowych nieoddziałujących cząsteczek H₂ i CO. Zatem najniższa energia, odpowiadająca stanowi (0, e, 1, 0), wynosi -25.5279 cm^{-1} , jak podano w tabeli XVI. Analogicznie, energie E_f , odpowiadające energiom E_{theo}^1 , są podane w taki sposób, że energia najniższego z nich, (0, e, 1, 1), jest równa -25.7212 cm^{-1} . Względne intensywności przejść, obliczone dla temperatury $T = 49 \text{ K}$, są podane w kolumnie oznaczonej I_{theo} , a intensywność 1 przypisano najsilniejszej linii odpowiadającej przejściu (8, e, 3, 1) $\leftarrow$ (7, e, 2, 0) o energii 7.5803 cm^{-1} . W tabeli podane są tylko przejścia o intensywnościach nie mniejszych niż 0.01 (poza jednym wyjątkiem opisanym w rozdziale VII) i takie, które udało się powiązać z eksperymentalnymi odpowiednikami. Litera „b” w kolumnie t_f (t_i) oznacza, że energia E_f (E_i) odpowiada stanowi związanemu, a litera „r”, że rezonansowi. Symbol $\Delta E'_{\text{obs}}$ oznacza energię eksperymentalną z odjętą energią przejścia podstawowego w izolowanej cząsteczce CO równą $2143.2711 \text{ cm}^{-1}$. Z kolei $\Delta E'_{\text{gen}}$ oznacza energie przejść obliczone z eksperymentalnych poziomów energetycznych $E_{\text{expt}}^{v_2}$ wziętych z tabeli XVI, $\Delta E'_{\text{gen}} = E_{\text{expt}}^1 - E_{\text{expt}}^0 + \Delta E_{\text{shift}}$, gdzie ΔE_{shift} jest przesunięciem równym -0.1968 cm^{-1} , wyznaczonym w sposób opisany w rozdziale VII.C. Aby ułatwić śledzenie różnic energii przejść, podano także wartości $\Delta E_{\text{e-o}} = \Delta E'_{\text{expt}} - \Delta E'_{\text{obs}}$ i $\Delta E_{\text{g-o}} = \Delta E'_{\text{gen}} - \Delta E'_{\text{obs}}$. Przejścia opisane w pracy [18] zostały oznaczone I w kolumnie „etap”, natomiast II w tej kolumnie oznacza, że dane przejście zostało zinterpretowane w obecnej pracy. Energie podane są w cm^{-1} .

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	$\Delta E_{\text{t-o}}$	$\Delta E_{\text{g-o}}$	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(5, f, 2)	(6, f, 4)	-8.6531	3.2470	-11.9001	-11.8997	-11.9000	-0.0001	0.0003	0.471	b	b	I
(4, f, 2)	(5, f, 4)	-11.2177	0.6718	-11.8895	-11.8898	-11.8897	0.0002	-0.0001	0.444	b	b	I
(3, f, 2)	(4, f, 4)	-13.2383	-1.4026	-11.8357	-11.8377	-11.8377	0.0020	0.0000	0.404	b	b	I
(6, f, 2)	(7, f, 3)	-5.5471	6.2906	-11.8377	-11.8378	-11.8377	0.0000	-0.0001	0.455	b	r	I
(2, f, 2)	(3, f, 4)	-14.7223	-3.0155	-11.7068	-11.7093	-11.7092	0.0024	-0.0001	0.357	b	b	I
(3, e, 4)	(4, e, 7)	-13.5613	-2.0029	-11.5584	-11.5581	-11.5583	-0.0001	0.0002	0.413	b	b	I
(4, e, 3)	(5, e, 6)	-12.0895	-0.5578	-11.5317	-11.5431	-11.5435	0.0118	0.0004	0.313	b	b	I
(3, f, 2)	(3, e, 8)	-13.2383	-1.6980	-11.5403	-11.5375	-11.5379	-0.0024	0.0004	0.071	b	b	I
(5, e, 3)	(6, e, 6)	-10.0155	1.3672	-11.3827	-11.3839	-11.3839	0.0012	0.0000	0.606	b	r	I
(6, e, 3)	(7, e, 6)	-7.5543	3.8081	-11.3624	-11.3630	-11.3630	0.0006	0.0000	0.346	b	r	I
(4, e, 4)	(5, e, 8)	-11.8743	-0.5578	-11.3165	-11.3140	-11.3136	-0.0029	-0.0004	0.219	b	b	I
(4, f, 2)	(4, e, 6)	-11.2177	-0.0690	-11.1487	-11.1483	-11.1484	-0.0003	0.0001	0.143	b	b	I
(2, e, 5)	(2, f, 4)	-11.9949	-1.0441	-10.9508	-10.9521	-10.9519	0.0011	-0.0002	0.067	b	b	I
(5, f, 2)	(5, e, 8)	-8.6531	2.2878	-10.9409	-10.9414	-10.9415	0.0006	0.0001	0.128	b	r	I
(3, e, 5)	(3, f, 5)	-10.6993	0.2242	-10.9235	-10.9238	-10.9238	0.0003	0.0000	0.129	b	b	I
(7, e, 3)	(7, f, 3)	-4.6052	6.2906	-10.8958	-10.9018	-10.9019	0.0061	0.0001	0.164	b	r	I
(4, e, 5)	(5, e, 8)	-8.5961	2.2878	-10.8839	-10.8860	-10.8859	0.0020	-0.0001	0.185	b	r	I
(4, e, 5)	(3, e, 10)	-8.5961	2.2684	-10.8645	-10.8613	-10.8613	-0.0032	0.0000	0.016	b	r	II
(6, e, 3)	(6, f, 4)	-7.5543	3.2470	-10.8013	-10.8068	-10.8065	0.0052	-0.0003	0.156	b	b	I
(4, e, 5)	(4, f, 5)	-8.5961	2.1712	-10.7673	-10.7667	-10.7667	-0.0006	0.0000	0.167	b	b	I

Tabela XVIII: *Kontynuacja.*

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	ΔE_{t-o}	ΔE_{g-o}	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(4, e, 3)	(4, f, 4)	-12.0895	-1.4026	-10.6869	-10.7042	-10.7040	0.0171	-0.0002	0.060	b	b	I
(5, e, 3)	(5, f, 4)	-10.0155	0.6718	-10.6873	-10.6937	-10.6938	0.0065	0.0001	0.134	b	b	I
(3, e, 5)	(4, e, 8)	-10.6993	-0.0690	-10.6303	-10.6336	-10.6335	0.0032	-0.0001	0.266	b	b	I
(3, e, 4)	(3, f, 4)	-13.5613	-3.0155	-10.5458	-10.5507	-10.5507	0.0049	0.0000	0.062	b	b	I
(4, e, 4)	(4, f, 4)	-11.8743	-1.4026	-10.4717	-10.4751	-10.4753	0.0036	0.0002	0.043	b	b	I
(2, e, 5)	(3, e, 8)	-11.9949	-1.6980	-10.2969	-10.2997	-10.2993	0.0024	-0.0004	0.262	b	b	I
(5, e, 5)	(5, f, 5)	-5.7721	4.5158	-10.2879	-10.2862	-10.2856	-0.0023	-0.0006	0.095	b	r	II
(1, f, 2)	(2, f, 4)	-11.2283	-1.0441	-10.1842	-10.1902	-10.1903	0.0061	0.0001	0.105	b	b	I
(1, e, 4)	(2, e, 7)	-12.4643	-2.3507	-10.1136	-10.1153	-10.1153	0.0017	0.0000	0.203	b	b	I
(3, f, 2)	(3, e, 7)	-13.2383	-3.1559	-10.0824	-10.0856	-10.0856	0.0032	0.0000	0.031	b	b	II
(2, f, 3)	(3, f, 5)	-9.7850	0.2242	-10.0092	-10.0144	-10.0144	0.0052	0.0000	0.120	b	b	I
(1, f, 1)	(1, e, 4)	-22.1601	-12.2008	-9.9593	-9.9568	-9.9568	-0.0025	0.0000	0.055	b	b	I
(2, f, 4)	(3, f, 7)	-1.3429	8.5510	-9.8939	-9.8980	-9.8980	0.0041	0.0000	0.075	b	r	II
(3, f, 3)	(4, f, 5)	-7.6732	2.1712	-9.8444	-9.8487	-9.8487	0.0043	0.0000	0.111	b	b	I
(0, e, 3)	(1, e, 6)	-11.7625	-2.2157	-9.5468	-9.5394	-9.5393	-0.0075	-0.0001	0.040	b	b	II
(3, f, 1)	(2, f, 3)	-19.0321	-9.4975	-9.5346	-9.5308	-9.5308	-0.0038	0.0000	0.086	b	b	I
(2, e, 1)	(3, e, 3)	-23.8943	-14.4108	-9.4835	-9.4862	-9.4861	0.0026	-0.0001	0.017	b	b	I
(4, f, 3)	(5, f, 5)	-4.9341	4.5158	-9.4499	-9.4529	-9.4535	0.0036	0.0006	0.045	b	r	II
(1, e, 5)	(0, e, 5)	-10.0099	-0.6831	-9.3268	-9.3210	-9.3210	-0.0058	0.0000	0.033	b	b	II
(4, f, 5)	(5, f, 6)	1.8968	11.1766	-9.2798	-9.2777	-9.2777	-0.0021	0.0000	0.103	b	r	II
(1, f, 2)	(1, e, 7)	-11.2283	-1.9674	-9.2609	-9.2574	-9.2574	-0.0035	0.0000	0.020	b	b	II
(2, f, 1)	(2, e, 5)	-20.9054	-11.7332	-9.1722	-9.1708	-9.1710	-0.0012	0.0002	0.102	b	b	I
(4, f, 1)	(3, f, 3)	-16.5518	-7.3889	-9.1629	-9.1600	-9.1600	-0.0029	0.0000	0.132	b	b	I
(2, e, 6)	(2, f, 5)	-7.9364	1.0615	-8.9979	-8.9969	-8.9969	-0.0010	0.0000	0.072	b	b	II
(5, f, 1)	(4, f, 3)	-13.4805	-4.6539	-8.8266	-8.8244	-8.8245	-0.0021	0.0001	0.174	b	b	I
(1, e, 5)	(1, f, 3)	-10.0099	-1.3592	-8.6507	-8.6542	-8.6542	0.0035	0.0000	0.081	b	b	II
(3, f, 1)	(3, e, 5)	-19.0321	-10.4369	-8.5952	-8.5951	-8.5951	-0.0001	0.0000	0.186	b	b	I
(6, f, 1)	(5, f, 3)	-9.8408	-1.3337	-8.5071	-8.5054	-8.5052	-0.0019	-0.0002	0.208	b	b	I
(3, e, 2)	(4, e, 4)	-19.9315	-11.6574	-8.2741	-8.2796	-8.2795	0.0054	-0.0001	0.319	b	b	I
(4, e, 2)	(5, e, 3)	-17.9618	-9.7361	-8.2257	-8.2246	-8.2246	-0.0011	0.0000	0.630	b	b	I
(4, f, 1)	(4, e, 5)	-16.5518	-8.3314	-8.2204	-8.2214	-8.2211	0.0007	-0.0003	0.279	b	b	I
(5, f, 1)	(6, f, 2)	-13.4805	-5.2668	-8.2137	-8.2157	-8.2155	0.0018	-0.0002	0.430	b	b	I
(6, f, 1)	(7, f, 2)	-9.8408	-1.6325	-8.2083	-8.2089	-8.2089	0.0006	0.0000	0.439	b	b	I
(4, f, 1)	(5, f, 2)	-16.5518	-8.3712	-8.1806	-8.1834	-8.1838	0.0032	0.0004	0.408	b	b	I
(5, e, 2)	(6, e, 3)	-15.4668	-7.2798	-8.1870	-8.1844	-8.1838	-0.0032	-0.0006	0.701	b	b	I
(7, f, 1)	(6, f, 3)	-5.6639	2.5221	-8.1860	-8.1830	-8.1838	-0.0022	0.0008	0.228	b	b	I
(7, f, 1)	(8, f, 2)	-5.6639	2.5144	-8.1783	-8.1760	-8.1761	-0.0022	0.0001	0.435	b	b	I
(8, f, 1)	(9, f, 2)	-0.9944	7.1482	-8.1426	-8.1381	-8.1381	-0.0045	0.0000	0.417	b	r	II
(9, f, 1)	(10, f, 2)	4.0998	12.2361	-8.1363	-8.1278	-8.1273	-0.0090	-0.0005	0.382	r	r	II
(6, e, 2)	(7, e, 3)	-12.4531	-4.3333	-8.1198	-8.1138	-8.1139	-0.0059	0.0001	0.740	b	b	I
(2, e, 2)	(3, e, 4)	-21.3808	-13.2835	-8.0973	-8.1019	-8.1018	0.0045	-0.0001	0.417	b	b	I
(3, f, 1)	(4, f, 2)	-19.0321	-10.9347	-8.0974	-8.1016	-8.1018	0.0044	0.0002	0.374	b	b	I
(3, e, 2)	(4, e, 3)	-19.9315	-11.8185	-8.1130	-8.1022	-8.1018	-0.0112	-0.0004	0.215	b	b	I
(10, e, 1)	(10, f, 2)	4.1604	12.2361	-8.0757	-8.0570	-8.0571	-0.0186	0.0001	0.232	r	r	II
(7, e, 2)	(8, e, 3)	-8.9371	-0.8900	-8.0471	-8.0329	-8.0329	-0.0142	0.0000	0.695	b	b	I
(9, e, 1)	(10, e, 3)	-0.5643	7.4796	-8.0439	-8.0240	-8.0240	-0.0199	0.0000	0.474	b	r	II
(8, e, 1)	(9, e, 3)	-4.9597	3.0489	-8.0086	-7.9981	-7.9975	-0.0111	-0.0006	0.757	b	r	II
(5, f, 1)	(5, e, 5)	-13.4805	-5.5053	-7.9752	-7.9760	-7.9761	0.0009	0.0001	0.353	b	b	I
(2, f, 1)	(3, f, 2)	-20.9054	-12.9548	-7.9506	-7.9558	-7.9560	0.0054	0.0002	0.330	b	b	I
(1, e, 2)	(2, e, 4)	-22.3258	-14.5156	-7.8102	-7.8166	-7.8166	0.0064	0.0000	0.312	b	b	I
(6, f, 1)	(6, e, 5)	-9.8408	-2.0411	-7.7997	-7.8001	-7.8005	0.0008	0.0004	0.403	b	b	I
(7, f, 1)	(7, e, 5)	-5.6639	1.9929	-7.6568	-7.6553	-7.6551	-0.0017	-0.0002	0.419	b	r	I
(8, e, 2)	(9, e, 3)	-4.5227	3.0489	-7.5716	-7.5729	-7.5734	0.0018	0.0005	0.072	b	r	II
(6, e, 4)	(6, f, 3)	-4.9969	2.5221	-7.5190	-7.5218	-7.5217	0.0027	-0.0001	0.352	b	b	I
(7, e, 1)	(7, f, 2)	-9.0888	-1.6325	-7.4563	-7.4758	-7.4760	0.0197	0.0002	0.054	b	b	II
(8, e, 1)	(8, f, 2)	-4.9597	2.5144	-7.4741	-7.4697	-7.4696	-0.0045	-0.0001	0.335	b	b	I
(4, e, 3)	(4, f, 3)	-12.0895	-4.6539	-7.4356	-7.4445	-7.4444	0.0088	-0.0001	0.132	b	b	I
(5, e, 4)	(5, f, 3)	-8.7402	-1.3337	-7.4065	-7.4102	-7.4103	0.0038	0.0001	0.346	b	b	I
(9, e, 1)	(8, e, 6)	-0.5643	6.8229	-7.3872	-7.3832	-7.3832	-0.0040	0.0000	0.021	b	r	II
(7, e, 2)	(7, f, 2)	-8.9371	-1.6325	-7.3046	-7.2967	-7.2966	-0.0080	-0.0001	0.308	b	b	I
(3, e, 3)	(3, f, 3)	-14.6281	-7.3889	-7.2392	-7.2468	-7.2468	0.0076	0.0000	0.276	b	b	I
(4, e, 4)	(4, f, 3)	-11.8743	-4.6539	-7.2204	-7.2154	-7.2151	-0.0053	-0.0003	0.190	b	b	I
(6, e, 2)	(6, f, 2)	-12.4531	-5.2668	-7.1863	-7.1858	-7.1861	-0.0002	0.0003	0.326	b	b	I
(2, e, 3)	(2, f, 3)	-16.6645	-9.4975	-7.1670	-7.1748	-7.1747	0.0077	-0.0001	0.218	b	b	I
(5, e, 2)	(4, e, 5)	-15.4668	-8.3314	-7.1354	-7.1362	-7.1361	0.0007	-0.0001	0.067	b	b	I
(1, e, 3)	(1, f, 2)	-18.0572	-10.9385	-7.1187	-7.1262	-7.1261	0.0074	-0.0001	0.140	b	b	I
(5, e, 2)	(5, f, 2)	-15.4668	-8.3712	-7.0956	-7.0982	-7.0982	0.0026	0.0000	0.302	b	b	I
(4, e, 2)	(4, f, 2)	-17.9618	-10.9347	-7.0271	-7.0315	-7.0318	0.0047	0.0003	0.257	b	b	I
(6, e, 4)	(7, e, 5)	-4.9969	1.9929	-6.9898	-6.9941	-6.9942	0.0044	0.0001	0.177	b	r	I
(3, e, 2)	(3, f, 2)	-19.9315	-12.9548	-6.9767	-6.9822	-6.9827	0.0060	0.0005	0.195	b	b	I

Tabela XVIII: *Kontynuacja.*

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	ΔE_{t-o}	ΔE_{g-o}	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(4, e, 3)	(3, e, 6)	-12.0895	-5.1146	-6.9749	-6.9830	-6.9827	0.0078	-0.0003	0.148	b	b	I
(3, e, 3)	(2, e, 6)	-14.6281	-7.6772	-6.9509	-6.9593	-6.9593	0.0084	0.0000	0.273	b	b	I
(2, e, 2)	(2, f, 2)	-21.3808	-14.4388	-6.9420	-6.9482	-6.9482	0.0062	0.0000	0.115	b	b	I
(8, e, 1)	(7, e, 5)	-4.9597	1.9929	-6.9526	-6.9490	-6.9482	-0.0044	-0.0008	0.080	b	r	I
(6, e, 2)	(5, e, 5)	-12.4531	-5.5053	-6.9478	-6.9461	-6.9456	-0.0022	-0.0005	0.080	b	b	II
(2, e, 3)	(1, e, 5)	-16.6645	-9.7488	-6.9157	-6.9246	-6.9246	0.0089	0.0000	0.170	b	b	I
(4, f, 6)	(5, f, 6)	4.2720	11.1766	-6.9046	-6.9050	-6.9050	0.0004	0.0000	0.052	r	r	II
(7, e, 2)	(6, e, 5)	-8.9371	-2.0411	-6.8960	-6.8879	-6.8877	-0.0083	-0.0002	0.073	b	b	I
(4, e, 7)	(4, f, 6)	-2.3276	4.4497	-6.7773	-6.7704	-6.7704	-0.0069	0.0000	0.029	b	r	II
(4, e, 4)	(3, e, 6)	-11.8743	-5.1146	-6.7597	-6.7539	-6.7541	-0.0056	0.0002	0.207	b	b	I
(5, e, 4)	(4, e, 7)	-8.7402	-2.0029	-6.7373	-6.7466	-6.7465	0.0092	-0.0001	0.018	b	b	I
(5, e, 4)	(6, e, 5)	-8.7402	-2.0411	-6.6991	-6.7049	-6.7048	0.0057	-0.0001	0.199	b	b	I
(9, e, 2)	(9, f, 2)	0.4857	7.1482	-6.6625	-6.6727	-6.6727	0.0102	0.0000	0.066	r	r	II
(4, e, 3)	(5, e, 5)	-12.0895	-5.5053	-6.5842	-6.5961	-6.5962	0.0120	0.0001	0.084	b	b	I
(5, e, 4)	(4, e, 6)	-8.7402	-2.1622	-6.5780	-6.5797	-6.5797	0.0017	0.0000	0.361	b	b	I
(0, e, 2)	(1, e, 4)	-18.7663	-12.2008	-6.5655	-6.5751	-6.5754	0.0099	0.0003	0.137	b	b	I
(1, e, 1)	(0, e, 2)	-25.1111	-18.5471	-6.5640	-6.5668	-6.5665	0.0025	-0.0003	0.045	b	b	I
(2, f, 1)	(2, e, 4)	-20.9054	-14.5156	-6.3898	-6.3959	-6.3955	0.0057	-0.0004	0.081	b	b	I
(10, e, 2)	(10, f, 2)	5.8559	12.2361	-6.3802	-6.3877	-6.3877	0.0075	0.0000	0.110	r	r	II
(4, e, 4)	(5, e, 5)	-11.8743	-5.5053	-6.3690	-6.3670	-6.3673	-0.0017	0.0003	0.129	b	b	I
(1, e, 3)	(2, e, 5)	-18.0572	-11.7332	-6.3240	-6.3347	-6.3348	0.0108	0.0001	0.198	b	b	I
(3, e, 3)	(4, e, 5)	-14.6281	-8.3314	-6.2967	-6.3082	-6.3085	0.0118	0.0003	0.220	b	b	I
(2, e, 3)	(3, e, 5)	-16.6645	-10.4369	-6.2276	-6.2391	-6.2391	0.0115	0.0000	0.222	b	b	I
(2, e, 1)	(1, e, 3)	-23.8943	-17.8387	-6.0556	-6.0584	-6.0582	0.0026	-0.0002	0.119	b	b	I
(6, e, 4)	(5, e, 7)	-4.9969	0.8044	-5.8013	-5.8021	-5.8021	0.0008	0.0000	0.228	b	r	II
(3, f, 1)	(3, e, 4)	-19.0321	-13.2835	-5.7486	-5.7535	-5.7533	0.0047	-0.0002	0.092	b	b	I
(3, e, 1)	(2, e, 3)	-22.0775	-16.4471	-5.6304	-5.6341	-5.6343	0.0039	0.0002	0.209	b	b	I
(4, e, 6)	(3, e, 11)	-2.4346	3.1801	-5.6147	-5.6171	-5.6171	0.0024	0.0000	0.047	b	r	II
(9, f, 1)	(10, f, 1)	4.0998	9.6788	-5.5790	-5.5782	-5.5782	-0.0008	0.0000	0.024	r	r	II
(1, e, 7)	(1, f, 4)	-2.0942	3.2343	-5.3285	-5.3351	-5.3347	0.0062	-0.0004	0.067	b	b	II
(4, e, 1)	(3, e, 3)	-19.6713	-14.4108	-5.2605	-5.2651	-5.2650	0.0045	-0.0001	0.301	b	b	I
(0, e, 4)	(1, e, 9)	-2.5271	2.6051	-5.1322	-5.1281	-5.1281	-0.0041	0.0000	0.066	b	r	II
(1, e, 7)	(2, e, 11)	-2.0942	3.0174	-5.1116	-5.1104	-5.1104	-0.0012	0.0000	0.080	b	r	II
(5, e, 1)	(4, e, 4)	-16.6900	-11.6574	-5.0326	-5.0518	-5.0518	0.0192	0.0000	0.143	b	b	I
(4, f, 1)	(4, e, 4)	-16.5518	-11.6574	-4.8944	-4.9005	-4.9003	0.0059	-0.0002	0.056	b	b	I
(9, e, 1)	(10, e, 1)	-0.5643	4.3180	-4.8823	-4.8879	-4.8879	0.0056	0.0000	0.112	b	r	II
(5, e, 1)	(4, e, 3)	-16.6900	-11.8185	-4.8715	-4.8744	-4.8745	0.0030	0.0001	0.242	b	b	I
(9, e, 1)	(9, f, 1)	-0.5643	4.2867	-4.8510	-4.8463	-4.8463	-0.0047	0.0000	0.093	b	r	II
(9, f, 1)	(9, e, 4)	4.0998	8.8902	-4.7904	-4.7827	-4.7827	-0.0077	0.0000	0.024	r	r	II
(4, f, 1)	(4, e, 3)	-16.5518	-11.8185	-4.7333	-4.7231	-4.7237	-0.0096	0.0006	0.018	b	b	I
(6, e, 1)	(5, e, 4)	-13.1534	-8.5397	-4.6137	-4.6239	-4.6239	0.0102	0.0000	0.445	b	b	I
(7, e, 2)	(8, e, 2)	-8.9371	-4.3409	-4.5962	-4.5765	-4.5766	-0.0196	0.0001	0.101	b	b	I
(5, e, 1)	(6, e, 2)	-16.6900	-12.2488	-4.4412	-4.4569	-4.4569	0.0157	0.0000	0.712	b	b	I
(4, e, 1)	(5, e, 2)	-19.6713	-15.2574	-4.4139	-4.4283	-4.4290	0.0151	0.0007	0.657	b	b	I
(6, e, 1)	(7, e, 2)	-13.1534	-8.7415	-4.4119	-4.4299	-4.4290	0.0171	-0.0009	0.744	b	b	I
(8, e, 1)	(7, e, 4)	-4.9597	-0.5790	-4.3807	-4.3760	-4.3758	-0.0049	-0.0002	0.035	b	b	II
(3, e, 1)	(4, e, 2)	-22.0775	-17.7488	-4.3287	-4.3421	-4.3426	0.0139	0.0005	0.574	b	b	I
(7, e, 1)	(8, e, 1)	-9.0888	-4.7716	-4.3172	-4.3430	-4.3426	0.0254	-0.0004	0.670	b	b	I
(7, e, 1)	(6, e, 4)	-9.0888	-4.7993	-4.2895	-4.3050	-4.3049	0.0154	-0.0001	0.450	b	b	I
(6, e, 1)	(7, e, 1)	-13.1534	-8.9010	-4.2524	-4.2565	-4.2566	0.0042	0.0001	0.011	b	b	I
(2, e, 1)	(3, e, 2)	-23.8943	-19.7162	-4.1781	-4.1909	-4.1913	0.0132	0.0004	0.468	b	b	I
(7, e, 2)	(8, e, 1)	-8.9371	-4.7716	-4.1655	-4.1639	-4.1643	-0.0012	0.0004	0.064	b	b	I
(8, e, 1)	(8, f, 1)	-4.9597	-0.7987	-4.1610	-4.1627	-4.1643	0.0033	0.0016	0.052	b	b	I
(8, e, 2)	(9, e, 1)	-4.5227	-0.3901	-4.1326	-4.1533	-4.1532	0.0206	-0.0001	0.686	b	b	I
(7, e, 2)	(6, e, 4)	-8.9371	-4.7993	-4.1378	-4.1259	-4.1261	-0.0117	0.0002	0.080	b	b	I
(1, e, 1)	(2, e, 2)	-25.1111	-21.1642	-3.9469	-3.9602	-3.9595	0.0126	-0.0007	0.345	b	b	I
(8, e, 2)	(7, e, 4)	-4.5227	-0.5790	-3.9437	-3.9508	-3.9510	0.0073	0.0002	0.521	b	b	I
(8, e, 2)	(8, f, 1)	-4.5227	-0.7987	-3.7240	-3.7375	-3.7369	0.0129	-0.0006	0.698	b	b	I
(5, e, 1)	(6, e, 1)	-16.6900	-12.9648	-3.7252	-3.7281	-3.7277	0.0025	-0.0004	0.023	b	b	I
(7, e, 1)	(7, f, 1)	-9.0888	-5.4616	-3.6272	-3.6478	-3.6478	0.0206	0.0000	0.669	b	b	I
(0, e, 1)	(1, e, 2)	-25.7212	-22.1084	-3.6128	-3.6256	-3.6263	0.0135	0.0007	0.215	b	b	I
(9, e, 2)	(8, e, 4)	0.4857	4.0354	-3.5497	-3.5590	-3.5590	0.0093	0.0000	0.470	r	r	II
(6, e, 2)	(7, e, 1)	-12.4531	-8.9010	-3.5521	-3.5399	-3.5406	-0.0115	0.0007	0.091	b	b	I
(6, e, 1)	(6, f, 1)	-13.1534	-9.6337	-3.5197	-3.5355	-3.5355	0.0158	0.0000	0.743	b	b	I
(7, e, 2)	(7, f, 1)	-8.9371	-5.4616	-3.4755	-3.4687	-3.4690	-0.0065	0.0003	0.115	b	b	I
(5, e, 1)	(5, f, 1)	-16.6900	-13.2698	-3.4202	-3.4349	-3.4350	0.0148	0.0001	0.730	b	b	I
(10, e, 2)	(11, e, 1)	5.8559	9.2269	-3.3710	-3.3987	-3.3987	0.0277	0.0000	0.422	r	r	II
(2, e, 3)	(3, e, 4)	-16.6645	-13.2835	-3.3810	-3.3975	-3.3985	0.0175	0.0010	0.015	b	b	I
(4, e, 1)	(4, f, 1)	-19.6713	-16.3385	-3.3328	-3.3471	-3.3470	0.0142	-0.0001	0.674	b	b	I
(3, e, 1)	(3, f, 1)	-22.0775	-18.8169	-3.2606	-3.2745	-3.2746	0.0140	0.0001	0.576	b	b	I

Tabela XVIII: *Kontynuacja.*

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	ΔE_{t-o}	ΔE_{g-o}	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(2, e, 1)	(2, f, 1)	-23.8943	-20.6888	-3.2055	-3.2190	-3.2193	0.0138	0.0003	0.442	b	b	I
(1, e, 1)	(1, f, 1)	-25.1111	-21.9428	-3.1683	-3.1822	-3.1820	0.0137	-0.0002	0.278	b	b	I
(3, e, 9)	(3, f, 6)	-0.3991	2.7513	-3.1504	-3.1567	-3.1566	0.0062	-0.0001	0.115	b	b	II
(6, e, 2)	(6, f, 1)	-12.4531	-9.6337	-2.8194	-2.8189	-2.8188	-0.0006	-0.0001	0.046	b	b	I
(3, e, 1)	(4, e, 1)	-22.0775	-19.4800	-2.5975	-2.6012	-2.6023	0.0048	0.0011	0.022	b	b	I
(6, f, 1)	(6, e, 3)	-9.8408	-7.2798	-2.5610	-2.5610	-2.5611	0.0001	0.0001	0.044	b	b	I
(5, e, 2)	(6, e, 1)	-15.4668	-12.9648	-2.5020	-2.4916	-2.4931	-0.0089	0.0015	0.103	b	b	I
(5, e, 2)	(5, f, 1)	-15.4668	-13.2698	-2.1970	-2.1970	-2.1986	0.0016	0.0002	0.030	b	b	I
(2, e, 1)	(3, e, 1)	-23.8943	-21.8854	-2.0089	-2.0119	-2.0122	0.0033	0.0003	0.018	b	b	I
(2, e, 1)	(1, e, 2)	-23.8943	-22.1084	-1.7859	-1.7997	-1.8000	0.0141	0.0003	0.062	b	b	I
(5, e, 4)	(6, e, 3)	-8.7402	-7.2798	-1.4604	-1.4658	-1.4657	0.0053	-0.0001	0.052	b	b	I
(4, e, 2)	(5, e, 1)	-17.9618	-16.4999	-1.4619	-1.4534	-1.4530	-0.0089	-0.0004	0.109	b	b	I
(7, f, 1)	(7, e, 3)	-5.6639	-4.3333	-1.3306	-1.3286	-1.3275	-0.0031	-0.0011	0.035	b	b	I
(3, e, 2)	(3, f, 1)	-19.9315	-18.8169	-1.1146	-1.1171	-1.1175	0.0029	0.0004	0.012	b	b	I
(3, e, 1)	(2, e, 2)	-22.0775	-21.1642	-0.9133	-0.9274	-0.9271	0.0138	-0.0003	0.095	b	b	I
(0, e, 1)	(1, e, 1)	-25.7212	-24.9180	-0.8032	-0.8061	-0.8066	0.0034	0.0005	0.007	b	b	I
(1, e, 7)	(1, f, 3)	-2.0942	-1.3592	-0.7350	-0.7482	-0.7482	0.0132	0.0000	0.034	b	b	II
(6, e, 4)	(7, e, 3)	-4.9969	-4.3333	-0.6636	-0.6674	-0.6675	0.0039	0.0001	0.051	b	b	I
(3, e, 8)	(2, e, 8)	-2.0187	-1.3569	-0.6618	-0.6502	-0.6502	-0.0116	0.0000	0.023	b	b	II
(3, e, 9)	(3, f, 5)	-0.3991	0.2242	-0.6233	-0.6363	-0.6363	0.0130	0.0000	0.043	b	b	II
(8, e, 3)	(7, e, 4)	-1.1612	-0.5790	-0.5822	-0.5864	-0.5868	0.0046	0.0004	0.045	b	b	I
(3, e, 2)	(4, e, 1)	-19.9315	-19.4800	-0.4515	-0.4438	-0.4437	-0.0078	-0.0001	0.108	b	b	I
(2, e, 8)	(2, f, 4)	-1.4236	-1.0441	-0.3795	-0.3946	-0.3946	0.0151	0.0000	0.036	b	b	II
(8, e, 3)	(8, f, 1)	-1.1612	-0.7987	-0.3625	-0.3731	-0.3728	0.0103	-0.0003	0.028	b	b	I
(0, e, 4)	(1, e, 6)	-2.5271	-2.2157	-0.3114	-0.3216	-0.3216	0.0102	0.0000	0.021	b	b	II
(8, f, 1)	(8, e, 3)	-0.9944	-0.8900	-0.1044	-0.0996	-0.0996	-0.0048	0.0000	0.026	b	b	I
(4, e, 8)	(3, e, 9)	-0.4052	-0.3390	-0.0662	-0.0548	-0.0548	-0.0114	0.0000	0.021	b	b	II
(4, e, 1)	(3, e, 2)	-19.6713	-19.7162	0.0449	0.0302	0.0296	0.0153	0.0006	0.109	b	b	I
(1, e, 6)	(0, e, 4)	-2.4177	-2.4600	0.0423	0.0514	0.0514	-0.0091	0.0000	0.024	b	b	II
(7, e, 4)	(8, e, 3)	-0.7719	-0.8900	0.1181	0.1177	0.1172	0.0009	0.0005	0.044	b	b	I
(7, e, 3)	(6, e, 4)	-4.6052	-4.7993	0.1941	0.1920	0.1922	0.0019	-0.0002	0.053	b	b	I
(2, e, 8)	(3, e, 8)	-1.4236	-1.6980	0.2744	0.2578	0.2583	0.0161	-0.0005	0.027	b	b	II
(3, f, 5)	(3, e, 9)	-0.0724	-0.3390	0.2666	0.2754	0.2757	-0.0091	-0.0003	0.035	b	b	II
(2, e, 2)	(3, e, 1)	-21.3808	-21.8854	0.5046	0.5115	0.5116	-0.0070	-0.0001	0.097	b	b	I
(1, f, 3)	(1, e, 6)	-1.5878	-2.2157	0.6279	0.6284	0.6284	-0.0005	0.0000	0.020	b	b	II
(3, f, 1)	(3, e, 2)	-19.0321	-19.7162	0.6841	0.6809	0.6786	0.0055	0.0023	0.011	b	b	I
(7, e, 3)	(7, f, 1)	-4.6052	-5.4616	0.8564	0.8492	0.8494	0.0070	-0.0002	0.038	b	b	I
(6, e, 3)	(5, e, 4)	-7.5543	-8.5397	0.9854	0.9843	0.9839	0.0015	0.0004	0.055	b	b	I
(2, e, 1)	(1, e, 1)	-23.8943	-24.9180	1.0237	1.0198	1.0183	0.0054	0.0015	0.014	b	b	I
(5, e, 1)	(4, e, 2)	-16.6900	-17.7488	1.0588	1.0431	1.0432	0.0156	-0.0001	0.112	b	b	I
(5, e, 8)	(4, e, 9)	1.9565	0.8470	1.1095	1.1133	1.1133	-0.0038	0.0000	0.012	r	r	II
(1, e, 2)	(2, e, 1)	-22.3258	-23.7016	1.3758	1.3821	1.3823	-0.0065	-0.0002	0.065	b	b	I
(3, e, 1)	(2, e, 1)	-22.0775	-23.7016	1.6241	1.6190	1.6195	0.0046	-0.0005	0.020	b	b	I
(6, e, 3)	(6, f, 1)	-7.5543	-9.6337	2.0794	2.0727	2.0728	0.0066	-0.0001	0.049	b	b	I
(6, e, 1)	(5, e, 2)	-13.1534	-15.2574	2.1040	2.0860	2.0863	0.0177	-0.0003	0.110	b	b	I
(4, e, 1)	(3, e, 1)	-19.6713	-21.8854	2.2141	2.2092	2.2098	0.0043	-0.0006	0.027	b	b	I
(6, f, 1)	(6, e, 2)	-9.8408	-12.2488	2.4080	2.4030	2.4031	0.0049	-0.0001	0.034	b	b	I
(1, f, 1)	(1, e, 1)	-22.1601	-24.9180	2.7579	2.7641	2.7642	-0.0063	-0.0001	0.305	b	b	I
(5, e, 1)	(4, e, 1)	-16.6900	-19.4800	2.7900	2.7840	2.7840	0.0060	0.0000	0.033	b	b	I
(2, f, 1)	(2, e, 1)	-20.9054	-23.7016	2.7962	2.8028	2.8028	-0.0066	0.0000	0.485	b	b	I
(3, f, 1)	(3, e, 1)	-19.0321	-21.8854	2.8533	2.8599	2.8599	-0.0066	0.0000	0.635	b	b	I
(3, f, 6)	(3, e, 9)	2.5286	-0.3390	2.8676	2.8711	2.8703	-0.0027	0.0008	0.121	b	b	II
(3, e, 4)	(2, e, 3)	-13.5613	-16.4471	2.8858	2.8947	2.8959	-0.0101	-0.0012	0.016	b	b	I
(4, f, 1)	(4, e, 1)	-16.5518	-19.4800	2.9282	2.9353	2.9352	-0.0070	0.0001	0.745	b	b	I
(5, f, 1)	(5, e, 1)	-13.4805	-16.4999	3.0194	3.0268	3.0268	-0.0074	0.0000	0.813	b	b	I
(7, f, 1)	(7, e, 2)	-5.6639	-8.7415	3.0776	3.0719	3.0715	0.0061	0.0004	0.030	b	b	I
(6, f, 1)	(6, e, 1)	-9.8408	-12.9648	3.1240	3.1318	3.1321	-0.0081	-0.0003	0.838	b	b	I
(8, e, 4)	(9, e, 2)	3.8482	0.6626	3.1856	3.1909	3.1909	-0.0053	0.0000	0.520	r	r	II
(1, e, 2)	(0, e, 1)	-22.3258	-25.5279	3.2021	3.2078	3.2080	-0.0059	-0.0002	0.239	b	b	I
(7, f, 1)	(7, e, 1)	-5.6639	-8.9010	3.2371	3.2453	3.2455	-0.0084	-0.0002	0.840	b	b	I
(6, e, 1)	(5, e, 1)	-13.1534	-16.4999	3.3465	3.3401	3.3396	0.0069	0.0005	0.041	b	b	I
(8, f, 1)	(8, e, 2)	-0.9944	-4.3409	3.3465	3.3568	3.3568	-0.0103	0.0000	0.743	b	b	I
(9, f, 1)	(9, e, 2)	4.0998	0.6626	3.4372	3.4493	3.4493	-0.0121	0.0000	0.658	r	r	II
(10, f, 1)	(10, e, 2)	9.5043	6.0234	3.4809	3.4943	3.4943	-0.0134	0.0000	0.533	r	r	II
(10, e, 1)	(9, e, 2)	4.1604	0.6626	3.4978	3.5201	3.5196	-0.0218	0.0005	0.650	r	r	II
(2, e, 2)	(1, e, 1)	-21.3808	-24.9180	3.5372	3.5432	3.5431	-0.0059	0.0001	0.387	b	b	I
(7, e, 4)	(8, e, 2)	-0.7719	-4.3409	3.5690	3.5741	3.5737	-0.0047	0.0004	0.559	b	b	I
(6, e, 4)	(7, e, 2)	-4.9969	-8.7415	3.7446	3.7331	3.7334	0.0112	-0.0003	0.024	b	b	I
(3, e, 2)	(2, e, 1)	-19.9315	-23.7016	3.7701	3.7764	3.7766	-0.0065	-0.0002	0.528	b	b	I
(8, e, 1)	(7, e, 2)	-4.9597	-8.7415	3.7818	3.7782	3.7766	0.0052	0.0016	0.010	b	b	I

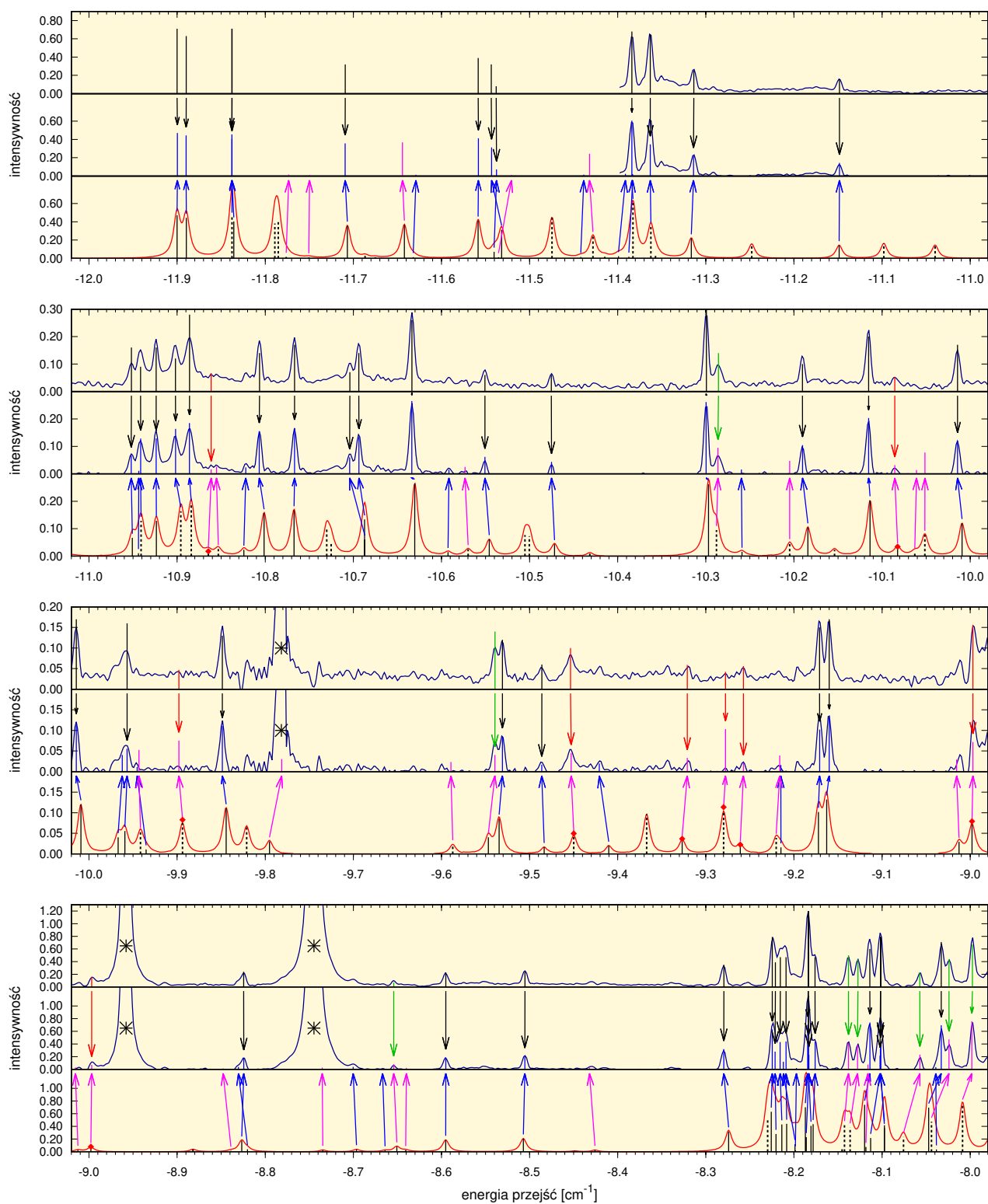
Tabela XVIII: *Kontynuacja.*

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	ΔE_{t-o}	ΔE_{g-o}	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(7, e, 1)	(6, e, 1)	-9.0888	-12.9648	3.8760	3.8649	3.8649	0.0111	0.0000	0.092	b	b	I
(6, e, 4)	(7, e, 1)	-4.9969	-8.9010	3.9041	3.9065	3.9065	-0.0024	0.0000	0.579	b	b	I
(4, e, 2)	(3, e, 1)	-17.9618	-21.8854	3.9236	3.9300	3.9298	-0.0062	0.0002	0.649	b	b	I
(8, e, 1)	(7, e, 1)	-4.9597	-8.9010	3.9413	3.9516	3.9515	-0.0102	0.0001	0.857	b	b	I
(7, e, 4)	(8, e, 1)	-0.7719	-4.7716	3.9997	3.9867	3.9870	0.0127	-0.0003	0.069	b	b	II
(5, e, 2)	(4, e, 1)	-15.4668	-19.4800	4.0132	4.0205	4.0205	-0.0073	0.0000	0.743	b	b	I
(7, e, 2)	(6, e, 1)	-8.9371	-12.9648	4.0277	4.0440	4.0441	-0.0164	-0.0001	0.782	b	b	I
(6, e, 2)	(5, e, 1)	-12.4531	-16.4999	4.0468	4.0567	4.0565	-0.0097	0.0002	0.802	b	b	I
(9, e, 1)	(8, e, 1)	-0.5643	-4.7716	4.2073	4.2028	4.2028	0.0045	0.0000	0.076	b	b	II
(5, e, 4)	(6, e, 1)	-8.7402	-12.9648	4.2246	4.2270	4.2267	-0.0021	0.0003	0.519	b	b	I
(4, e, 3)	(5, e, 1)	-12.0895	-16.4999	4.4104	4.4067	4.4069	0.0035	-0.0002	0.197	b	b	I
(4, e, 4)	(4, f, 1)	-11.8743	-16.3385	4.4642	4.4629	4.4627	0.0015	0.0002	0.056	b	b	I
(9, f, 1)	(9, e, 1)	4.0998	-0.3901	4.4899	4.4797	4.4797	0.0102	0.0000	0.125	r	b	II
(10, e, 1)	(9, e, 1)	4.1604	-0.3901	4.5505	4.5505	4.5510	-0.0005	-0.0005	0.147	r	b	II
(4, e, 4)	(5, e, 1)	-11.8743	-16.4999	4.6256	4.6358	4.6358	-0.0102	0.0000	0.252	b	b	I
(3, e, 3)	(4, e, 1)	-14.6281	-19.4800	4.8519	4.8485	4.8482	0.0037	0.0003	0.352	b	b	I
(1, e, 9)	(0, e, 4)	2.4520	-2.4600	4.9120	4.9095	4.9095	0.0025	0.0000	0.058	r	b	II
(1, f, 4)	(1, e, 7)	3.0613	-1.9674	5.0287	5.0258	5.0270	0.0017	-0.0012	0.058	b	b	II
(2, e, 11)	(1, e, 6)	2.8576	-2.2157	5.0733	5.0806	5.0806	-0.0073	0.0000	0.048	r	b	II
(10, f, 1)	(10, e, 1)	9.5043	4.3180	5.1863	5.1737	5.1737	0.0126	0.0000	0.175	r	r	II
(3, e, 11)	(4, e, 6)	3.0187	-2.1622	5.1809	5.1826	5.1826	-0.0017	0.0000	0.095	r	b	II
(2, e, 3)	(3, e, 1)	-16.6645	-21.8854	5.2209	5.2159	5.2160	0.0049	-0.0001	0.247	b	b	I
(3, e, 4)	(3, f, 1)	-13.5613	-18.8169	5.2556	5.2543	5.2547	0.0009	-0.0004	0.111	b	b	I
(5, e, 7)	(6, e, 4)	0.6615	-4.7993	5.4608	5.4562	5.4562	0.0046	0.0000	0.179	r	b	II
(1, e, 3)	(2, e, 1)	-18.0572	-23.7016	5.6444	5.6389	5.6389	0.0055	0.0000	0.142	b	b	I
(3, e, 5)	(2, e, 3)	-10.6993	-16.4471	5.7478	5.7526	5.7526	-0.0048	0.0000	0.269	b	b	I
(4, e, 5)	(3, e, 3)	-8.5961	-14.4108	5.8147	5.8199	5.8198	-0.0051	0.0001	0.269	b	b	I
(2, e, 5)	(1, e, 3)	-11.9949	-17.8387	5.8438	5.8479	5.8479	-0.0041	0.0000	0.240	b	b	I
(5, e, 5)	(4, e, 4)	-5.7721	-11.6574	5.8853	5.8769	5.8768	0.0085	0.0001	0.106	b	b	I
(2, e, 4)	(2, f, 1)	-14.7980	-20.6888	5.8908	5.8908	5.8907	0.0001	0.0001	0.099	b	b	I
(10, f, 2)	(10, e, 2)	11.9727	6.0234	5.9493	5.9516	5.9516	-0.0023	0.0000	0.140	r	r	II
(5, e, 5)	(4, e, 3)	-5.7721	-11.8185	6.0464	6.0543	6.0538	-0.0074	0.0005	0.154	b	b	I
(1, e, 4)	(0, e, 2)	-12.4643	-18.5471	6.0828	6.0852	6.0855	-0.0027	-0.0003	0.167	b	b	I
(4, e, 6)	(5, e, 4)	-2.4346	-8.5397	6.1051	6.1030	6.1030	0.0021	0.0000	0.252	b	b	I
(0, e, 2)	(1, e, 1)	-18.7663	-24.9180	6.1517	6.1458	6.1459	0.0058	-0.0001	0.055	b	b	I
(4, e, 7)	(5, e, 4)	-2.3276	-8.5397	6.2121	6.2139	6.2141	-0.0020	-0.0002	0.221	b	b	I
(6, e, 5)	(5, e, 4)	-2.3085	-8.5397	6.2312	6.2320	6.2321	-0.0009	-0.0001	0.244	b	b	I
(3, e, 6)	(4, e, 4)	-5.3670	-11.6574	6.2904	6.2778	6.2772	0.0132	0.0006	0.173	b	b	I
(6, e, 5)	(7, e, 2)	-2.3085	-8.7415	6.4330	6.4260	6.4261	0.0069	-0.0001	0.111	b	b	I
(1, e, 5)	(2, e, 3)	-10.0099	-16.4471	6.4372	6.4398	6.4398	-0.0026	0.0000	0.211	b	b	I
(2, f, 2)	(2, e, 2)	-14.7223	-21.1642	6.4419	6.4428	6.4439	-0.0020	-0.0011	0.141	b	b	I
(3, e, 6)	(4, e, 3)	-5.3670	-11.8185	6.4515	6.4552	6.4559	-0.0044	-0.0007	0.266	b	b	I
(5, e, 5)	(6, e, 2)	-5.7721	-12.2488	6.4767	6.4718	6.4726	0.0041	-0.0008	0.103	b	b	II
(2, e, 6)	(3, e, 3)	-7.9364	-14.4108	6.4744	6.4763	6.4764	-0.0020	-0.0001	0.339	b	b	II
(3, f, 2)	(3, e, 2)	-13.2383	-19.7162	6.4779	6.4776	6.4788	-0.0009	-0.0012	0.240	b	b	II
(7, e, 5)	(8, e, 1)	1.7289	-4.7716	6.5005	6.4891	6.4897	0.0108	-0.0006	0.091	r	b	I
(7, e, 5)	(6, e, 4)	1.7289	-4.7993	6.5282	6.5271	6.5275	0.0007	-0.0004	0.220	r	b	I
(4, f, 2)	(4, e, 2)	-11.2177	-17.7488	6.5311	6.5299	6.5303	0.0008	-0.0004	0.318	b	b	I
(8, f, 2)	(8, e, 2)	2.2394	-4.3409	6.5803	6.5860	6.5861	-0.0058	-0.0001	0.059	b	b	I
(5, f, 2)	(5, e, 2)	-8.6531	-15.2574	6.6043	6.6013	6.6015	0.0028	-0.0002	0.375	b	b	I
(1, f, 2)	(1, e, 3)	-11.2283	-17.8387	6.6104	6.6098	6.6099	0.0005	-0.0001	0.173	b	b	I
(4, e, 5)	(5, e, 2)	-8.5961	-15.2574	6.6613	6.6567	6.6559	0.0054	0.0008	0.086	b	b	I
(2, f, 3)	(2, e, 3)	-9.7850	-16.4471	6.6621	6.6620	6.6619	0.0002	0.0001	0.270	b	b	I
(6, f, 2)	(6, e, 2)	-5.5471	-12.2488	6.7017	6.6971	6.6970	0.0047	0.0001	0.411	b	b	I
(4, f, 3)	(4, e, 4)	-4.9341	-11.6574	6.7233	6.7102	6.7106	0.0127	-0.0004	0.158	b	b	I
(3, f, 3)	(3, e, 3)	-7.6732	-14.4108	6.7376	6.7379	6.7379	-0.0003	0.0000	0.344	b	b	I
(7, f, 2)	(7, e, 2)	-1.9105	-8.7415	6.8310	6.8242	6.8240	0.0070	0.0002	0.433	b	b	I
(4, f, 3)	(4, e, 3)	-4.9341	-11.8185	6.8844	6.8876	6.8877	-0.0033	-0.0001	0.242	b	b	I
(5, f, 3)	(5, e, 4)	-1.6084	-8.5397	6.9313	6.9291	6.9291	0.0022	0.0000	0.431	b	b	I
(8, f, 2)	(8, e, 1)	2.2394	-4.7716	7.0110	6.9986	6.9983	0.0127	0.0003	0.398	b	b	I
(3, e, 5)	(4, e, 2)	-10.6993	-17.7488	7.0495	7.0446	7.0444	0.0051	0.0002	0.058	b	b	I
(6, f, 3)	(6, e, 4)	2.2568	-4.7993	7.0561	7.0529	7.0528	0.0033	0.0001	0.440	b	b	I
(9, e, 3)	(8, e, 2)	2.7767	-4.3409	7.1176	7.1152	7.1154	0.0022	-0.0002	0.129	r	b	II
(7, f, 4)	(7, e, 4)	6.6012	-0.5790	7.1802	7.1760	7.1760	0.0042	0.0000	0.408	r	b	II
(7, e, 5)	(7, f, 1)	1.7289	-5.4616	7.1905	7.1843	7.1840	0.0065	0.0003	0.529	r	b	I
(2, f, 2)	(1, f, 1)	-14.7223	-21.9428	7.2205	7.2208	7.2207	-0.0002	0.0001	0.354	b	b	I
(9, f, 2)	(9, e, 1)	6.8776	-0.3901	7.2677	7.2504	7.2503	0.0174	0.0001	0.359	r	b	I
(2, e, 4)	(1, e, 2)	-14.7980	-22.1084	7.3104	7.3101	7.3104	0.0000	-0.0003	0.392	b	b	I
(6, e, 5)	(6, f, 1)	-2.3085	-9.6337	7.3252	7.3204	7.3202	0.0050	0.0002	0.507	b	b	I
(3, f, 2)	(2, f, 1)	-13.2383	-20.6888	7.4505	7.4495	7.4486	0.0019	0.0009	0.417	b	b	I

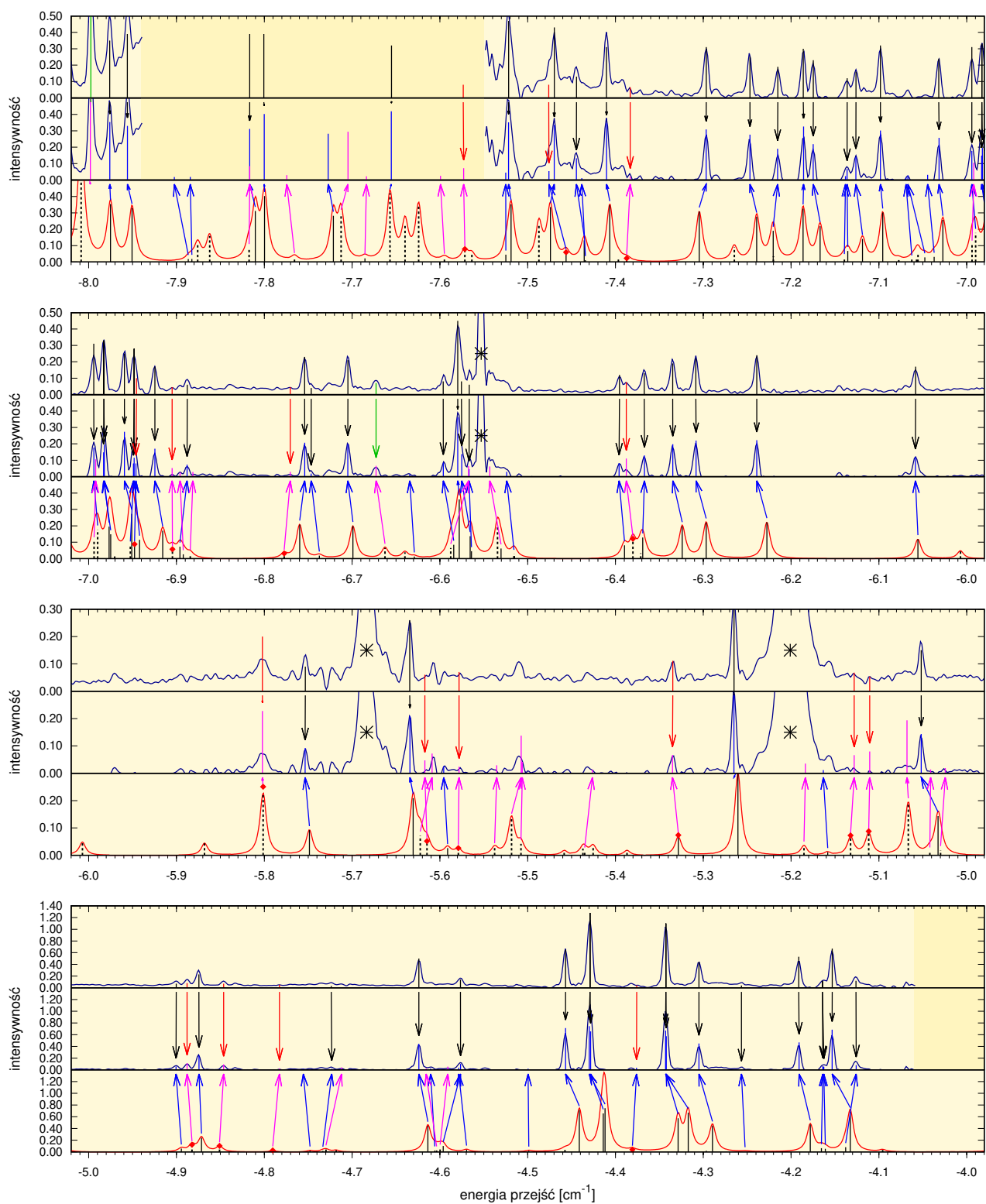
Tabela XVIII: *Kontynuacja – koniec.*

final	initial	E_f	E_i	ΔE_{theo}	$\Delta E'_{\text{gen}}$	$\Delta E'_{\text{obs}}$	$\Delta E_{\text{t-o}}$	$\Delta E_{\text{g-o}}$	I_{theo}	t_f	t_i	etap
(5, e, 5)	(5, f, 1)	-5.7721	-13.2698	7.4977	7.4938	7.4928	0.0049	0.0010	0.445	b	b	I
(9, e, 3)	(8, e, 1)	2.7767	-4.7716	7.5483	7.5278	7.5275	0.0208	0.0003	0.917	r	b	II
(7, e, 3)	(6, e, 2)	-4.6052	-12.2488	7.6436	7.6331	7.6329	0.0107	0.0002	0.960	b	b	I
(9, f, 2)	(8, f, 1)	6.8776	-0.7987	7.6763	7.6662	7.6663	0.0100	-0.0001	0.531	r	b	I
(5, f, 2)	(4, f, 1)	-8.6531	-16.3385	7.6854	7.6825	7.6829	0.0025	-0.0004	0.520	b	b	I
(6, e, 3)	(5, e, 2)	-7.5543	-15.2574	7.7031	7.6942	7.6939	0.0092	0.0003	0.900	b	b	I
(8, f, 2)	(7, f, 1)	2.2394	-5.4616	7.7010	7.6938	7.6939	0.0071	-0.0001	0.555	b	b	I
(6, f, 3)	(7, f, 1)	2.2568	-5.4616	7.7184	7.7101	7.7102	0.0082	-0.0001	0.293	b	b	I
(6, f, 2)	(5, f, 1)	-5.5471	-13.2698	7.7227	7.7191	7.7188	0.0039	0.0003	0.548	b	b	I
(7, f, 2)	(6, f, 1)	-1.9105	-9.6337	7.7232	7.7186	7.7188	0.0044	-0.0002	0.560	b	b	I
(5, e, 3)	(4, e, 2)	-10.0155	-17.7488	7.7333	7.7260	7.7260	0.0073	0.0000	0.805	b	b	I
(4, e, 5)	(4, f, 1)	-8.5961	-16.3385	7.7424	7.7379	7.7379	0.0045	0.0000	0.352	b	b	I
(4, e, 4)	(3, e, 2)	-11.8743	-19.7162	7.8419	7.8402	7.8402	0.0017	0.0000	0.275	b	b	I
(5, f, 3)	(6, f, 1)	-1.6084	-9.6337	8.0253	8.0175	8.0175	0.0078	0.0000	0.268	b	b	I
(3, e, 5)	(3, f, 1)	-10.6993	-18.8169	8.1176	8.1122	8.1119	0.0057	0.0003	0.237	b	b	I
(1, f, 3)	(1, e, 5)	-1.5878	-9.7488	8.1610	8.1596	8.1596	0.0014	0.0000	0.108	b	b	II
(4, f, 3)	(5, f, 1)	-4.9341	-13.2698	8.3357	8.3271	8.3271	0.0086	0.0000	0.227	b	b	I
(2, f, 5)	(2, e, 6)	0.7854	-7.6772	8.4626	8.4563	8.4563	0.0063	0.0000	0.105	b	b	II
(4, e, 10)	(3, e, 6)	3.3774	-5.1146	8.4920	8.5022	8.5025	-0.0105	-0.0003	0.055	r	b	II
(1, e, 6)	(1, f, 2)	-2.4177	-10.9385	8.5208	8.5179	8.5178	0.0030	0.0001	0.059	b	b	II
(3, f, 3)	(4, f, 1)	-7.6732	-16.3385	8.6653	8.6559	8.6560	0.0093	-0.0001	0.174	b	b	I
(2, e, 5)	(2, f, 1)	-11.9949	-20.6888	8.6939	8.6873	8.6870	0.0069	0.0003	0.132	b	b	I
(0, e, 5)	(1, e, 5)	-0.9173	-9.7488	8.8315	8.8193	8.8193	0.0122	0.0000	0.046	b	b	II
(2, f, 7)	(1, f, 3)	7.5715	-1.3592	8.9307	8.9340	8.9340	-0.0033	0.0000	0.127	r	b	II
(5, f, 5)	(4, f, 3)	4.3134	-4.6539	8.9673	8.9651	8.9649	0.0024	0.0002	0.104	r	b	II
(2, f, 3)	(3, f, 1)	-9.7850	-18.8169	9.0319	9.0216	9.0216	0.0103	0.0000	0.114	b	b	I
(3, e, 3)	(2, e, 1)	-14.6281	-23.7016	9.0735	9.0687	9.0691	0.0044	-0.0004	0.022	b	b	I
(1, e, 6)	(0, e, 3)	-2.4177	-11.5268	9.1091	9.1010	9.1010	0.0081	0.0000	0.083	b	b	II
(4, f, 5)	(3, f, 3)	1.8968	-7.3889	9.2857	9.2848	9.2848	0.0009	0.0000	0.161	b	b	I
(4, e, 8)	(5, e, 3)	-0.4052	-9.7361	9.3309	9.3304	9.3310	-0.0001	-0.0006	0.014	b	b	I
(3, e, 7)	(3, f, 2)	-3.5349	-12.9548	9.4199	9.4175	9.4179	0.0020	-0.0004	0.044	b	b	I
(3, f, 5)	(2, f, 3)	-0.0724	-9.4975	9.4251	9.4245	9.4245	0.0006	0.0000	0.172	b	b	I
(1, f, 2)	(2, f, 1)	-11.2283	-20.6888	9.4605	9.4492	9.4491	0.0114	0.0001	0.054	b	b	I
(1, e, 4)	(1, f, 1)	-12.4643	-21.9428	9.4785	9.4698	9.4697	0.0088	0.0001	0.074	b	b	I
(2, e, 7)	(1, e, 4)	-2.6522	-12.2008	9.5486	9.5453	9.5453	0.0033	0.0000	0.283	b	b	I
(9, e, 4)	(8, e, 3)	8.6876	-0.8900	9.5776	9.5741	9.5741	0.0035	0.0000	0.142	r	b	II
(2, f, 4)	(1, f, 2)	-1.3429	-10.9385	9.5956	9.5956	9.5955	0.0001	0.0001	0.152	b	b	I
(3, e, 8)	(2, e, 5)	-2.0187	-11.7332	9.7145	9.7118	9.7118	0.0027	0.0000	0.365	b	b	I
(5, f, 5)	(5, e, 5)	4.3134	-5.5053	9.8187	9.8135	9.8133	0.0054	0.0002	0.213	r	b	II
(4, f, 4)	(4, e, 4)	-1.7868	-11.6574	9.8706	9.8666	9.8668	0.0038	-0.0002	0.087	b	b	I
(3, f, 4)	(3, e, 4)	-3.4009	-13.2835	9.8826	9.8818	9.8820	0.0006	-0.0002	0.085	b	b	I
(5, f, 4)	(5, e, 3)	0.2889	-9.7361	10.0250	10.0254	10.0254	-0.0004	0.0000	0.184	b	b	I
(4, e, 8)	(3, e, 5)	-0.4052	-10.4369	10.0317	10.0300	10.0298	0.0019	0.0002	0.376	b	b	I
(4, f, 4)	(4, e, 3)	-1.7868	-11.8185	10.0317	10.0440	10.0438	-0.0121	0.0002	0.054	b	b	I
(6, f, 4)	(6, e, 3)	2.8640	-7.2798	10.1438	10.1431	10.1432	0.0006	-0.0001	0.215	b	b	I
(4, f, 5)	(4, e, 5)	1.8968	-8.3314	10.2282	10.2234	10.2234	0.0048	0.0000	0.244	b	b	I
(7, f, 3)	(7, e, 3)	5.9283	-4.3333	10.2616	10.2618	10.2619	-0.0003	-0.0001	0.233	r	b	I
(5, e, 8)	(4, e, 5)	1.9565	-8.3314	10.2879	10.2850	10.2850	0.0029	0.0000	0.379	r	b	I
(5, e, 8)	(5, f, 2)	1.9565	-8.3712	10.3277	10.3230	10.3230	0.0047	0.0000	0.258	r	b	I
(3, f, 5)	(3, e, 5)	-0.0724	-10.4369	10.3645	10.3602	10.3603	0.0042	-0.0001	0.186	b	b	I
(2, f, 4)	(2, e, 5)	-1.3429	-11.7332	10.3903	10.3871	10.3872	0.0031	-0.0001	0.097	b	b	I
(4, e, 8)	(4, f, 2)	-0.4052	-10.9347	10.5295	10.5235	10.5237	0.0058	-0.0002	0.199	b	b	I
(7, e, 6)	(6, e, 3)	3.4489	-7.2798	10.7287	10.7241	10.7241	0.0046	0.0000	0.924	r	b	I
(5, e, 6)	(4, e, 4)	-0.9211	-11.6574	10.7363	10.7270	10.7270	0.0093	0.0000	0.458	b	b	I
(6, e, 6)	(5, e, 3)	1.0058	-9.7361	10.7419	10.7370	10.7370	0.0049	0.0000	0.858	r	b	I
(4, e, 6)	(3, e, 4)	-2.4346	-13.2835	10.8489	10.8370	10.8371	0.0118	-0.0001	0.297	b	b	I
(5, e, 6)	(4, e, 3)	-0.9211	-11.8185	10.8974	10.9044	10.9028	-0.0054	0.0016	0.294	b	b	I
(3, e, 8)	(3, f, 2)	-2.0187	-12.9548	10.9361	10.9268	10.9268	0.0093	0.0000	0.100	b	b	I
(4, e, 7)	(3, e, 4)	-2.3276	-13.2835	10.9559	10.9479	10.9477	0.0082	0.0002	0.326	b	b	I
(3, e, 7)	(2, e, 4)	-3.5349	-14.5156	10.9807	10.9774	10.9770	0.0037	0.0004	0.522	b	b	I
(3, f, 4)	(2, f, 2)	-3.4009	-14.4388	11.0379	11.0355	11.0354	0.0025	0.0001	0.504	b	b	I
(4, f, 4)	(3, f, 2)	-1.7868	-12.9548	11.1680	11.1640	11.1641	0.0039	-0.0001	0.573	b	b	I
(7, f, 3)	(6, f, 2)	5.9283	-5.2668	11.1951	11.1898	11.1896	0.0055	0.0002	0.668	r	b	I
(5, f, 4)	(4, f, 2)	0.2889	-10.9347	11.2236	11.2185	11.2186	0.0050	-0.0001	0.632	b	b	I
(6, f, 4)	(5, f, 2)	2.8640	-8.3712	11.2352	11.2293	11.2293	0.0059	0.0000	0.672	b	b	I
(2, e, 6)	(3, e, 2)	-7.9364	-19.7162	11.7798	11.7716	11.7714	0.0084	0.0002	0.018	b	b	II
(2, e, 7)	(2, f, 2)	-2.6522	-14.4388	11.7866	11.7748	11.7754	0.0112	-0.0006	0.031	b	b	I

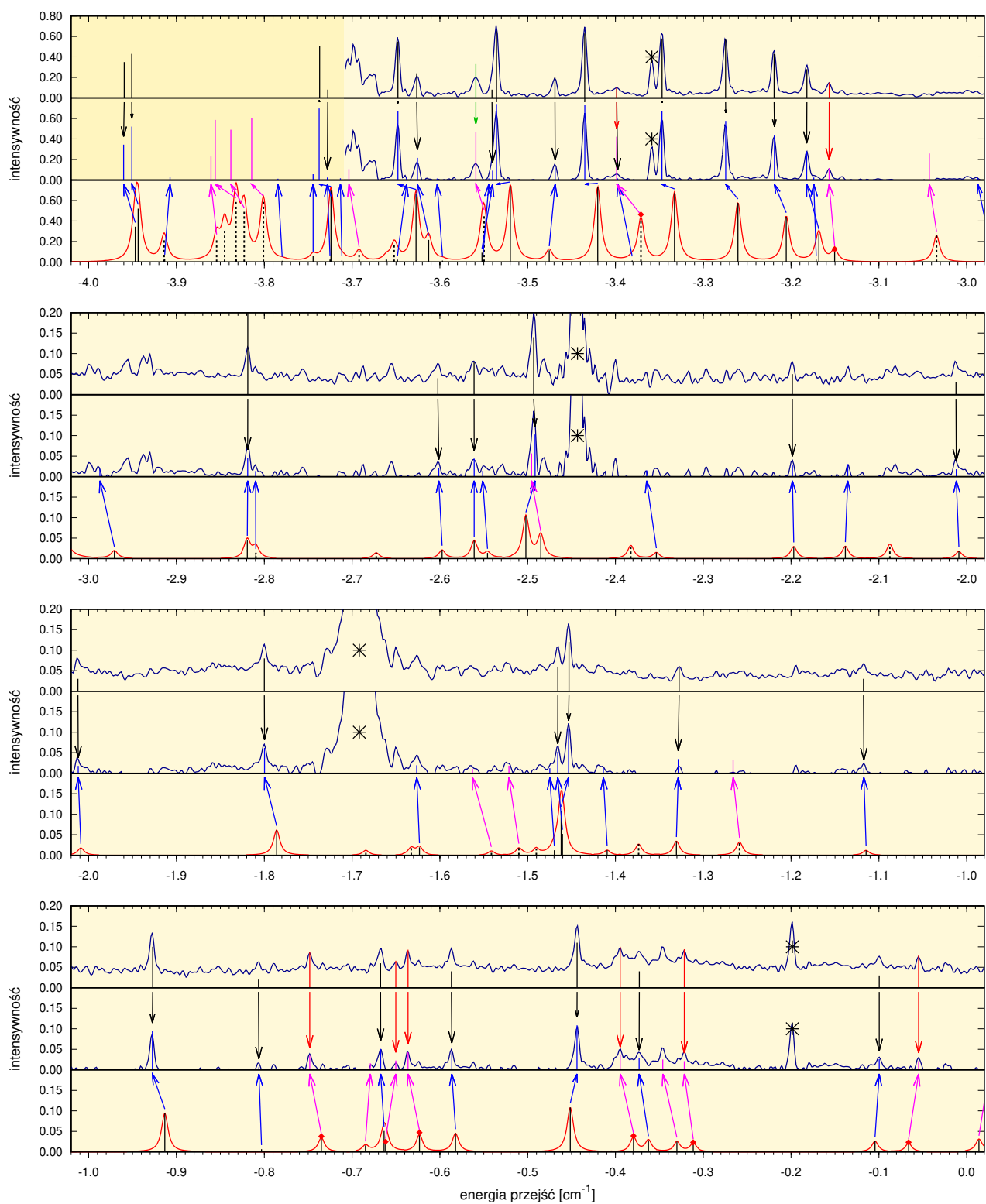
Rysunek 37: Porównanie widm teoretycznego i doświadczalnego w podczerwieni otrzymanych dla kompleksu *orto*D₂–CO w temperaturze $T = 49$ K. *Linie ciągłe* oznaczają widmo zarejestrowane (*niebieskie*, w górnym i środkowym rzędzie każdego panelu) oraz widmo teoretyczne (*czerwone*, dolny rząd) obliczone w ramach tej pracy. W środkowym rzędzie zredukowane jest tło tam, gdzie jest to możliwe. *Linie pionowe* wskazują: energie przejść z eksperymentu (górny rząd: *czarne* były wyznaczone w [18] i są podane z eksperymentalnymi intensywnościami, *zielone* były określone tam jako „dodatkowe”, podane z arbitralnymi intensywnościami, *czerwone* to nowe przypisania), energie przejść odtworzone z poziomów eksperymentalnych (środkowy rząd), gdzie *czarne* odpowiadają przejściom zinterpretowanym w artykule [18], a *czerwone* w bieżącej pracy; teoretyczne energie przejść obliczone w tej pracy (najniższy rząd), gdzie *linia ciągła* odpowiada przejściu pomiędzy dwoma stanami związanymi, a *linia przerywana* pomiędzy stanami, z których przynajmniej jeden jest rezonansem; długość pionowych linii w rzędach środkowym i najniższym odpowiadają obliczonym intensywnościom; pokazane są tylko przejścia z intensywnościami względnymi większymi od 0.01. *Czarne strzałki w środkowym rzędzie:* łączą przejścia eksperymentalne przypisane w [18] z ich odpowiednikami wygenerowanymi z eksperymentalnych poziomów energetycznych. *Zielone strzałki w środkowym rzędzie:* łączą przejścia teoretyczne wymienione (ale nie przypisane) w [18] z ich odpowiednikami znalezionymi w tej pracy. *Czerwone strzałki w środkowym rzędzie:* łączą przejścia eksperymentalne wyznaczone w tej pracy z ich odpowiednikami wygenerowanymi z eksperymentalnych poziomów energetycznych. *Niebieskie strzałki w najniższym rzędzie:* łączą przejścia teoretyczne z ich odpowiednikami generowanymi z wyjściowego zbioru poziomów energii eksperymentalnych [18]. *Różowe strzałki w najniższym rzędzie:* łączą przejścia teoretyczne z ich odpowiednikami generowanymi z końcowego zbioru poziomów energii eksperymentalnych, gdy przynajmniej jeden z tych poziomów został wyznaczony w obecnej pracy. *Romby w najniższym rzędzie:* teoretyczne odpowiedniki nowoprzypisanych przejść prowadzące do wyznaczenia nowych energii eksperymentalnych. *Gwiazdki:* linie pochodzące od różnych izotopologów cząsteczki CO. *Zero energii:* 2143.2711 cm⁻¹, czyli energia przejścia oscylacyjnego $v_2 = 1 \leftarrow 0$ w izolowanej cząsteczce CO. *Obszary ciemnożółte:* fragmenty widma, w których silne linie pochodzące od przejścia w cząsteczce CO uniemożliwiają pomiary widma H₂–CO za pomocą spektrometru FTIR. Obszary te były próbkowane inną techniką [18], która pozwoliła zarejestrować przejścia oznaczone pionowymi kreskami. Ich intensywności są jednak wyznaczone znacznie mniej dokładnie niż te zmierzone techniką FTIR. Skala intensywności zmienia się dla różnych paneli w taki sposób, aby uczynić każdy fragment widma możliwie czytelny.



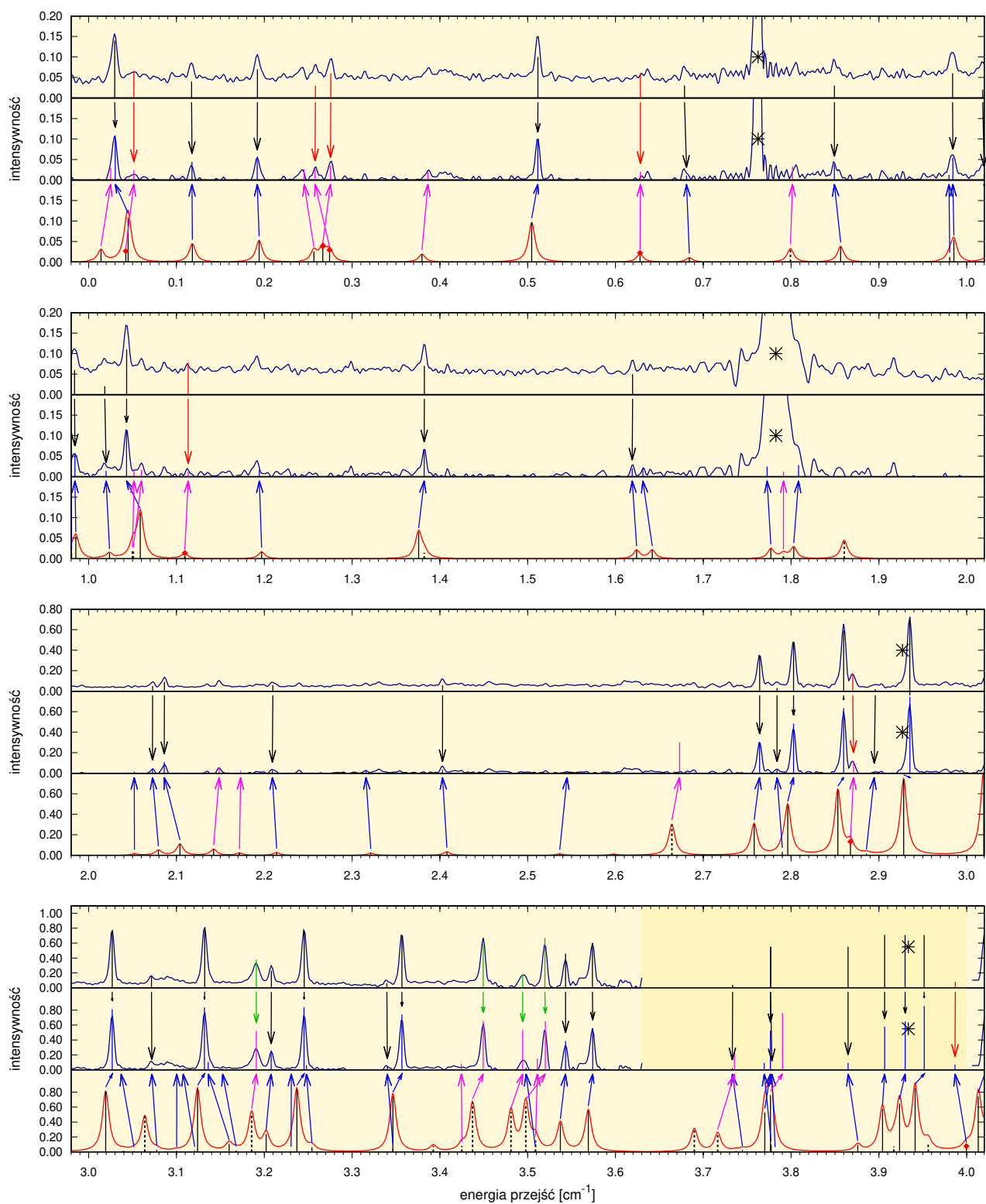
Rysunek 37: *Kontynuacja.*



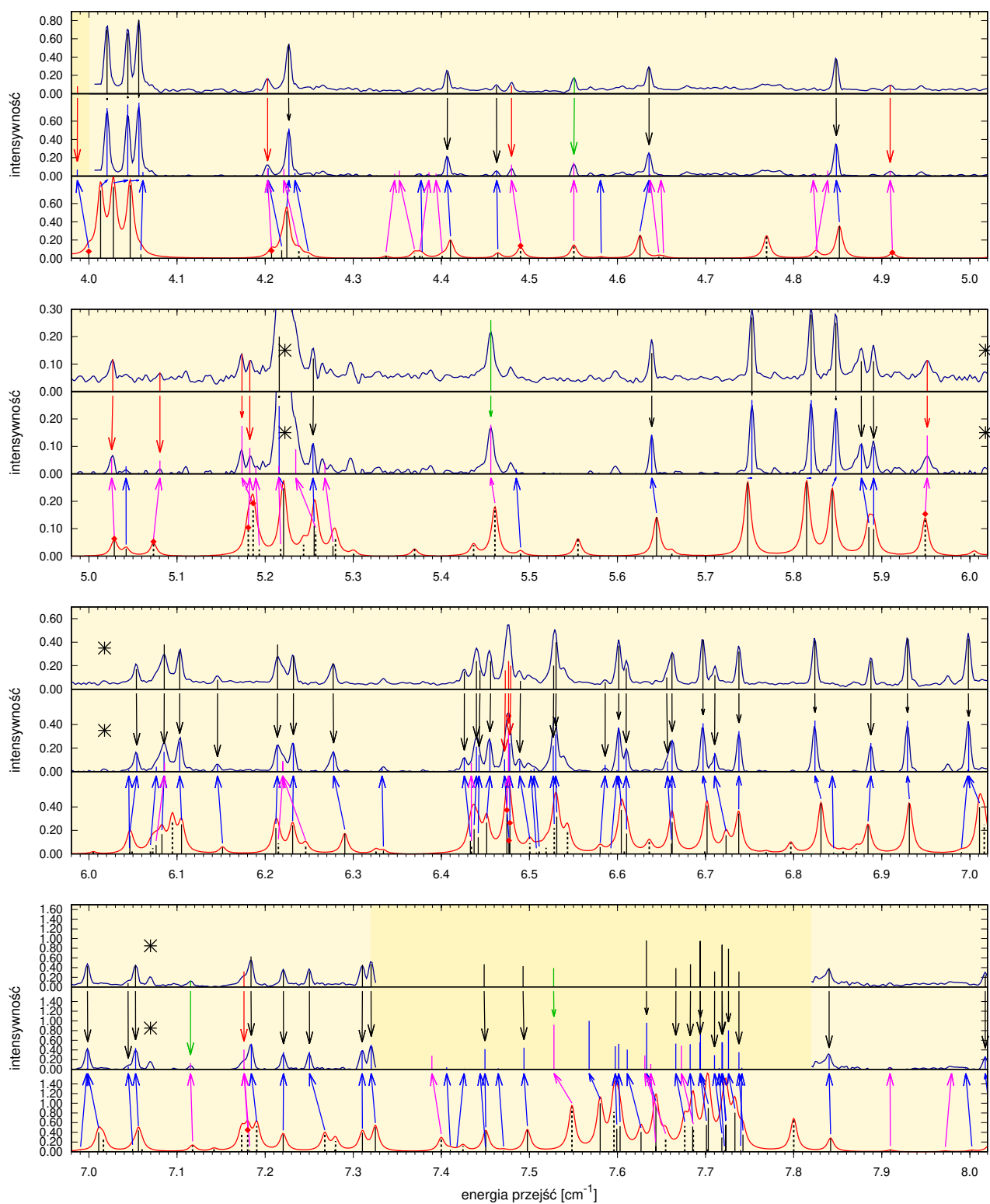
Rysunek 37: *Kontynuacja.*



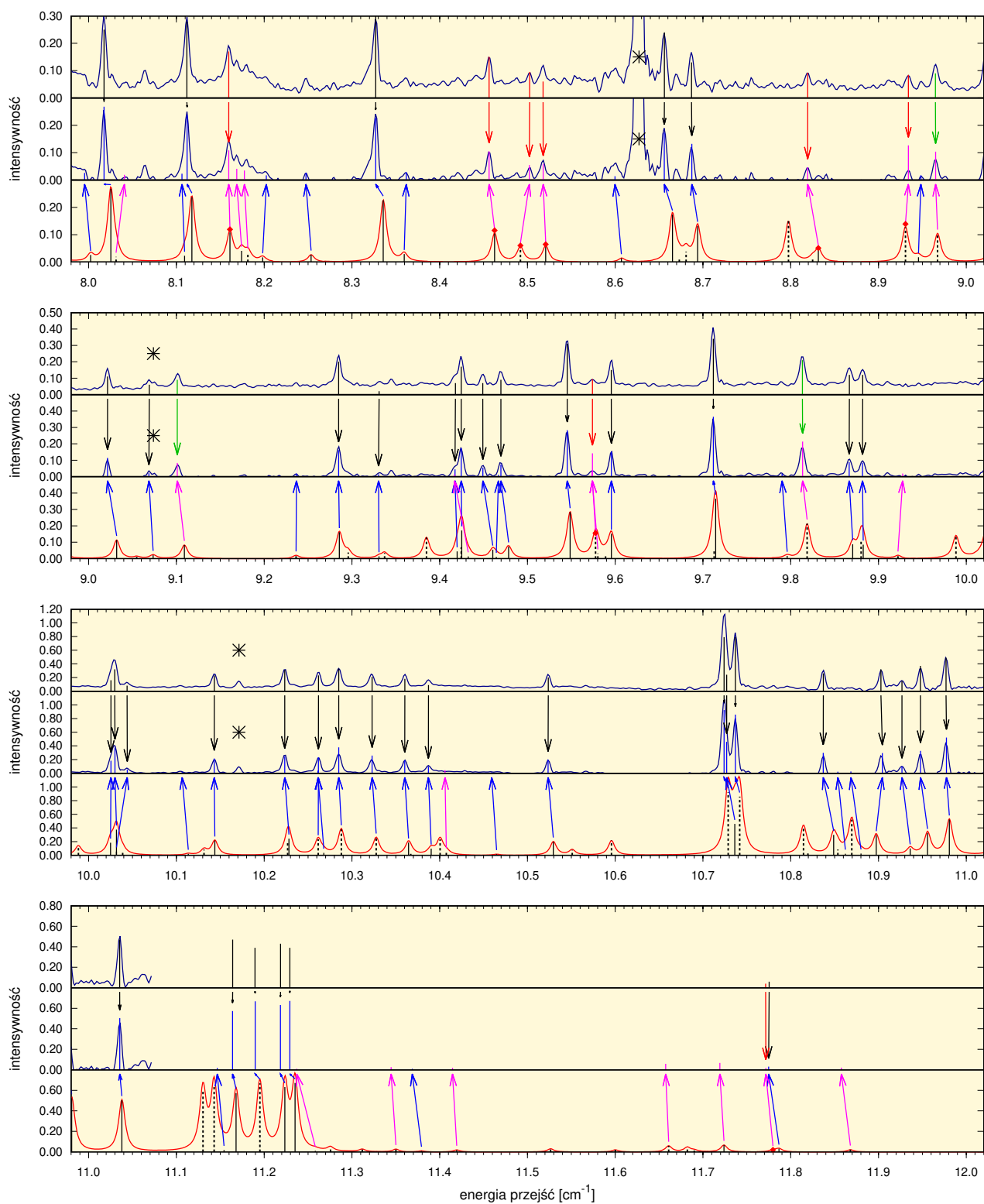
Rysunek 37: *Kontynuacja.*



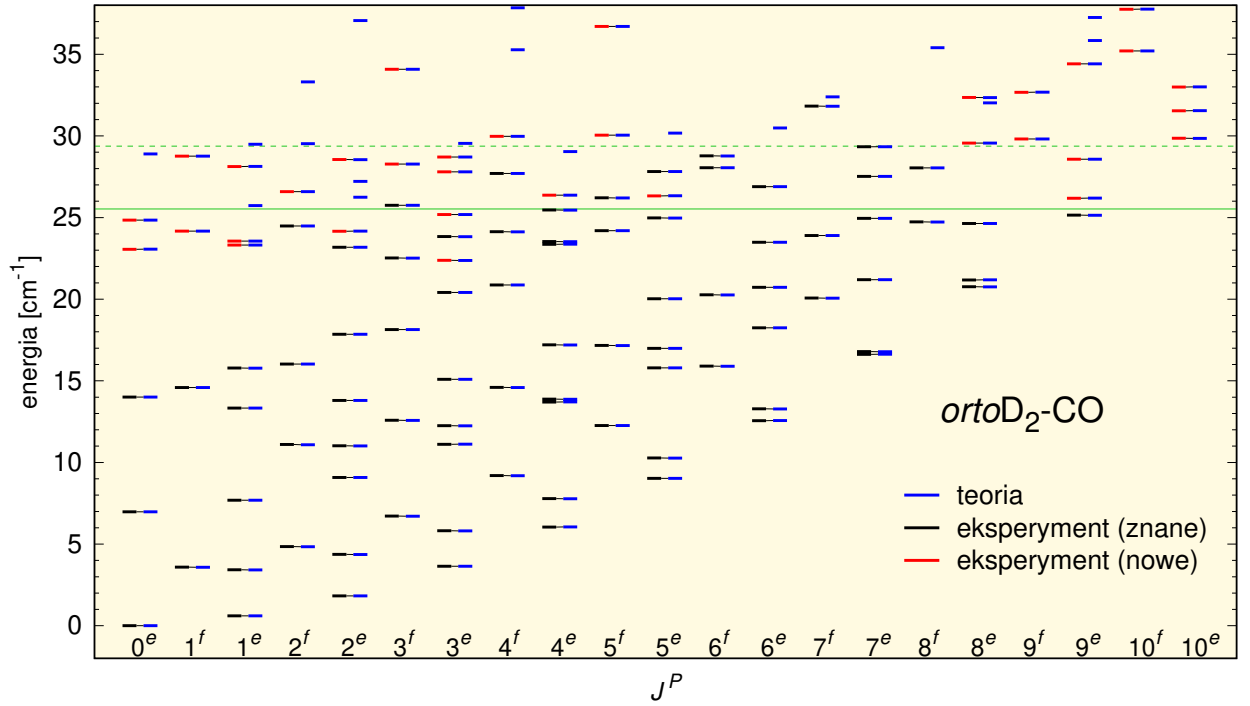
Rysunek 37: *Kontynuacja.*



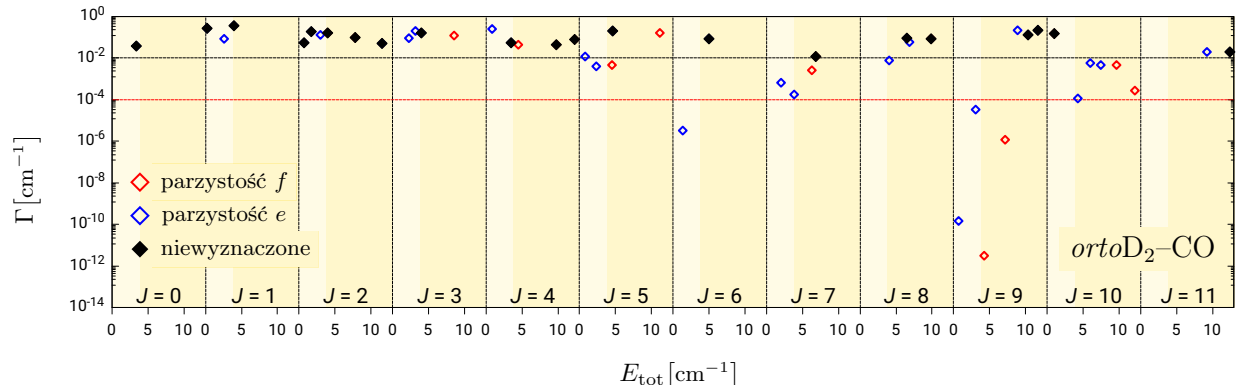
Rysunek 37: *Kontynuacja.*



Rysunek 37: Kontynuacja – koniec.



Rysunek 38: Eksperymentalne i teoretyczne oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne dla $orthoD_2-CO$ i $v_2 = 0$. Poziomy teoretyczne (oznaczone na niebiesko) są podane względem stanu o najniższej energii, $(J, P, n_{JP}, v_2) = (0, e, 1, 0)$, wynoszącej -25.5279 cm^{-1} . Poziomy energetyczne wyznaczone w pracy [18] (na czarno) i w obecnej pracy (na czerwono) podane są względem najniższej energii eksperymentalnej odpowiadającej stanowi $(0, e, 1, 0)$. Zielona linia ciągła oznacza granicę dysocjacji dla stanów o parzystości spektroskopowej e , podczas gdy granica dysocjacji dla stanów f , oznaczona zieloną linią przerywaną, jest podniesiona o 3.845 cm^{-1} .



Rysunek 39: Szerokości rezonansów Γ (w skali logarytmicznej) w funkcji energii całkowitej E_{tot} dla $orthoD_2-CO$, z cząsteczką CO w stanie wibracyjnym $v_2 = 0$. Każdy punkt odpowiada jednemu scharakteryzowanemu rezonansowi. Kolory punktów określają ich parzystość spektroskopową P : czerwony oznacza f , a niebieski e . Czarne punkty wskazują stany, które nie zostały wyznaczone z analizy eksperymentalnej. Pionowe linie w każdym panelu oddzielają grupy rezonansów z różnymi wartościami całkowitego momentu pędu J i wyznaczają odcinki na osi poziomej, w ramach których określić możemy energie odpowiadające każdemu punktowi. Czarna (czerwona) linia w każdym panelu wyznacza próg Γ wynoszący 10^{-2} (10^{-4}) cm^{-1} .

VIII. Adiabatyczna metoda uwzględniania niesztynności cząsteczek

Porównanie widm otrzymanych z obliczeń w przybliżeniu sztywnych rotatorów z zastosowaniem powierzchni uśrednionej po drganiach cząsteczek V_{av}^{TE} (oznaczymy to podejście $4D+\langle V \rangle$) z wynikami obliczonymi w podejściu pełnowymiarowym pokazało, że dla kompleksów *para*H₂–CO i *orto*H₂–CO są one praktycznie nierozróżnialne [19, 27, 28]. Pojawia się naturalne pytanie, czy podobnej zgodności możemy oczekiwać dla innych kompleksów. Układ H₂–CO charakteryzuje się tym, że energia oddziaływania jest dużo mniejsza od energii wiązania cząsteczek wchodzących w jego skład. W celu przeprowadzenia oszacowania tej relacji przyjmijmy, że minimum energii oddziaływania powierzchni V_{av}^{TE} wynosi 92 cm⁻¹ [16], natomiast energie wiązania w cząsteczkach H₂ i CO wynoszą, dla geometrii równowagowych, odpowiednio 38000 cm⁻¹ [30] i 90000 cm⁻¹ [61]. Zatem energia oddziaływania jest odpowiednio 400 i 1000 razy mniejsza od energii wiązania dla H₂ i CO. Przy tak dużej dysproporcji możemy założyć, że fakt, że cząsteczki znajdują się w kompleksie ma znikomy wpływ na drgania samych cząsteczek, czyli funkcje falowe opisujące ruch tych cząsteczek w kompleksie różnią się niewiele od funkcji falowych opisujących ruch odseparowanych cząsteczek, a takie właśnie funkcje używaliśmy do obliczania V_{av}^{TE} . Powyższy przypadek jest przykładem sytuacji, gdy sprzężenie ruchów wewnątrz-molekularnych i międzymolekularnego jest niewielkie. Można przypuszczać, że dla kompleksów tego typu podejście oparte na przybliżeniu sztywnych rotatorów i powierzchniach uśrednionych powinno dawać wyniki bardzo zbliżone do otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych. Aby przekonać się o prawdziwości naszych przypuszczeń, wskazane jest wykonanie testów numerycznych dla innych od H₂–CO kompleksów charakteryzujących się podobną relacją energii oddziaływania i energii wiązań. Testy takie nie są prostym zadaniem, gdyż trzeba, po pierwsze, dysponować wiarygodną powierzchnią energii oddziaływania, po drugie, trzeba wykonać kosztowne pełnowymiarowe obliczenia dynamiczne, na końcu zaś obliczenia dynamiczne w przybliżeniu sztywnych cząsteczek z wykorzystaniem powierzchni uśrednionych po drganiach cząsteczek. Całość tych działań stanowi solidny, niezależny projekt naukowy, który, po znalezieniu stosownego kompleksu, z pewnością będzie przeprowadzony w naszej grupie badawczej.

Inne pytanie, które rodzi się, gdy obserwujemy sukces podejścia $4D+\langle V \rangle$, to czy podobną skuteczność zaobserwujemy dla kompleksu, w którym sprzężenie ruchów wewnątrz- i międzymolekularnych jest silniejsze niż dla H₂–CO. Schemat testów jest w tym przypadku dokładnie taki sam, jak diskutowany powyżej. W poszukiwaniu układu odpowiedniego do tego typu

testów, trafiliśmy na kompleks HF–HF, który nie tylko spełnia warunek silnego sprzężenia, ale istnieje w literaturze wiarygodna, pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania oraz wyniki pełnowymiarowych obliczeń dynamicznych [62]. Mając takie dane wyjściowe, możemy przeprowadzić studia modelowe różnych metod o zredukowanym wymiarze, czyli korzystających z przybliżenia sztywnych rotatorów w obliczeniach dynamicznych, ale w oparciu o powierzchnie energii oddziaływania otrzymane w różny sposób. Upředzając nieco omówienie wyników testów dla HF–HF powiedzmy, że powierzchnia uśredniona po drganiach cząsteczek w taki sposób, jak to robiliśmy dla H₂–CO nie daje aż tak dobrej zgodności z wynikami pełnowymiarowymi, jak to miało miejsce dla tamtego kompleksu. W związku z tym zaproponowaliśmy i przetestowaliśmy nieco bardziej zaawansowaną metodę uśredniania, biorącą pod uwagę fakt, że w kompleksie cząsteczki drgają w polu partnera i ma to wpływ na efektywną powierzchnię.

VIII.A. Redukcja wymiaru zagadnienia dynamicznego

Rozważmy ogólny przykład kompleksu złożonego z dwóch cząsteczek dwuatomowych. Jego geometrię można opisać sześcioma parametrami, np., używanymi wcześniej współrzędnymi Jacobiego $(R, \theta_1, \theta_2, \varphi, r_1, r_2)$. Wprowadźmy indeks zbierający współrzędne międzymolekularne $Q = (R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$, który będziemy stosować tam, gdzie pozwoli to uczynić zapis bardziej zwartym.

Pełnowymiarowy opis dynamiki kompleksów van der Waalsa jest bardzo złożony i czasochłonny, a największym kompleksem opisywanym w ten sposób w literaturze jest dimer wody [63]. Kompleks ten cieszy się szczególnym zainteresowaniem ze strony badaczy w związku ze znaczeniem wody, w tym również jej oddziaływań, w różnych zastosowaniach. Tymczasem pełnowymiarowe obliczenia dla innych kompleksów, nawet dużo mniej skomplikowanych, jak dwóch cząsteczek dwuatomowych, są ciągle nieliczne i dalekie od rutynowych. Tym bardziej więc istnieje potrzeba wypracowania metod mniej kosztownych, które pozwolą na badania dla szerszej grupy kompleksów. Dla przypadków, dla których jest to możliwe, należy te metody skonfrontować z obliczeniami pełnowymiarowymi. Poniżej omówimy redukcję zagadnienia pełnowymiarowego do problemu sztywnych rotatorów dla układu złożonego z dwóch cząsteczek dwuatomowych. Nasza analiza inspirowana jest rozumowaniem przeprowadzonym w pracy [10] dla przypadku oddziaływania atomu z cząsteczką dwuatomową. Oddziałujące cząsteczki oznaczać będziemy A i B, a wielkości odpowiadające cząsteczce A (B) oznaczać będziemy indeksem 1 (2).

Zdefiniujmy najpierw hamiltonian dla ruchu jąder w cząsteczce dwuatomowej, której geometria opisana jest przez r_i , $i = 1, 2$,

$$\hat{h}_i(r_i) = -\frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + U_i(r_i) + \frac{\mathbf{j}_i^2}{2\mu_i r_i^2}, \quad (57)$$

gdzie $\mathbf{j}_i$ jest operatorem momentu pędu, μ_i jest masą zredukowaną, a $U_i(r_i)$ potencjałem dla cząsteczki i . Jeśli wprowadzimy hamiltonian dla cząsteczki, która się nie obraca

$$\hat{h}_i^{(0)}(r_i) = -\frac{1}{2\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + U_i(r_i), \quad (58)$$

to $\hat{h}_i(r_i)$ można wyrazić jako

$$\hat{h}_i(r_i) = \hat{h}_i^{(0)}(r_i) + \frac{\mathbf{j}_i^2}{2\mu_i r_i^2}. \quad (59)$$

W przypadku pełnowymiarowym (6D) hamiltonian dla kompleksu dwóch cząsteczek dwuatomowych ma postać

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_2)^2}{2\mu R^2} + V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi) + \hat{h}_1(r_1) + \hat{h}_2(r_2), \quad (60)$$

gdzie $\mathbf{J}$ jest operatorem całkowitego momentu pędu, a μ jest masą zredukowaną całego kompleksu. Wykorzystując hamiltoniany (59), można zapisać H w postaci

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_2)^2}{2\mu R^2} + \frac{\mathbf{j}_1^2}{2\mu_1 r_1^2} + \frac{\mathbf{j}_2^2}{2\mu_2 r_2^2} + V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi) + \hat{h}_1^{(0)}(r_1) + \hat{h}_2^{(0)}(r_2). \quad (61)$$

Przyjmijmy, że $\chi_i^{(0)}(r_i)$ jest oscylacyjną funkcją falową dla cząsteczki i otrzymaną z równania Schrödingera dla hamiltonianu $\hat{h}_i^{(0)}(r_i)$, a $E_i^{(0)}$ odpowiadającą jej energią. Następnie wykonajmy uśrednienie wyrażenia (61) po drganiach cząsteczek, korzystając z iloczynu funkcji falowych $|\chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)}\rangle$. Otrzymamy

$$\begin{aligned} \hat{H}_{4D} = & -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_2)^2}{2\mu R^2} + B_1 \mathbf{j}_1^2 + B_2 \mathbf{j}_2^2 \\ & + \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} \rangle + E_1^{(0)} + E_2^{(0)}, \end{aligned} \quad (62)$$

gdzie $B_i = \frac{1}{2\mu_i} \left\langle \chi_i^{(0)} \left| \frac{1}{r_i^2} \right| \chi_i^{(0)} \right\rangle$ jest stałą rotacji dla cząsteczki i . Energia potencjalna kompleksu, która pojawia się w równaniu (62), składa się z uśrednionej energii oddziaływania V_{av} oraz energii oscylacji cząsteczek $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$. Dwa ostatnie wkłady są stałe i nie zależą od współrzędnych międzymolekularnych Q . Jeśli założymy, że uśredniona energia oddziaływania znika w granicy odległości międzymolekularnej dążącej do nieskończoności, to energie $E_i^{(0)}$, $i = 1, 2$, mogą być wyłączone z dalszych rozważań. Możemy wtedy zdefiniować energię oddziaływania uśrednioną po drganiach odseparowanych cząsteczek jako

$$V_{av}(R, \theta_1, \theta_2, \varphi) = \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} \rangle. \quad (63)$$

W uśrednieniu wykonywanym w równaniu (62) jest jedno istotne przybliżenie: używamy funkcje falowe $\chi_i^{(0)}$ otrzymane dla odizolowanych cząsteczek. Nie bierzemy więc pod uwagę faktu, że cząsteczka drga w potencjale modyfikowanym przez oddziaływanie z partnerem. Przybliżenie to jest dobrze uzasadnione gdy oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami jest słabe w porównaniu z energią wiązań w cząsteczkach. Taka sytuacja ma miejsce np. dla kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$, dla którego minimum energii oddziaływania leży około 92 cm^{-1} poniżej granicy dysocjacji dla kompleksu i, jak szacowaliśmy na początku rozdziału VIII, jest to 400 razy mniej niż energia wiązania w H_2 i 1000 razy niż energia wiązania w CO . Dla $\text{H}_2\text{--CO}$ pokazano [19, 28], że obliczenia 4D z potencjałem uśrednionym (63) dają wyniki bardzo zbliżone do tych otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych. Jeśli jednak oddziaływanie międzymolekularne jest stosunkowo silne, nie wiemy czy przybliżenie oparte na uśrednianiu z funkcjami $\chi_i^{(0)}$ jest nadal wiarygodne. Aby sprawdzić tę kwestię, wykonaliśmy testy dla kompleksu HF--HF , ponieważ w tym przypadku minimum energii oddziaływania to około 1600 cm^{-1} , podczas gdy minimum krzywej energii potencjalnej dla cząsteczki HF wynosi około 50000 cm^{-1} [61]. Zatem energia oddziaływania jest tylko 30 razy słabsza od energii wiązania. W takim przypadku drgania wewnątrzcząsteczkowe mają co prawda nadal znacznie większą energię (i są szybsze) niż międzymolekularne, więc separacje tych dwóch typów drgań jest uzasadniona, ale rodzi się pytanie, czy sposób realizacji tej separacji zastosowany w równaniu (62) będzie również prowadził do bardzo wysokiej zgodności wyników $4\text{D}+\langle V \rangle$ i 6D .

Aby złagodzić przybliżenie zastosowane w równaniu (62), zaproponowaliśmy nowe podejście, które lepiej opisuje rzeczywistą fizyczną sytuację w rozważanym kompleksie. Jeśli spojrzymy na wybraną cząsteczkę, np. A, to jej wewnętrzne drganie jest zdeterminowane przede wszystkim przez krzywą energii potencjalnej, która jest jednak modyfikowana przez oddziaływanie z drugą cząsteczką. W proponowanym, nowym podejściu założymy, że składowa związana z oddziaływaniem jest uśredniona po drganiach (niezaburzonych) drugiej cząsteczki. Jednocześnie wpływ oddziaływania będzie różny w zależności od tego, w jakiej odległości znajduje się partner oddziaływania i jak rozważana cząsteczka jest zorientowana kątowno względem partnera. Ruchy wewnętrzne cząsteczki A są znacznie szybsze od zmiany konfiguracji międzymolekularnych, więc możemy mówić o drganiu tej cząsteczki dla wybranej konfiguracji reprezentowanej przez indeks zbiorczy Q . Hamiltonian nieobracającej się cząsteczki A może być więc zapisany jako

$$\hat{h}_1^{(Q)}(r_1) = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + U_1(r_1) + \langle \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_2^{(0)} \rangle. \quad (64)$$

W naszych rozważaniach uśredniamy $V(r_1, r_2, Q)$ po drganiach cząsteczki 2 opisywanych

przez funkcję $\chi_2^{(0)}$, ale niewiele różne wyniki powinien dać model, gdy zamiast potencjału uśrednionego użyjemy $V(r_1, r_{2,0}, Q)$, czyli przyjmiemy konkretną wartość zmiennej r_2 , w tym wypadku uśrednioną po drganiach cząsteczki 2, czyli $r_{2,0} = \langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle$. Jak widać, $\hat{h}_1^{(Q)}(r_1)$ różni się od $\hat{h}_1^{(0)}(r_1)$ zdefiniowanego w równaniu (58) ostatnim członem. Zależy on, po wycałkowaniu po zmiennej r_2 , od zmiennych r_1 i Q . Zatem, rozwiązanie równania Schrödingera dla problemu z hamiltonianem $\hat{h}_1^{(Q)}$, reprezentowane przez funkcję falową $\chi_1^{(Q)}(r_1)$ oraz energię $E_1^{(Q)}$, zależy nie tylko od r_1 , ale także w sposób parametryczny od Q , co jest zaznaczone przez odpowiedni indeks górny. Oczywiście, można zdefiniować analogiczne wielkości $\hat{h}_2^{(Q)}(r_2)$, $\chi_2^{(Q)}(r_2)$ i $E_2^{(Q)}$ dla cząsteczki numer 2 drgającej w polu cząsteczki 1. W dalszych rozważaniach będziemy zakładać, że wszystkie funkcje falowe odpowiadające cząsteczkom $\chi_1^{(0)}(r_1)$, $\chi_2^{(0)}(r_2)$, $\chi_1^{(Q)}(r_1)$ i $\chi_2^{(Q)}(r_2)$, $i = 1, 2$, są znormalizowane.

Powróćmy teraz do postaci hamiltonianu (61), który po uśrednieniu po drganiach (niezaburzonych) cząsteczek, dał nam hamiltonian 4D w przybliżeniu sztywnych rotatorów (62), oraz uśredniony potencjał V_{av} (63). Uśrednienie całego wyrażenia (61) po drganiach reprezentowanych przez $\chi_1^{(Q)}(r_1)$ i $\chi_2^{(Q)}(r_2)$ jest możliwe, ale pojawiają się wyrażenia $\frac{1}{2\mu_i} \left\langle \chi_i^{(Q)} \left| \frac{1}{r_i^2} \right| \chi_i^{(Q)} \right\rangle$, które zależą od Q , więc uśredniony hamiltonian, który otrzymalibyśmy, nie byłby hamiltonianem odpowiadającym zagadnieniu dynamicznemu w przybliżeniu sztywnych rotatorów. W szczególności, nie pojawiłyby się stałe rotacji B_i , które są niezależne od geometrii międzymolekularnej Q , więc powstały operator nie byłby hamiltonianem w przybliżeniu sztywnych rotatorów. Po prawej stronie równości w wyrażeniu (61) są jeszcze trzy człony zależne od r_1 lub r_2 : $V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$, $\hat{h}_1^{(0)}(r_1)$ i $\hat{h}_2^{(0)}(r_2)$. Możemy ich sumę uśrednić po tych zmiennych z funkcją falową $|\chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)}\rangle$ i wtedy, korzystając ze związków (59) i (64), otrzymamy

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) + \hat{h}_1^{(0)}(r_1) + \hat{h}_2^{(0)}(r_2) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
&= \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
&+ \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | \hat{h}_1^{(Q)}(r_1) - \langle \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_2^{(0)} \rangle | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
&+ \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | \hat{h}_2^{(Q)}(r_2) - \langle \chi_1^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(0)} \rangle | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
&= \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
&+ E_1^{(Q)} - \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(0)} \rangle + E_2^{(Q)} - \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(Q)} \rangle
\end{aligned} \tag{65}$$

W granicy gdy cząsteczki są rozsunięte do nieskończoności mamy $\lim_{R \rightarrow \infty} E_i^{(Q)} = E_i^{(0)}$, $i = 1, 2$, więc, jeśli wybierzemy, podobnie jak dla uśredniania prowadzącego do V_{av} , sumę energii cząsteczek $E_1^{(0)} + E_2^{(0)}$ jako energię odniesienia, to powierzchnia energii oddziaływania uśredniona

według powyższej reguły ma postać

$$\begin{aligned}
V_{\text{ad}}(Q) = & \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(Q)} \rangle \\
& + \left(E_1^{(Q)} - \langle \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(Q)} \chi_2^{(0)} \rangle - E_1^{(0)} \right) \\
& + \left(E_2^{(Q)} - \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(Q)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(Q)} \rangle - E_2^{(0)} \right).
\end{aligned} \tag{66}$$

Indeks dolny „ad” w nazwie tego potencjału nawiązuje do terminu „adiabatyczny”. Termin ten używany jest w kontekście separacji ruchu elektronów i jąder atomowych przy wyprowadzaniu wzorów na ruch jąder w cząsteczce [64], do określenia przypadku, gdy uwzględniamy wpływ ruchu jąder na energię elektronową. Człon opisujący ten efekt jest zaniedbywany w przybliżeniu Borna–Oppenheimera. W naszym przypadku, uśrednianie potencjału energii oddziaływania z funkcjami falowymi odseparowanych cząsteczek można porównać do przybliżenia Borna–Oppenheimera, natomiast jeśli uwzględnimy oddziaływanie z partnerem podczas obliczania drgań cząsteczki, to podejście takie możemy porównać do przybliżenia adiabaticznego. Stąd uśrednianie potencjału w wyrażeniu (66) będziemy nazywać adiabaticznym.

Reasumując tę część podkreślimy, że chcemy przetestować metodę opartą na przybliżeniu sztywnych rotatorów z użyciem potencjału energii oddziaływania V_{ad} i skonfrontować ją z obliczeniami opartymi o inne powierzchnie zależne tylko od współrzędnych międzymolekularnych, w tym przede wszystkim V_{av} . Możemy więc stwierdzić, że różnica pomiędzy wynikami otrzymanymi z potencjałów V_{ad} i V_{av} będzie wynikała z uwzględnienia efektów adiabaticznych.

VIII.B. Algorytm uśredniania adiabaticznego

Uśrednianie adiabaticzne potencjału, zaproponowane powyżej, przetestowałem na przykładzie kompleksu HF–HF. Wykonałem obliczenia 4D w przybliżeniu sztywnych rotatorów dla różnych potencjałów o zredukowanym wymiarze, zależących wyłącznie od zmiennych międzymolekularnych Q . Wykonane testy można określić jako modelowe, gdyż w każdym przypadku punktem startowym był potencjał pełnowymiarowy $V(r_1, r_2, R, \theta_1, \theta_2, \varphi)$, a uzyskane energie stanów oscylacyjno-rotacyjnych porównywałem z wynikami z obliczeń pełnowymiarowych z pracy [62], które będziemy traktowali jako „ścisle”.

Jeśli efekt adiabaticzny jest istotny, to powinien on ujawnić się w obliczeniach dla HF–HF, gdyż energia oddziaływania jest w tym przypadku dość duża w porównaniu z energią

drgań cząsteczek. Co więcej, silna anizotropia energii oddziaływania czyni ten system szczególnie wymagającym dla metod przybliżonych. Powierzchnia użyta do testów, opublikowana w [62], składa się z energii oddziaływania, nazwijmy ją dla potrzeb tego rozdziału V_{6D} , oraz dwóch potencjałów dla cząsteczek, U_1 i U_2 , które są równe. V_{6D} będziemy traktować jako powierzchnię modelową do otrzymywania przybliżonych powierzchni energii oddziaływania 4D. Potencjały U_i , $i = 1, 2$, zostały użyte wszędzie tam, gdzie były wykonywane obliczenia właściwości (energii, funkcje falowe, uśrednione długości wiązań) dla cząsteczek. Autorzy pracy [62] deklarują, że ich obliczenia były dobrze uzbieżnione, a dokładność energii oscylacyjno-rotacyjnych jest lepsza niż 0.001 cm^{-1} dla wszystkich publikowanych stanów, nawet wysokowzbudzonych. Zaprezentowana tam argumentacja nie jest w pełni przekonująca, niemniej potencjalnie niewielkie odstępstwa od zadeklarowanej dokładności nie powinny mieć istotnego wpływu na wyciągane przez nas wnioski dotyczące dokładności różnych przybliżeń. Dlatego przyjmujemy energie oscylacyjno-rotacyjne z [62], oznaczane przez nas dalej indeksem górnym „6D”, jako punkt odniesienia w naszych porównaniach energii z obliczeń 4D.

Dysponując pełnowymiarową powierzchnią energii oddziaływania V_{6D} , możemy wygenerować wszystkie powierzchnie 4D, które chcemy przetestować, bez konieczności dopasowywania ich modelu analitycznego. Możemy po prostu obliczać np. energie uśrednione „w locie”, czyli dla siatki geometrii międzymolekularnych, które są konieczne do wykonania obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych. W procedurze uśredniania po drganiach cząsteczek trzeba rozwiązać problemy własne dla hamiltonianów bez i z partnerem oddziaływania, odpowiednio (58) i (64). Aby wykonać to zadanie, użyliśmy programu do obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych dla cząsteczek TRIATOM [65], który generował wartości funkcji falowej dla drgającej cząsteczki dwuatomowej na siatce punktów w zmiennej wewnątrzcząsteczkowej. W ogólności, dla różnych cząsteczek możemy mieć siatki o różnych liczbach punktów, oznaczmy je N_1 i N_2 , odpowiednio dla cząsteczek A i B. Mamy zatem $N_1 \times N_2$ punktów siatki w dwóch wymiarach, które oznaczamy poniżej symbolem $q_{kl} = (r_{1,k}, r_{2,l})$. Rozwiązując równania Schrödingera dla izolowanych cząsteczek z hamiltonianami $\hat{h}_i^{(0)}(r_i)$, $i = 1, 2$, otrzymujemy funkcje falowe $\chi_i^{(0)}$ i energie własne $E_i^{(0)}$. Następnie, dla każdej wartości zbioru współrzędnych Q potrzebnej w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych, możemy zastosować następujący schemat postępowania:

1. Rozwiązujemy problem własny z hamiltonianem (64) dla cząsteczki A. Najpierw musimy obliczyć $\langle \chi_2^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_2^{(0)} \rangle$ dla punktów siatki $r_{1,k}$, $k = 1, \dots, N_1$, a następnie

dodać te wartości do wartości $U_1(r_1)$ wygenerowanych dla tej samej siatki wartości r_1 . Wynikiem obliczeń jest $\chi_1^{(Q)}$ i $E_1^{(Q)}$.

2. Powtarzamy powyższy krok, ale dla cząsteczki B, z wpływem cząsteczki A uwzględnionym przez dodanie do $U_2(r_2)$ wyrażenia $\langle \chi_1^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_1^{(0)} \rangle$ dla każdego z punktów siatki $r_{2,k}$, $k = 1, \dots, N_2$. W efekcie otrzymamy $\chi_2^{(Q)}$ i $E_2^{(Q)}$.
3. Obliczamy $V_{\text{ad}}(Q)$, zgodnie ze wzorem (66), z otrzymanymi $\chi_i^{(0)}$, $\chi_i^{(Q)}$, $E_i^{(0)}$ i $E_i^{(Q)}$, $i = 1, 2$.

Jednowymiarowe obliczenia potrzebne do otrzymania $\chi_i^{(Q)}$ i $E_i^{(Q)}$ nie są czasochłonne. W omawianym przypadku HF–HF są one znacznie szybsze niż wielokrotne wołanie procedury obliczania potrzebnych wartości energii oddziaływania. W punktach 1 i 2 naszego algorytmu używamy niezaburzonych funkcji falowych $\chi_i^{(0)}$, $i = 1, 2$, aby obliczyć $\langle \chi_1^{(0)} | V(r_1, r_2, Q) | \chi_i^{(0)} \rangle$. Moglibyśmy jednak umieścić te dwa punkty w pętli i otrzymać samouzgodnione wartości $\chi_i^{(Q)}$ i $E_i^{(Q)}$. Co jest ważne, nie potrzebowalibyśmy żadnych nowych wartości $V(r_1, r_2, Q)$ poza tymi, które już zostały obliczone w pierwszej iteracji.

Dla kompleksu HF–HF dysponujemy powierzchnią modelową V_{6D} , więc wartości potencjału $V_{\text{ad}}(Q)$ mogą być obliczone dla dowolnej wartości współrzędnych Q wymaganych przez program używany do obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych. Jeśli, dla jakiegoś kompleksu, pełnowymiarowa powierzchnia energii oddziaływania nie jest dostępna, można wybrać zbiór współrzędnych międzymolekularnych Q wystarczających do tego, aby potem dopasować analityczny model powierzchni energii oddziaływania. Dla tego zbioru można zastosować powyższy algorytm biorąc potrzebne wartości energii oddziaływania bezpośrednio z obliczeń *ab initio*. Następnie należy dopasować powierzchnię energii oddziaływania. Otrzymana powierzchnia może być użyta albo do obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych w przybliżeniu sztywnych rotatorów, albo do obliczania innych właściwości fizykochemicznych, np. współczynników wirialnych [66].

VIII.C. Uśrednianie z wykorzystaniem rozwinięcia Taylora

Obliczanie powierzchni energii oddziaływania V_{ad} zgodnie z algorytmem podanym w rozdziale VIII.B jest możliwe bez konstruowania powierzchni pełnowymiarowej. Jednakże, aby otrzymać adiabatycznie uśrednioną energię oddziaływania dla jednego punktu w dziedzinie wszystkich konfiguracji międzymolekularnych Q , trzeba wykonać obliczenia *ab initio* energii

oddziaływania dla $N_1 \times N_2$ punktów siatki q_{kl} . Nawet jeśli wybierzemy umiarkowaną liczbę punktów, np. $N_i = 10$, energia oddziaływania musi być obliczona dla 100 wartości q_{kl} . To czyni obliczenia potrzebne do otrzymania V_{ad} dwa rzędy wielkości bardziej czasochłonnymi od tych potrzebnych do otrzymania powierzchni ze sztywnymi cząsteczkami, np. $V(r_0)$. Takie skalowanie może uniemożliwić zastosowanie bardzo zaawansowanych metod *ab initio* i dużych baz funkcyjnych. Aby złagodzić koszty obliczeń możemy adaptować do obliczania V_{ad} przybliżenie, które było używane wcześniej w naszej grupie do konstrukcji V_{av} , np. dla kompleksów Ar–HF, N₂–HF, czy H₂–CO [15, 16, 26, 67]. To przybliżenie opiera się na rozwinięciu pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania w szereg Taylora (Taylor expansion, TE) względem współrzędnych wewnątrzcząsteczkowych, w naszym przypadku r_1 i r_2 , wokół pewnych wartości odniesienia, odpowiednio $r_{1,c}$ i $r_{2,c}$. Jeśli ograniczymy się do wyrazów drugiego rzędu w r_1 i r_2 , to otrzymamy

$$V_{\text{TE}}(Q, r_1, r_2) = \mathcal{V}^{00}(Q) + \mathcal{V}^{10}(Q) \cdot (r_1 - r_{1,c}) + \mathcal{V}^{01}(Q) \cdot (r_2 - r_{2,c}) + \frac{1}{2}\mathcal{V}^{20}(Q) \cdot (r_1 - r_{1,c})^2 + \frac{1}{2}\mathcal{V}^{02}(Q) \cdot (r_2 - r_{2,c})^2 + \mathcal{V}^{11}(Q) \cdot (r_1 - r_{1,c})(r_2 - r_{2,c}), \quad (67)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{00}(Q) &\equiv V(Q, r_{1,c}, r_{2,c}), & \mathcal{V}^{10}(Q) &\equiv \left. \frac{\partial V}{\partial r_1} \right|_{r_1=r_{1,c}}, & \mathcal{V}^{01}(Q) &\equiv \left. \frac{\partial V}{\partial r_2} \right|_{r_2=r_{2,c}}, \\ \mathcal{V}^{20}(Q) &\equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2} \right|_{r_1=r_{1,c}}, & \mathcal{V}^{02}(Q) &\equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_2^2} \right|_{r_2=r_{2,c}}, & \mathcal{V}^{11}(Q) &\equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial r_1 \partial r_2} \right|_{r_1=r_{1,c}, r_2=r_{2,c}}. \end{aligned}$$

Jeśli do obliczania $\mathcal{V}^{kl}(Q)$, $kl = 00, 10, 01, 20, 02$ i 11 , użyjemy najprostszych wzorów metody różnic skończonych, np. takich jak w pracy [16], to energię oddziaływania musimy obliczyć tylko dla 6 par wartości współrzędnych (r_1, r_2) dla każdej wartości Q . Stąd, w przypadku oddziaływania dwóch cząsteczek dwuatomowych, obliczenia *ab initio* prowadzące do V_{TE} byłyby tylko 6 razy bardziej kosztowne niż obliczenia potrzebne do otrzymania powierzchni 4D ze sztywnymi cząsteczkami.

Uśrednienie wyrażenia z równania (67) z funkcjami falowymi dla cząsteczek $\chi_1^{(X)}(r_1)$ i $\chi_2^{(Y)}(r_2)$, gdzie X, Y mogą być równe 0 dla cząsteczki, której ruch jest niezaburzony przez

partnera, albo Q gdy jest zaburzony, prowadzi do następujących wzorów

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_1^{(X)} \chi_2^{(Y)} | V_{\text{TE}}(Q, r_1, r_2) | \chi_1^{(X)} \chi_2^{(Y)} \rangle = \mathcal{V}^{00}(Q) \\
& + \mathcal{V}^{10}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(X)} | r_1 | \chi_1^{(X)} \rangle - r_{1,c}) + \mathcal{V}^{01}(Q) \cdot (\langle \chi_2^{(Y)} | r_2 | \chi_2^{(Y)} \rangle - r_{2,c}) \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{20}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(X)} | r_1^2 | \chi_1^{(X)} \rangle - 2\langle \chi_1^{(X)} | r_1 | \chi_1^{(X)} \rangle r_{1,c} + r_{1,c}^2) \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{02}(Q) \cdot (\langle \chi_2^{(Y)} | r_2^2 | \chi_2^{(Y)} \rangle - 2\langle \chi_2^{(Y)} | r_2 | \chi_2^{(Y)} \rangle r_{2,c} + r_{2,c}^2) \\
& + \mathcal{V}^{11}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(X)} | r_1 | \chi_1^{(X)} \rangle - r_{1,c})(\langle \chi_2^{(Y)} | r_2 | \chi_2^{(Y)} \rangle - r_{2,c}).
\end{aligned} \tag{68}$$

Aby w podejściu adiabatycznym (66) sformułować spójne przybliżenie bazujące na rozwinięciu Taylora należy wziąć pod uwagę, że problem własny dla hamiltonianów $\hat{h}_i^{(Q)}$, równanie (64), powinien być również obliczony w ramach przybliżenia Taylora, poprzez użycie V_{TE} , równanie (67), zamiast V w definicji (64). Nazwijmy energie otrzymane w takim przybliżeniu $E_{i,\text{TE}}^{(Q)}$, $i = 1, 2$. Zatem, jeśli podstawimy V_{TE} zamiast V , to po przekształceniach adiabatycznie uśredniona powierzchnia V_{ad} z równania (66) może być wyrażona w przybliżeniu TE jako

$$\begin{aligned}
V_{\text{ad}}^{\text{TE}}(Q) = & E_{1,\text{TE}}^{(Q)} + E_{2,\text{TE}}^{(Q)} - E_1^{(0)} - E_2^{(0)} - \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} | V_{\text{TE}}(Q, r_1, r_2) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} \rangle \\
& + \mathcal{V}^{11}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(Q)} | r_1 | \chi_1^{(Q)} \rangle - \langle \chi_1^{(0)} | r_1 | \chi_1^{(0)} \rangle)(\langle \chi_2^{(Q)} | r_2 | \chi_2^{(Q)} \rangle - \langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle).
\end{aligned} \tag{69}$$

Jest warto podkreślić, że w ostatecznym wzorze (69) nie ma explicite zależności od wartości geometrii odniesienia $r_{1,c}$ i $r_{2,c}$, ale energie $E_{1,\text{TE}}^{(Q)}$ i $E_{2,\text{TE}}^{(Q)}$ oraz człon $\langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} | V_{\text{TE}}(Q, r_1, r_2) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} \rangle$ zależą od nich, ponieważ rozwinięcie w szereg potencjału oddziaływania jest wykonane wokół tych punktów.

Warto też wspomnieć, że w przypadku zwykłego uśrednienia potencjału rozwiniętego w szereg Taylora (67), odpowiadającego (63), wzór (68) zredukuje się do

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} | V_{\text{TE}}(Q, r_1, r_2) | \chi_1^{(0)} \chi_2^{(0)} \rangle = \mathcal{V}^{00}(Q) \\
& + \mathcal{V}^{10}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(0)} | r_1 | \chi_1^{(0)} \rangle - r_{1,c}) + \mathcal{V}^{01}(Q) \cdot (\langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle - r_{2,c}) \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{20}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(0)} | r_1^2 | \chi_1^{(0)} \rangle - 2\langle \chi_1^{(0)} | r_1 | \chi_1^{(0)} \rangle r_{1,c} + r_{1,c}^2) \\
& + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{02}(Q) \cdot (\langle \chi_2^{(0)} | r_2^2 | \chi_2^{(0)} \rangle - 2\langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle r_{2,c} + r_{2,c}^2) \\
& + \mathcal{V}^{11}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(0)} | r_1 | \chi_1^{(0)} \rangle - r_{1,c})(\langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle - r_{2,c}).
\end{aligned} \tag{70}$$

Potencjał otrzymany z powyższego wzoru będziemy nazywać $V_{\text{av}}^{\text{TE}}$. To właśnie potencjał na tym poziomie przybliżenia, wprowadzony w rozdziale II.E, był używany do obliczeń rozproszeniowych dla $\text{H}_2\text{--CO}$ omówionych w rozdziałach III-IV. W testach numerycznych dla

kompleksu HF–HF, które prezentujemy w rozdziale VIII.E, geometrie, wokół których rozwijamy w szereg, przyjmujemy równe $r_{i,c} = \langle \chi_i^{(0)} | r_i | \chi_i^{(0)} \rangle$, dla $i = 1, 2$. Wtedy wzór (70) dodatkowo się uprości do postaci

$$V_{\text{av}}^{\text{TE}}(Q) = \mathcal{V}^{00}(Q) + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{20}(Q) \cdot (\langle \chi_1^{(0)} | r_1^2 | \chi_1^{(0)} \rangle - r_{1,c}^2) + \frac{1}{2} \mathcal{V}^{02}(Q) \cdot (\langle \chi_2^{(0)} | r_2^2 | \chi_2^{(0)} \rangle - r_{2,c}^2). \quad (71)$$

Wiodący człon w tym rozwinięciu, $\mathcal{V}^{00}(Q)$, będzie, zgodnie ze wzorem (68), równy $V(Q, \langle \chi_1^{(0)} | r_1 | \chi_1^{(0)} \rangle, \langle \chi_2^{(0)} | r_2 | \chi_2^{(0)} \rangle)$, czyli wartości energii oddziaływania obliczonej dla uśrednionych geometrii cząsteczek. Odpowiada on więc powierzchni energii oddziaływania oznaczanej w dalszej części naszych rozważań $V_{\langle r \rangle}$. Stąd, przy powyższym wyborze wartości $r_{1,c}$ i $r_{2,c}$, różnica pomiędzy powierzchniami $V_{\text{av}}^{\text{TE}}$ i $V_{\langle r \rangle}$ wynika z dwóch wyrazów kwadratowych w zmiennych r_1 i r_2 .

Metoda TE otwiera też możliwości poprawy jakości ostatecznej powierzchni energii oddziaływania o zredukowanym wymiarze. Człon wiodący w rozwinięciu, $\mathcal{V}^{00}(Q)$, może być obliczony na najwyższym możliwym poziomie teorii, co wiąże się z kosztami, natomiast pochodne $\mathcal{V}^{ij}(Q)$, $i + j > 0$, mogą być obliczane na niższym, bardziej ekonomicznym poziomie teorii. Czyniąc takie przybliżenie zakładamy, że kształt energii oddziaływania jest modelowany poprawnie już w tych bardziej ekonomicznie dostępnych obliczeniach. Takie podejście zostało użyte do konstrukcji powierzchni $V_{\text{av}}^{\text{TE}}$ dla H₂–CO w pracach [15, 16], a wyniki obliczeń dynamicznych bardzo dobrze zgadzały się z doświadczeniem. W pracy [23] otrzymano analogiczną powierzchnię uśrednioną bez opcji oszczędnościowej, a porównanie wyników z poprzednimi pracami pokazało, że zastosowane przybliżenie ma bardzo niewielki wpływ na dokładność otrzymanego widma. W obu przypadkach rozbieżności w stosunku do widma doświadczalnego były praktycznie takie same.

VIII.D. Problem wyboru stałych rotacji

Stałe rotacji dla oddziałujących cząsteczek są nieodłącznym elementem obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych prowadzonych dla kompleksów van der Waalsa w przybliżeniu sztywnych rotatorów. Wartości stałych rotacji mogą być wzięte z eksperymentów albo mogą być obliczone jeśli powierzchnia energii potencjalnej dla danej cząsteczki jest dostępna. Obliczenie stałej rotacji jest proste dla cząsteczki dwuatomowej, jeśli użyjemy wyrażenia $B = \frac{1}{2\mu} \left\langle \chi \left| \frac{1}{r^2} \right| \chi \right\rangle$ [10], gdzie μ jest masą zredukowaną cząsteczki, a χ jest jej wibracyjną funkcją falową. Oczywiście, wartość B zależy od stanu oscylacyjnego rozważanej cząsteczki. W obu przypadkach, stałej eksperymentalnej i teoretycznej, zakładamy, że cząsteczki są izolowane. Jeśli jednak

rozważamy cząsteczki w kompleksie van der Waalsa, to założenie takie wprowadza pewne przybliżenie, bo cząsteczki drgają i obracają się w polu partnera oddziaływania.

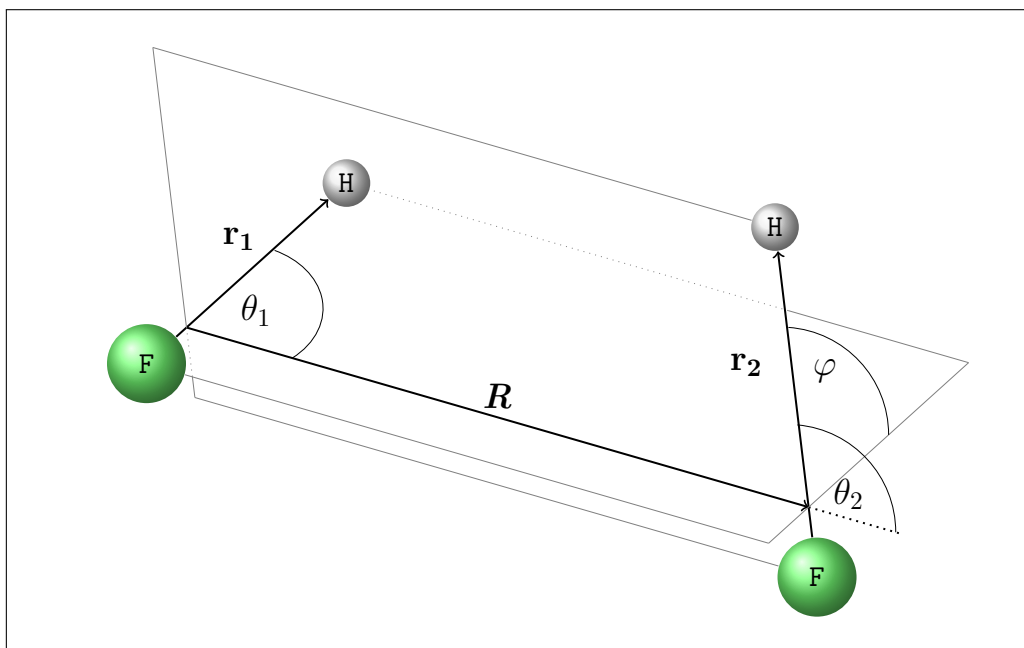
Postanowiliśmy sprawdzić, czy ten efekt może być w jakiś sposób uwzględniony w obliczeniach z przybliżeniem sztywnych rotatorów. Problem wyboru wartości stałych rotacji został zauważony, gdy wykonywano przybliżone obliczenia dynamiczne, np. dla dimeru HF [68] czy dimeru H₂O [69]. Tutaj zajmujemy się tym problemem poprzez wykonanie eksperymentu numerycznego dla powierzchni adiabatycznie uśrednionej V_{ad} . Przetestujemy procedurę uzyskiwania „efektywnej” stałej rotacji stosując następujący algorytm. Najpierw obliczamy wartość B dla każdej z konfiguracji międzymolekularnych Q dwukrotnie: dla cząsteczek A i B z odpowiednimi funkcjami falowymi $\chi_i^{(Q)}$, $i = 1, 2$. Następnie obliczamy średnią arytmetyczną tych wartości po wszystkich geometriach Q , a wynik oznaczamy B_{ad} . Uśrednienie może być ograniczone do tylko pewnego podzbioru geometrii Q , dla których energia oddziaływania jest mniejsza niż wybrany próg E_{thr} . Staraliśmy się znaleźć fizyczną motywację dla wyboru konkretnej wartości E_{thr} . W związku z tym przetestowaliśmy trzy koncepcje. W pierwszej przyjęliśmy wartość E_{thr} zbliżoną do energii najwyższego poziomu energetycznego, który interesuje nas w obliczeniach. W drugiej koncepcji wybraliśmy wartość E_{thr} tak, aby leżała w połowie odległości pomiędzy poziomami najniższym i najwyższym rozważanym. W trzeciej wybraliśmy wartość E_{thr} zbliżoną do energii najniższego stanu. Potrzebne w tych rozważaniach energie poziomów energetycznych można oszacować z przybliżonych, wstępnych obliczeń. Oczywiście, taki sposób znajdowania B ma ograniczone znaczenie praktyczne, ze względu na dużą liczbę geometrii użytych w procesie uśredniania. Jednakże w praktycznych realizacjach uśrednianie prowadzące do B_{ad} może być wykonane dla zbioru geometrii Q potrzebnych do opracowania powierzchni energii oddziaływania, równoległe do tych obliczeń i bez dodatkowych kosztów. Co więcej, B_{ad} może być obliczone również wtedy, gdy stosujemy metodę TE w celu uzyskania $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$. W rozdziale VIII.E prezentujemy jak modyfikacja wartości stałej rotacji B_{ad} wpływa na obliczone widma oscylacyjno-rotacyjne kompleksu.

VIII.E. Testy numeryczne dla kompleksu HF–HF

Wybór kompleksu HF–HF jako systemu do testów nowej metody uśredniania adiabatycznego wynikał z dwóch powodów. Po pierwsze, jest to bardzo wymagający układ testowy, gdyż energia oddziaływania jest stosunkowo silna, powierzchnia jest bardzo anizotropowa, amplitudy drgań wewnętrznych cząsteczek są stosunkowo duże, a energia oddziaływania silnie zależy od zmiany geometrii cząsteczek. Po drugie, dla dimeru HF istnieje obszerna

literatura, dotycząca zarówno strony eksperymentalnej, jak i teoretycznej, np. [62, 68, 70–87]. Tak ożywione zainteresowanie na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci wynikało głównie z tego, że dimer ten był traktowany jako prostszy prekursor dimeru wody. Siła i charakter oddziaływania są w obu przypadkach podobne, a dimer HF–HF był istotnie łatwiejszy w interpretacji wyników. Doświadczenie zdobyte w jego badaniu było potem z powodzeniem wykorzystane w eksploracji dimeru wody, który jest oczywiście znacznie ważniejszy z uwagi na szczególną pozycję, którą woda zajmuje w zrozumieniu otaczającej nas przyrody.

Geometrię kompleksu HF–HF możemy parametryzować współrzędnymi Jacobiego (rys. 40) używając tej samej konwencji oznaczeń jak w pracy [62], gdzie wprowadzono powierzchnie V_{6D} . Przy takiej definicji geometrii, jeśli $F(i)$ i $H(i)$ są atomami tworzącymi i -tą cząsteczkę, to geometrii liniowej $F(1)\text{--}H(1)\cdots F(2)\text{--}H(2)$ odpowiadają wartości kątów $(\theta_1, \theta_2) = (0^\circ, 0^\circ)$, a $\varphi = 0^\circ$ dla współliniowych cząsteczek z $H(1)$ i $H(2)$ wskazującymi ten sam kierunek.



Rysunek 40: Współrzędne Jacobiego dla kompleksu HF–HF.

W pracach dotyczących dynamiki kompleksu HF–HF używa się terminologii określającej poszczególne sześć drgań normalnych układu, wywodzącej się z traktowania tego kompleksu jako związanego wiązaniem wodorowym. Mamy więc mody rozciągające i zginające, których angielskie nazwy są następujące: *free-H monomer stretch* (ν_1), *bound-H monomer stretch* (ν_2), *in-plane anti-gear bend* (ν_3), *van der Waals stretch* (ν_4), *in-plane geared bend* (ν_5) i *out-of-plane torsion* (ν_6) [71, 74, 75, 78, 79, 88–91]. W związku z tym, charakteryzując poszczególne oscylacyjno-rotacyjne stany kwantowe, używa się zbioru przybliżonych liczb

kwantowych ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$). Ponieważ w naszym przypadku rozważać będziemy kompleks z cząsteczkami w ich podstawowych stanach oscylacyjnych, więc do jednoznacznego wskazanie stanu wystarczy skrócony opis za pomocą ($\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$). Stany kwantowe będące rozwiązaniami równania Schrödingera dla ruchu jąder w kompleksie HF–HF należą do jednej z reprezentacji nieprzywiedlnych grupy G_4 , więc odpowiadające im poziomy energetyczne będziemy prezentować w blokach numerowanych nazwami tych reprezentacji: A^+ , A^- , B^+ i B^- .

W dalszej części tego rozdziału omówimy szereg testów wykonanych dla trzech powierzchni o zredukowanym wymiarze (4D) i zależących jedynie od współrzędnych międzymolekularnych Q , biorących pod uwagę efekty niesztynności molekuł na trzy sposoby. (i) Powierzchnia $V_{\langle r \rangle}$ otrzymana jest z V_{6D} poprzez przyjęcie $r_1 = r_2 = \langle r \rangle$, gdzie $\langle r \rangle$ jest uśrednioną po drganiach długością wiązania H-F w odseparowanej cząsteczce. (ii) Powierzchnia V_{av} powstaje z V_{6D} poprzez uśrednienie po drganiach cząsteczek, gdy użyjemy oscylacyjnych funkcji falowych odseparowanych cząsteczek. (iii) Powierzchnia uśredniona adiabaticznie, V_{ad} , otrzymana zgodnie z algorytmem podanym w rozdziale VIII.C. Aby otrzymać, w ramach naszych testów, powierzchnie $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} , użyliśmy pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania V_{6D} z pracy [62]. Obliczone energie 4D będziemy porównywać z wynikami obliczeń 6D z tamtej pracy, więc w celu zapewnienia możliwie wysokiej zgodności wszystkich komponentów obliczeń, tam gdzie to było konieczne przy konstrukcji V_{av} i V_{ad} , używaliśmy krzywej energii potencjalnej dla cząsteczki HF, U_{HF} , również zaczerpniętej z pracy [62]. Także stałe rotacji dla HF, wykorzystywane w obliczeniach oscylacyjno-rotacyjnych 4D, zostały obliczone z takim samym potencjałem dla cząsteczki.

Obliczenia oscylacyjno-rotacyjne w przybliżeniu sztywnych rotatorów dla kompleksu HF–HF zostały wykonane z użyciem programu `dimer456`, udostępnionego przez Ada van der Avoirda z Uniwersytetu Radbouda w Nijmegen [92]. W odróżnieniu od programu `BOUND`, który wykorzystaliśmy wcześniej do analizy widm kompleksu H_2 –CO i jego izotopologów, program `dimer456` rozwiązuje równanie Schrödingera w układzie odniesienia związanym z kompleksem, a nie w układzie laboratoryjnym. Kolejną istotną różnicą jest sposób wyznaczania stanów związanych: zamiast procedury dopasowywania funkcji falowych propagowanych od małych i dużych odległości R , znanej z programu `BOUND`, zastosowano standardową diagonalizację hamiltonianu w bazie zbudowanej z iloczynu funkcji kątowych i radialnych. Te drugie zostały otrzymane z wykorzystaniem metody DVR [93] (Discrete Variable Represen-

tation) w wariancie sinc [94] przez rozwiązanie równania własnego dla operatora:

$$-\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\text{eff}}(R),$$

gdzie $V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{metoda}}(R; Q_{\text{min}}) + \alpha R$. Tutaj $V_{\text{metoda}}(R; Q_{\text{min}})$ (metoda = $\langle r \rangle$, av, lub ad) oznacza przekrój przez czterowymiarowy potencjał dla współrzędnych kątowych zamrożonych w geometrii odpowiadającej minimum, a dodatkowy wyraz liniowy z parametrem α pełni jedynie rolę technicznego członu stabilizującego obliczenia. Diagonalizacja wykonywana była przy użyciu algorytmu Davidsona [95], który umożliwia obliczenie wybranej liczby najniższych wartości własnych hamiltonianu, bez konieczności rozwiązywania całego problemu.

Uważa się, że takie podejście pozwala łatwiej uzbieźnić obliczenia dla kompleksów ze stosunkowo silną energią oddziaływania. Niemniej oba programy i obie metody powinny prowadzić do takich samych energii oscylacyjno-rotacyjnych. Udało nam się tak dobrać parametry definiujące dokładność obliczeń, aby wszystkie otrzymane energie oscylacyjno-rotacyjne miały dokładność lepszą niż 0.001 cm^{-1} . Zostało to potwierdzone w testach zbieżności wykonanych programem **dimer456**, a ponadto potwierdziliśmy to w niezależnych obliczeniach programem **BOUND** [46]. W obliczeniach 4D, gdy obie cząsteczki są w podstawowych stanach oscylacyjnych, użyliśmy stałej rotacji $B_0 = 20.5598 \text{ cm}^{-1}$, obliczonej dla krzywej energii potencjalnej U_{HF} z pracy [62].

W tym miejscu wyjaśnijmy, w jaki sposób prezentowane są obliczone w naszych testach energie oscylacyjno-rotacyjne. Dla obliczeń wykonanych z dowolną powierzchnią 4D przyjmujemy, że zero energii oddziaływania występuje dla cząsteczek rozsuniętych do nieskończoności. Stanowi to także zerową energię odniesienia dla poziomów energetycznych. Stąd, np., energia stanu podstawowego obliczona z powierzchnią uśrednioną adiabatycznie V_{ad} , zaprezentowana w tabeli XIX (str. 180), wynosi $-1035.341 \text{ cm}^{-1}$. Energie otrzymane z metody (albo przybliżenia) „ M ” będziemy oznaczać $\mathcal{E}_M$. Znaczenie terminu „metoda” lub „przybliżenie” jest tutaj szersze niż tylko użycie odpowiedniej powierzchni energii oddziaływania, bo definiuje także jaka stała rotacji była wykorzystana w obliczeniach. Jeśli ta stała jest inna niż B_0 , to nazwa odpowiedniej stałej rotacji pojawia się w nazwie metody. Z kolei energie otrzymane z obliczeń 6D w pracy [62], oznaczmy je $\mathcal{E}_{6D}$, są określone względem energii oscylacyjnych stanów podstawowych rozseparowanych cząsteczek, a energia oscylacyjno-rotacyjnego stanu podstawowego kompleksu jest równa $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$ [62].

Zazwyczaj posługujemy się nie bezwzględnymi wartościami energii otrzymanymi z obliczeń, ale wartościami względem stanu podstawowego, co wynika z zastosowań w spektro-

skopii, gdy ważne są energie przejść. Więcej informacji na ten temat pojawi się poniżej, ale już teraz wprowadźmy oznaczenie dla energii względnej. Jeśli $\mathcal{E}_{M,i}$ jest energią i -tego stanu obliczonego metodą M , a $\mathcal{E}_{M,(0000)}$ jest energią stanu podstawowego otrzymanego z tych obliczeń, to energię względną oznaczmy $E_{M,i} = \mathcal{E}_{M,i} - \mathcal{E}_{M,(0000)}$. Analogicznie, energia względna z obliczeń 6D wynosi $E_{6D,i} = \mathcal{E}_{6D,i} - \mathcal{E}_{6D,(0000)}$. Odnosząc się do energii względnych bez wskazywania konkretnego stanu, będziemy posługiwać się symbolami E_M i E_{6D} .

Nasze testy wykonaliśmy nie tylko dla powierzchni V_{ad} , która jest naszym szczególnym obiektem zainteresowania, ale także dla innych powierzchni 4D zdefiniowanych w rozdziale VIII.C: $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} , V_{av}^{TE} i V_{ad}^{TE} , z których część jest już znana w literaturze. Dzięki temu uzyskamy wszechstronny wgląd w dokładność każdego przybliżenia. Wyniki przedstawiamy w kilku tabelach i na rysunku. Część informacji w kolejnych tabelach może się powtarzać, ale staraliśmy się tak zestawić dane w każdej z nich, aby można było wygodnie przedyskutować jakiś konkretny aspekt zastosowanych przybliżeń. W pojedynczej tabeli mogą się również pojawić dane, które na pierwszy rzut oka wydają się nadmiarowe. Na przykład w tabeli XIX podajemy zarówno energie E_{6D} i $E_{\langle r \rangle}$, jak i ich różnicę $E_{\langle r \rangle} - E_{6D}$. Choć oczywiście wystarczą dwie z tych trzech wartości, aby wyznaczyć trzecią, to taki celowy „nadmiar” pozwala korzystać z dowolnej wielkości bez potrzeby dodatkowych przeliczeń.

Omawianie wyników testów rozpoczniemy od porównania dokładności poziomów energetycznych obliczonych z trzech powierzchni: $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} . Wartości otrzymanych energii oscylacyjno-rotacyjnych zebrane są w tabeli XIX (str. 180), a graficzna prezentacja tych wyników, pomagająca śledzić relacje pomiędzy metodami, znajduje się na rysunku 41 (str. 185). Z kolei w tabeli XX (str. 181) znajdują się dane pozwalające spojrzeć na wyniki w sposób bardziej syntetyczny, poparty wskaźnikami statystycznymi. Energie $E_{\langle r \rangle}$, E_{av} i E_{ad} , otrzymane odpowiednio z obliczeń dla powierzchni $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} , podane są względem odpowiednich energii stanu podstawowego. Taki sposób prezentacji danych jest bardzo typowy w literaturze, gdzie zazwyczaj wyniki takie odnosi się do spektroskopii, a tam porównuje się przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi, więc pominięcie pewnego stałego przesunięcia nie ma niekiedy znaczenia.

Z sytuacją taką mamy do czynienia np. w przejściach w H_2 –CO w zakresie milimetrowym [16], gdy w stanie początkowym i końcowym stany oscylacyjne obu cząsteczek nie zmieniają się. Z drugiej strony, dla tego samego układu, gdy obserwujemy przejścia w podczerwieni [15] towarzyszące zmianom stanu oscylacyjnego w CO, stany podstawowe dla przypadków H_2 –CO($v_2=0$) i H_2 –CO($v_2=1$) są nieco różne (opisują przesunięcie ku czerwieni (red-

shift)) i trzeba to uwzględnić w energii przejścia. Położenie stanu podstawowego silnie zależy od głębokości potencjału, dlatego jego zmiana może służyć jako wskaźnik zmian tego parametru. Dla potencjałów $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} , energie stanu podstawowego w kompleksie HF–HF wynoszą odpowiednio $-1024.653 \text{ cm}^{-1}$, $-1029.611 \text{ cm}^{-1}$ i $-1035.341 \text{ cm}^{-1}$, podczas gdy wartość otrzymana z obliczeń 6D to $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$. Widać więc, że gdy przesuwamy się w sekwencji coraz bardziej zaawansowanych przybliżeń, energia stanu podstawowego jest coraz bliższa wartości odniesienia. W niektórych zastosowaniach, np. obliczaniu właściwości termodynamicznych czy obliczeniach rozproszeniowych, poprawna efektywna głębokość potencjału ma zasadnicze znaczenie. Dlatego poza danymi prezentującymi energie względem odpowiednich energii stanu podstawowego, na rysunku 41 oraz w tabeli XX zaprezentowano także różnice pomiędzy bezwzględными wartościami energii oscylacyjno-rotacyjnych obliczonych metodami przybliżonymi oraz energiami otrzymanymi z obliczeń 6D. Aby rozróżnić te dwa sposoby prezentacji wyników, nadajmy im nazwy. Przywołajmy wprowadzone wcześniej oznaczenia: symbolem $E_{M,i}$ oznaczamy energię względną i -tego poziomu obliczonego metodą M ($E_{M,i} = \mathcal{E}_{M,i} - \mathcal{E}_{M,(0000)}$). Wtedy pierwszy z omawianych powyżej sposobów porównania z wynikami 6D, nazwijmy go „ α ”, możemy zapisać jako różnicę ($E_{M,i} - E_{6D,i}$), a drugi, który będziemy określać jako „ β ”, odpowiada różnicy ($\mathcal{E}_{M,i} - \mathcal{E}_{6D,i}$). Różnice w tabeli XIX prezentowane są według schematu α . W tabeli tej umieściliśmy energie tylko tych stanów oscylacyjno-rotacyjnych, dla których podano energie 6D w pracy [62].

Pierwsza rzecz, która rzuca się w oczy to ujemne wartości różnicy $E_{\langle r \rangle} - E_{6D}$ z tej tabeli dla wszystkich poziomów energetycznych. Przypomnijmy, że energie stanu podstawowego dla tych przypadków wynoszą $-1024.653 \text{ cm}^{-1}$ dla $V_{\langle r \rangle}$ i $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$ dla V_{6D} . Z połączenia tych dwóch informacji można wywnioskować, że potencjał $V_{\langle r \rangle}$ jest efektywnie zbyt płytki, co powoduje podniesienie poziomu podstawowego oraz mniejsze odległości pomiędzy kolejnymi poziomami energetycznymi $E_{\langle r \rangle}$ i poziomem podstawowym, niż ma to miejsce dla E_{6D} . Jeśli analizujemy tylko różnice energii, to może wydawać się nieco zaskakujące, że ich wartości są wyraźnie większe dla bloków symetrii A^- i B^- , niż dla A^+ i B^+ . Wartości średniego odchylenia kwadratowego (RMSE, tabela XX) w pierwszej grupie są około dwóch razy większe niż w drugiej. Sprawa się wyjaśnia, gdy spojrzymy na względne wartości energii. Najmniejsza wartość $E_{\langle r \rangle}$ z bloku A^- wynosi 409.858 cm^{-1} ponad najniższą wartość z bloku symetrii A^+ , czyli stanu podstawowego. Zatem poziomy $E_{\langle r \rangle}$ z bloków symetrii A^- i B^- leżą stosunkowo wysoko w studni potencjału i ich błąd względem E_{6D} jest statystycznie większy niż dla bloków A^+ i B^+ .

Wartości różnic $E_{av}-E_{6D}$ są nadal, poza dwoma wyjątkami, ujemne, ale amplituda różnic jest zdecydowanie mniejsza niż dla $E_{\langle r \rangle}-E_{6D}$. Świetnie prezentowane jest to w części α rysunku 41. Widać, że zgodność z energiami odniesienia wyników uzyskanych z V_{av} systematycznie rośnie w porównaniu z wynikami z $V_{\langle r \rangle}$. Błąd maksymalny spada z -6.649 cm^{-1} do -3.263 cm^{-1} , a RMSE z 3.800 cm^{-1} do 1.597 cm^{-1} .

Kolejną poprawę dokładności obserwujemy dla energii otrzymanych z V_{ad} . Nie jest to oczywiste tylko na podstawie analizy tabeli XIX, gdyż różnice $E_{ad}-E_{6D}$ są teraz w większości dodatnie i trudno je porównać z $E_{av}-E_{6D}$, ale w sukurs przychodzi nam rysunek 41 i tabela XX. Z tej ostatniej wynika, że w blokach A^+ i B^+ wartość RMSE spadła dwukrotnie w porównaniu z $E_{av}-E_{6D}$, a dla pozostałych bloków symetrii RMSE też jest niższy, ale np. dla B^- poprawa jest już tylko na poziomie 11%. Dodatkowo wartości $E_{ad}-E_{6D}$ dla wielu poziomów świadczą o tym, że odległości pomiędzy poziomami obliczonymi z V_{ad} są często większe, niż dla poziomów z V_{6D} . Sugeruje to, że powierzchnia V_{ad} może być efektywnie zbyt głęboka, z czym nie do końca zgadza się wartość energii stanu podstawowego wynosząca dla obliczeń z $V_{ad} -1035.341 \text{ cm}^{-1}$, która jest nadal powyżej wartości $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$ z obliczeń 6D.

Spójrzmy więc na diskutowane wyniki z nieco innej perspektywy i przeanalizujmy relacje pomiędzy energiami $E_{\langle r \rangle}$, E_{av} i E_{ad} , a energiami E_{6D} , korzystając ze schematu β porównywania. W części β rysunku 41 widzimy, że punkty odpowiadające energiom $\mathcal{E}_M$ leżą zgodnie z hierarchią przybliżeń, czyli najdalej od wyników 6D są energie $\mathcal{E}_{\langle r \rangle}$, bliżej znajdują się energie $\mathcal{E}_{av}$, a najbliżej $\mathcal{E}_{ad}$. Co więcej, zmiany są systematyczne bez żadnych wyjątków. Z tych zmian wynika też pośrednio, że głębokość potencjałów rośnie i zbliża się coraz bardziej do pewnej optymalnej wartości. Powyższe obserwacje jakościowe mają swoje odzwierciedlenie w statystyce. Wartości całkowitego RMSE dla różnic $\mathcal{E}_M-\mathcal{E}_{6D}$, podane w części β tabeli XX, wynoszą 9.615 cm^{-1} , 6.660 cm^{-1} i 3.035 cm^{-1} , odpowiednio dla $\mathcal{E}_{\langle r \rangle}$, $\mathcal{E}_{av}$ i $\mathcal{E}_{ad}$. Skuteczność powierzchni V_{ad} w przewidywaniu poziomów energetycznych jest dobra i przewyższa inne testowane metody, jednak wciąż pozostawia margines na dalsze udoskonalenia.

W rozdziale VIII.D sygnalizowaliśmy problem wyboru wartości stałej rotacji, która pozostała w naszych obliczeniach taka, jak to wynikało ze zwykłego, nieadiabatyicznego uśredniania po drganiach odizolowanych cząsteczek. We wszystkich obliczeniach dla kompleksu HF–HF, których wyniki analizowaliśmy do tego miejsca, używaliśmy stałej rotacji dla cząsteczki HF równej $B_0 = 20.5598 \text{ cm}^{-1}$, otrzymanej z obliczenia wartości wyrażenia $B = \frac{1}{2\mu} \left\langle \chi_0 \left| \frac{1}{r^2} \right| \chi_0 \right\rangle$ z funkcją falową χ_0 dla wibracyjnego stanu podstawowego tej cząsteczki.

Teraz omówmy testy z innymi stałymi rotacji, zmodyfikowanymi według różnych przepisów, które zaproponowaliśmy w rozdziale VIII.D. W tych trzech algorytmach obliczania stałej rotacji używamy informacji o energii najwyższego i najniższego interesującego nas poziomu energetycznego. Informacje te nie muszą być bardzo precyzyjne, przyjmijmy więc, że energia stanu najwyższego jest równa $E_h = -200 \text{ cm}^{-1}$, natomiast najniższego $E_l = -1000 \text{ cm}^{-1}$. Stąd możemy wyznaczyć trzy energie progowe $E_{\text{thr}}^I = E_h$, $E_{\text{thr}}^{II} = (E_h + E_l)/2$ i $E_{\text{thr}}^{III} = E_l$. Wartości tych zostały wykorzystane w trzech, omówionych w rozdziale VIII.D, procedurach znajdowania uśrednionej, efektywnej wartości stałej rotacji. W rezultacie otrzymaliśmy trzy stałe rotacji: $B_{\text{ad}}^I = 20.5031 \text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{ad}}^{II} = 20.4605 \text{ cm}^{-1}$ i $B_{\text{ad}}^{III} = 20.4261 \text{ cm}^{-1}$.

Wyniki obliczeń oscylacyjno-rotacyjnych 4D z użyciem powierzchni V_{ad} i czterech różnych stałych rotacyjnych B_0 , B_{ad}^I , B_{ad}^{II} i B_{ad}^{III} przedstawiamy w tabeli XXI (str. 182) oraz na rysunku 41, natomiast w tabeli XX możemy znaleźć dane statystyczne ilustrujące dokładność poszczególnych metod. Pierwsza obserwacja, która rzuca się w oczy, to bardzo duża wrażliwość dokładności otrzymywanych poziomów energetycznych na wartość zastosowanej stałej rotacji. Na przykład, obliczenia dla metod V_{ad} i $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{III})$ różnią się tylko użyciem innych stałych rotacji, odpowiednio B_0 i B_{ad}^{III} , a wartość RMSE dla wszystkich obliczonych stanów spada z 1.128 cm^{-1} do 0.387 cm^{-1} , jeśli jako miary użyjemy $\text{RMSE}(\alpha)$, albo z 3.035 cm^{-1} do 0.540 cm^{-1} , jeśli jako miary użyjemy $\text{RMSE}(\beta)$. Tak istotna redukcja odchyłeń od wyników 6D wynika ze zmiany stałej rotacji o zaledwie 0.1337 cm^{-1} , co stanowi 0.65% wartości B_0 .

Zmiany dokładności poziomów energetycznych na skutek zmiany stałej rotacji są bardzo systematyczne. Szczególnie dobrze widać to na rysunku 41. Obliczone energie stają się nie tylko coraz bliższe energiom z obliczeń 6D, ale amplitudy różnic stają się bardzo jednorodne w ramach danej metody. Porównanie w panelu β pokazuje, że sekwencja energii $\mathcal{E}_{\text{ad}}$, $\mathcal{E}_{\text{ad}}^I$, $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{II}$ i $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{III}$ systematycznie zbliża się do energii $\mathcal{E}_{6D}$. Porównując wykresy z paneli α i β widać też, dlaczego warto korzystać z obydwu schematów porównań jednocześnie. Np., stan $n = 11$ z bloku A^+ wydaje się w ogóle nie odczuwać zmiany stałej rotacji, gdyż jego wartości E_{ad} , E_{ad}^I , E_{ad}^{II} i E_{ad}^{III} z obliczeń wszystkimi czterema metodami korzystającymi z potencjału V_{ad} praktycznie się nie zmieniają. Jednak w części β można zauważyć systematyczną zmianę w sekwencji energii $\mathcal{E}_{\text{ad}}$, $\mathcal{E}_{\text{ad}}^I$, $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{II}$ i $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{III}$. Skąd wynika ta zmiana obrazu? Otóż w panelu α prezentujemy energie względne, jeśli więc, podczas zmiany stałej rotacji, zmiany dla stanu $n = 11$ są podobne jak dla stanu podstawowego, $n = 1$ w tym samym bloku symetrii, to energie względne będą się niewiele zmieniać. Jeśli takie rozumowanie jest poprawne, to pojawia się kolejne pytanie, dlaczego właśnie stan $n = 11$ wykazuje takie podobieństwo do

stanu podstawowego.

Wiemy, że stan podstawowy charakteryzowany jest przybliżonymi liczbami kwantowymi $(\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) = (0, 0, 0, 0)$, a stan $n = 11$ liczbami $(0, 4, 0, 0)$. Oznacza to, że $\nu_4 = 4$, a ta liczba kwantowa odpowiada wzbudzeniu van der Waalsa. Zatem, w przybliżeniu, stan $n = 11$ różni się od stanu $n = 1$ dość silnym wzbudzeniem w modzie drgań van der Waalsa, natomiast mody związane z obrotami podukładów są w obu przypadkach podobne. Stąd zmiany stałych rotacji w równaniach metody sztywnych rotatorów mają znikomy wpływ na różnicę energii rozważanych stanów. Dodatkowym potwierdzeniem takiego wytłumaczenia jest fakt, że dla stanu $n = 7$ energie przedstawione w panelu α również są słabo zależne od zmiany stałej rotacji, a stan ten charakteryzowany jest liczbami kwantowymi $(0, 3, 0, 0)$, czyli znowu jest wzbudzony w modzie drgań van der Waalsa w stosunku do stanu podstawowego. Idąc tropem liczb kwantowych możemy też zracjonalizować fakt, że największe zmiany energii, przy zmianie stałej rotacji, zachodzą w bloku A^+ dla stanów $n = 10$ i $n = 12$. Stanom tym odpowiadają odpowiednio zbiory liczb kwantowych $(0, 0, 6, 0)$ i $(1, 0, 0, 0)$, czyli są wzbudzone w modach zginających, odpowiednio $\nu_5 = 6$ i $\nu_3 = 1$, dla których zmiana stałej rotacji jest istotna. Reasumując dyskusję problemu wyboru stałej rotacji należy podkreślić, że optymalny wybór wartości tej stałej ma kluczowe znaczenie dla dokładności obliczanych energii z powierzchnią V_{ad} . Spośród zaproponowanych przez nas algorytmów obliczania stałej rotacji najlepiej sprawdził się wariant III, ale potrzebne są testy dla innych kompleksów aby potwierdzić wyższość tego wariantu, albo znaleźć jakąś uniwersalną alternatywę opartą o rozważania teoretyczne.

Kolejnym zagadnieniem, którym zajęliśmy się w naszych testach, było zbadanie wpływu przybliżenia Taylora, zastosowanego w konstrukcji powierzchni V_{av} i V_{ad} , na dokładność powstałych powierzchni. Powierzchnie V_{av}^{TE} i V_{ad}^{TE} zdefiniowane zostały w rozdziale VIII.C, natomiast podczas testów numerycznych odpowiadające im energie generowane były na bieżąco z powierzchni V_{6D} . Obliczenia oscylacyjno-rotacyjne przeprowadziliśmy ze stałą rotacji B_0 .

Zestawienie wyników znajduje się w tabeli XXII (str. 183). Wartości różnicy $E_{av}^{TE} - E_{av}$ są bardzo małe. Największa wartość -0.107 cm^{-1} występuje dla stanu $n = 11$ z bloku A^- , ale wartość energii E_{av} dla tego stanu to 867.741 cm^{-1} , więc taka rozbieżność jest rzeczywiście bardzo mała. Wysoka zgodność energii E_{av}^{TE} i E_{av} znajduje swoje odzwierciedlenie w bardzo zbliżonych rozbieżnościach obu tych energii względem E_{6D} , które zmierzone wartościami $RMSE(\alpha)$ wynoszą odpowiednio 1.662 cm^{-1} i 1.597 cm^{-1} , tabela XX. Równie świetną

zgodność obserwujemy porównując energie $\mathcal{E}_{\text{av}}^{\text{TE}}$ i $\mathcal{E}_{\text{av}}$ z $\mathcal{E}_{6\text{D}}$. Tym razem $\text{RMSE}(\beta)$ wynosi odpowiednio 6.736 cm^{-1} i 6.660 cm^{-1} . Porównując energie $E_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ i E_{ad} widzimy, że największa różnica -0.211 cm^{-1} , występuje ponownie dla stanu $n = 11$ z bloku A^- . Jest ona co prawda 2 razy większa niż dla $\mathcal{E}_{\text{av}}^{\text{TE}}$ i $\mathcal{E}_{\text{av}}$, ale nadal bardzo mała w zestawieniu z energią E_{ad} dla tego stanu. Generalnie różnice $E_{\text{ad}}^{\text{TE}} - E_{\text{ad}}$ są około dwa razy większe od $E_{\text{av}}^{\text{TE}} - E_{\text{av}}$. Jeśli zmierzmy za pomocą $\text{RMSE}(\alpha)$ odległości energii $E_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ i E_{ad} od $E_{6\text{D}}$, to wartości tego wskaźnika wynoszą odpowiednio 1.023 cm^{-1} i 1.128 cm^{-1} . Do nieco mniejszej wartości dla $E_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ niż dla E_{ad} nie należy przywiązywać zbyt dużej wagi, gdyż jest to efekt używania energii względnych. Gdy przeanalizujemy wartości $\text{RMSE}(\beta)$ dla porównania $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ i $\mathcal{E}_{\text{ad}}$ z $\mathcal{E}_{6\text{D}}$, tabela XX, to dostaniemy odpowiednio 3.174 cm^{-1} i 3.035 cm^{-1} , czyli statystycznie $\mathcal{E}_{\text{ad}}$ są bliższe $\mathcal{E}_{6\text{D}}$ niż $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{\text{TE}}$. Widać to też na rysunku 41, gdzie w panelu β punkty odpowiadające $\mathcal{E}_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ są konsekwentnie dalej od $\mathcal{E}_{6\text{D}}$ niż punkty reprezentujące energie $\mathcal{E}_{\text{ad}}$.

Jednym z najbardziej czułych wskaźników dokładności powierzchni energii oddziaływania jest ich zdolność do precyzyjnego opisu rozszczepień tunelowych, czyli rozszczepień poziomów energetycznych wynikających z tunelowania pomiędzy równoważnymi, z punktu widzenia symetrii, fragmentami potencjału, odseparowanymi barierami energetycznymi. Takie rozszczepienia są bardzo gorącym tematem, np. w badaniach dimeru wody [69], ale również dla dimeru fluorowodoru są standardowo dyskutowane. W tabeli XXIII (str. 184) zebrane są wartości rozszczepień tunelowych obliczonych w ramach różnych przybliżeń 4D i są zestawione z wartościami odniesienia z obliczeń 6D [62].

Wartość rozszczepienia $\Delta(\nu_0)$ jest bardzo dobrze odtwarzana przez wszystkie przybliżenia 4D. Pewnym zaskoczeniem jest jednak to, że największe różnice w porównaniu z wynikami 6D obserwujemy dla $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ i V_{ad} . Jednak wartości tych odchyłeń nie są duże, gdyż wynoszą odpowiednio 0.022 cm^{-1} i 0.021 cm^{-1} , co stanowi tylko 3% wartości odniesienia 0.665 cm^{-1} . Niedokładność metody V_{ad} jest wyraźnie zredukowana jeśli użyjemy zmodyfikowanej stałej rotacji i w metodzie $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ wynosi tylko 0.007 cm^{-1} . Co ciekawe, najdokładniej rozważane rozszczepienie odtwarza potencjalnie najbardziej przybliżona metoda $V_{\langle r \rangle}$. Na przeciwnym krańcu dokładności znajduje się odtwarzanie rozszczepienia $\Delta(\nu_3)$, którego wartość, otrzymana z obliczeń 6D, jest równa -0.325 cm^{-1} . Wartości obliczone z $V_{\langle r \rangle}$ i V_{av} są odpowiednio prawie trzy albo ponad dwa razy większe. W przypadku V_{ad} błąd spada do 0.135 cm^{-1} , co stanowi 42% poprawnej wartości. Kolejną poprawę obserwujemy, gdy użyjemy zmodyfikowanych stałych rotacji, a największa jest dla przypadku $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$, gdy rozbieżność jest zredukowana do 0.084 cm^{-1} , czyli 26% wartości dokładnej. Rozszczepienie $\Delta(\nu_3)$ jest więc

bardzo wymagające i trudne do odtworzenia w obliczeniach 4D, a na jego wartość silnie wpływa nie tylko jakość powierzchni energii oddziaływania, ale także odpowiedni dobór stałej rotacji.

O tym jak wrażliwe na jakość powierzchni energii oddziaływania jest rozszczepienie $\Delta(\nu_3)$, świadczą też doniesienia literaturowe mówiące o jego wartości obliczonej z innych potencjałów. I tak, dla potencjału SQSBDE [72] otrzymano wartość 15.01 cm^{-1} [77], a dla SO-3 [68] wyniosła ona 2.65 cm^{-1} [81]. Szczególnie duża rozbieżność z wynikami otrzymanymi z SO-3 jest znamienna, gdyż wartości pozostałych rozszczepień obliczonych z tego potencjału zgadzają się dobrze z tymi uzyskanymi z obliczeń 6D w pracy [62]. Niestety, nie ma danych eksperymentalnych dla $\Delta(\nu_3)$, które pozwoliłyby rozstrzygnąć, która z powierzchni jest lepsza w kontekście dyskutowanego rozszczepienia.

Wartości rozszczepienia $\Delta(\nu_4)$ są bardzo dobrze odtwarzane we wszystkich przybliżeniach 4D. Np., dla V_{ad} rozbieżność wynosi 0.048 cm^{-1} , co stanowi 1.6% wartości odniesienia, ale ze stałą rotacji $B_{\text{ad}}^{\text{III}}$ różnica spada do 0.036 cm^{-1} , czyli 1%. Z kolei wartości rozszczepienia $\Delta(2\nu_5)$, obliczone dla sekwencji potencjałów $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} , są przeszacowane, a największą różnicę, 0.229 cm^{-1} obserwujemy dla najbardziej złożonego przybliżenia V_{ad} . Jednak różnica ta stanowi niespełna 3% wartości ścisłej w naszych rozważaniach modelowych równej 7.878 cm^{-1} . Użycie modeli V_{ad} ze zmodyfikowanymi stałymi rotacji systematycznie zmniejsza tę rozbieżność, aż do wartości 7.914 cm^{-1} , różniącej się od odniesienia tylko o 0.5%. Warto zauważyć, że to właśnie dla rozszczepienia $\Delta(2\nu_5)$ efekt użycia zmodyfikowanych stałych rotacji jest najbardziej widoczny, prowadzi do największych w wymiarze bezwzględny zmian w porównaniu z innymi rozszczepieniami. Dla rozszczepienia tunelowego $\Delta(\nu_6)$, wartości obliczone z przybliżeń $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} są bardzo bliskie sobie, bo różnią się o $0.080\text{--}0.086 \text{ cm}^{-1}$ od wartości odniesienia 2.284 cm^{-1} . Używając zmodyfikowanych stałych rotacji ponownie zbliżamy się znacząco do energii ścisłej, a dla $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ różnica wynosi tylko 0.022 cm^{-1} , co stanowi 1% wartości odniesienia.

W dotychczasowej dyskusji tabeli XXIII nie analizowaliśmy wpływu przybliżenia TE na wartości obliczanych rozszczepień. Okazuje się, że metody $V_{\text{av}}^{\text{TE}}$ i $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ prowadzą do wyników bardzo zbliżonych do swoich odpowiedników otrzymanych bez przybliżenia TE. Największa różnica pojawia się dla $\Delta(\nu_4)$ pomiędzy wynikami dla $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ i V_{ad} , i wynosi 0.009 cm^{-1} . Zatem wpływ przybliżenia TE na obliczane wartości rozszczepień można uznać za marginalny. Jest to bardzo pozytywny sygnał w kontekście praktycznych zastosowań przybliżeń opartych na powierzchni uśrednianej adiabatycznie.

Jeśli rozpatrzmy sekwencję stałych rotacji, poczynając od standardowej B_0 poprzez trzy zmodyfikowane B_{ad}^{I} , $B_{\text{ad}}^{\text{II}}$ i $B_{\text{ad}}^{\text{III}}$, to rozszczepienia obliczone z V_{ad} stopniowo zbiegają do wartości odniesienia. Model $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ daje, poza jednym przypadkiem, wartości rozszczepień tunelowych wyraźnie najlepsze spośród wszystkich rozważanych przybliżeń. Ten jeden wyjątek, to wartość $\Delta(\nu_1)$ obliczona metodą $V_{\langle r \rangle}$, wynosząca 0.668 cm^{-1} , różna od wartości odniesienia o tylko 0.003 cm^{-1} . Tymczasem z metody $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ otrzymujemy różnicę 0.007 cm^{-1} , czyli ponad dwa razy większą i wynoszącą 1%, ale w wymiarze bezwzględny możemy ją nadal uznawać za bardzo małą. Podobnie, we wcześniejszej analizie poziomów energetycznych, wyniki otrzymane z modelu $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ były najbliższe wartościom odniesienia otrzymanym z obliczeń 6D.

Testy dla kompleksu HF–HF pokazują, że metoda $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$, czyli wykorzystująca w obliczeniach w przybliżeniu sztywnych rotatorów potencjał V_{ad} i stałą rotacji $B_{\text{ad}}^{\text{III}}$ o wartości otrzymanej według algorytmu trzeciego z rozdziału VIII.D, daje wyniki bardzo dobrze zgadzające się z wynikami 6D. Oczywiście badania przeprowadzone dla jednego układu to za mało, aby metodę $V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$ móc jednoznacznie rekomendować dla wszystkich kompleksów van der Waalsa o charakterystyce oddziaływania podobnej do HF–HF, czyli stosunkowo silnego. Potrzebne są testy dla innych układów, np. dla N_2 –HF również silnie reprezentowanego w literaturze, dla którego znany jest potencjał pełnowymiarowy, ale na przeszkodzie stoi brak pełnowymiarowych obliczeń dynamicznych.

Tabela XIX: Oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne dla dimeru HF z monomerami w oscylacyjnym stanie podstawowym $\nu_1 = \nu_2 = 0$. Energie E_{6D} zostały otrzymane z obliczeń pełnowymiarowych w pracy [62], a energie $E_{\langle r \rangle}$, E_{av} i E_{ad} zostały obliczone w przybliżeniu sztywnych rotatorów z wykorzystaniem powierzchni 4D, odpowiednio $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} . Energie są podane względem energii stanów podstawowych, $(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6) = (0000)$, dla każdego przypadku, które wynoszą $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$, $-1024.653 \text{ cm}^{-1}$, $-1029.611 \text{ cm}^{-1}$ i $-1035.341 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio dla V_{6D} , $V_{\langle r \rangle}$, V_{av} i V_{ad} . Zostały też przedstawione różnice wyników 4D i energii E_{6D} . Jednostką energii jest cm^{-1} .

n	$(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)$	E_{6D}	$E_{\langle r \rangle}$	E_{av}	E_{ad}	$E_{\langle r \rangle} - E_{6D}$	$E_{av} - E_{6D}$	$E_{ad} - E_{6D}$
A^+								
1	(0000)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	(0100)	125.280	124.673	124.965	125.217	-0.607	-0.315	-0.063
3	(0020)	162.395	159.934	161.231	162.280	-2.461	-1.164	-0.115
4	(0200)	243.189	242.205	242.741	243.134	-0.984	-0.448	-0.055
5	(0120)	268.747	266.563	267.898	268.839	-2.184	-0.849	0.092
6	(0040)	305.427	301.480	303.450	305.250	-3.947	-1.977	-0.177
7	(0300)	358.263	356.494	357.155	358.011	-1.769	-1.108	-0.252
8	(0220)	383.749	381.478	382.859	383.907	-2.271	-0.890	0.158
9	(0140)	420.005	416.900	418.706	420.466	-3.105	-1.299	0.461
10	(0060)	445.018	441.739	444.053	445.985	-3.279	-0.965	0.967
11	(0400)	465.613	462.525	463.478	465.072	-3.088	-2.135	-0.541
12	(1000)	481.847	478.647	481.209	483.261	-3.200	-0.638	1.414
B^+								
1	(0010)	0.665	0.668	0.672	0.686	0.003	0.007	0.021
2	(0110)	128.264	127.714	127.926	128.248	-0.550	-0.338	-0.016
3	(0030)	170.273	167.969	169.303	170.387	-2.304	-0.970	0.114
4	(0210)	249.605	248.465	248.800	249.485	-1.140	-0.805	-0.120
5	(0130)	295.518	293.306	294.542	295.760	-2.212	-0.976	0.242
6	(0050)	339.904	337.814	339.555	340.877	-2.090	-0.349	0.973
7	(0310)	363.888	361.793	362.370	363.577	-2.095	-1.518	-0.311
8	(0230)	413.784	410.971	412.367	413.904	-2.813	-1.417	0.120
9	(0150)	463.149	460.437	462.329	464.008	-2.712	-0.820	0.859
10	(0410)	469.716	466.397	467.495	469.368	-3.319	-2.221	-0.348
11	(1010)	481.522	477.772	480.518	482.801	-3.750	-1.004	1.279
A^-								
1	(0001)	412.849	409.858	412.252	414.331	-2.991	-0.597	1.482
2	(0101)	532.565	528.827	531.320	533.716	-3.738	-1.245	1.151
3	(0021)	567.486	563.150	566.159	568.675	-4.336	-1.327	1.189
4	(0201)	642.188	637.456	640.128	642.954	-4.732	-2.060	0.766
5	(0121)	679.115	674.267	677.356	680.102	-4.848	-1.759	0.987
6	(0041)	712.378	709.120	712.144	714.692	-3.258	-0.234	2.314
7	(0301)	740.519	734.665	737.581	740.880	-5.854	-2.938	0.361
8	(0221)	780.879	775.119	778.354	781.474	-5.760	-2.525	0.595
9	(0141)	824.823	819.711	822.863	826.351	-5.112	-1.960	1.528
10	(0401)	827.115	821.391	824.505	827.600	-5.724	-2.610	0.485
11	(0321)	871.004	864.355	867.741	871.257	-6.649	-3.263	0.253
12	(1001)	892.775	887.501	891.569	895.154	-5.274	-1.206	2.379
B^-								
1	(0011)	415.132	412.228	414.616	416.698	-2.904	-0.516	1.566
2	(0111)	536.128	532.417	534.905	537.360	-3.711	-1.223	1.232
3	(0031)	600.664	597.636	600.372	602.723	-3.028	-0.292	2.059
4	(0211)	646.374	641.682	644.353	647.237	-4.692	-2.021	0.863
5	(0131)	717.334	713.546	716.330	719.016	-3.788	-1.004	1.682
6	(0311)	746.084	740.345	743.277	746.612	-5.739	-2.807	0.528
7	(0051)	807.129	805.179	807.943	810.377	-1.950	0.814	3.248
8	(0231)	821.162	816.538	819.439	822.519	-4.624	-1.723	1.357
9	(0411)	837.979	831.713	834.940	838.565	-6.266	-3.039	0.586
10	(0511)	899.635	893.299	896.470	900.101	-6.336	-3.165	0.466
11	(1011)	905.009	899.990	903.886	907.396	-5.019	-1.123	2.387

Tabela XX: Wartości odchylenia średniego kwadratowego RMSE oraz odchylenia maksymalnego poziomów energetycznych otrzymanych z obliczeń 4D w ramach różnych przybliżeń, od odpowiednich poziomów energetycznych otrzymanych z obliczeń 6D. W pierwszej części tabeli, α , prezentujemy wyniki dla odchylenia energii względnej $E_{M,i}$ od jej odpowiednika 6D, czyli $E_{6D,i}$. Te odchylenia są przedstawione w górnej części rysunku 41. Druga część tabeli, β , dotyczy odchylenia $\mathcal{E}_{M,i}$ od $\mathcal{E}_{6D,i}$. Indeks M wskazuje na metodę użytą w obliczeniach. Odpowiadają one odchyleniom zaprezentowanym w dolnej części rysunku 41. Definicje energii $\mathcal{E}_{M,i}$ i $E_{M,i}$ znajdują się w rozdziale VIII.E. Jednostką energii jest cm^{-1} .

przybliżenie	RMSE					maksymalne odchylenie			
	A^+	B^+	A^-	B^-	wszystkie symetrie	A^+	B^+	A^-	B^-
$\alpha: (E_{M,i} - E_{6D,i})$									
$V_{\langle r \rangle}$	2.520	2.353	4.972	4.577	3.800	-3.947	-3.750	-6.649	-6.336
V_{av}	1.151	1.116	2.017	1.882	1.597	-2.135	-2.221	-3.263	-3.165
V_{ad}	0.547	0.575	1.311	1.671	1.128	1.414	1.279	2.379	3.248
$V_{\text{av}}^{\text{TE}}$	1.199	1.165	2.101	1.952	1.662	-2.211	-2.299	-3.370	-3.271
$V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$	0.517	0.535	1.166	1.522	1.023	1.266	1.131	2.187	3.081
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{I}})$	0.346	0.325	0.710	0.942	0.633	0.802	0.687	1.319	1.994
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{II}})$	0.278	0.217	0.388	0.463	0.349	-0.536	-0.422	-0.614	1.013
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$	0.320	0.273	0.491	0.422	0.387	-0.537	-0.448	-0.911	-0.782
$\beta: (\mathcal{E}_{M,i} - \mathcal{E}_{6D,i})$									
$V_{\langle r \rangle}$	10.680	10.824	8.073	8.599	9.615	12.859	12.862	9.868	10.909
V_{av}	6.945	6.980	6.155	6.545	6.660	7.901	7.908	7.667	8.715
V_{ad}	2.387	2.481	3.364	3.716	3.035	3.585	3.450	4.550	5.419
$V_{\text{av}}^{\text{TE}}$	7.036	7.077	6.208	6.602	6.736	8.043	8.051	7.729	8.773
$V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$	2.570	2.671	3.472	3.826	3.174	3.725	3.590	4.646	5.540
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{I}})$	1.591	1.658	2.137	2.389	1.968	2.382	2.267	2.899	3.574
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{II}})$	0.989	1.033	1.203	1.377	1.158	1.462	1.362	1.670	2.144
$V_{\text{ad}}(B_{\text{ad}}^{\text{III}})$	0.513	0.542	0.502	0.604	0.540	0.769	0.776	0.983	1.008

Tabela XXI: Oscylacyjno-rotacyjne poziomy energetyczne dla dimeru HF z monomerami w oscylacyjnym stanie podstawowym $\nu_1 = \nu_2 = 0$. Energie E_{ad}^{I} , $E_{\text{ad}}^{\text{II}}$ i $E_{\text{ad}}^{\text{III}}$ zostały obliczone w przybliżeniu sztywnych rotatorów z użyciem powierzchni V_{ad} i zmodyfikowanych stałych rotacji, odpowiednio $B_{\text{ad}}^{\text{I}} = 20.5031 \text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{ad}}^{\text{II}} = 20.4605 \text{ cm}^{-1}$ i $B_{\text{ad}}^{\text{III}} = 20.4261 \text{ cm}^{-1}$, otrzymanych w sposób opisany w tekście. Energie E_{ad} zostały również otrzymane z obliczeń 4D z powierzchnią V_{ad} , ale ze standardową stałą rotacji $B_0 = 20.5598 \text{ cm}^{-1}$. Energie podane są względem energii stanów podstawowych dla każdego przypadku, które wynoszą $-1035.341 \text{ cm}^{-1}$, $-1035.932 \text{ cm}^{-1}$, $-1036.381 \text{ cm}^{-1}$ i $-1036.743 \text{ cm}^{-1}$, odpowiednio dla stałych rotacji B_0 , B_{ad}^{I} , $B_{\text{ad}}^{\text{II}}$ i $B_{\text{ad}}^{\text{III}}$. Energie $E_{6\text{D}}$ zostały otrzymane z obliczeń pełnowymiarowych, a energia stanu podstawowego wynosi w tym przypadku $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$. Zostały też przedstawione różnice wyników 4D i energii $E_{6\text{D}}$. Jednostką energii jest cm^{-1} .

n	$(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)$	$E_{6\text{D}}$	E_{ad}	E_{ad}^{I}	$E_{\text{ad}}^{\text{II}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{III}}$	$E_{\text{ad}} - E_{6\text{D}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{I}} - E_{6\text{D}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{II}} - E_{6\text{D}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{III}} - E_{6\text{D}}$
A^+										
1	(0000)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	(0100)	125.280	125.217	125.187	125.167	125.148	-0.063	-0.093	-0.113	-0.132
3	(0020)	162.395	162.280	162.189	162.121	162.066	-0.115	-0.206	-0.274	-0.329
4	(0200)	243.189	243.134	243.047	242.979	242.924	-0.055	-0.142	-0.210	-0.265
5	(0120)	268.747	268.839	268.670	268.538	268.436	0.092	-0.077	-0.209	-0.311
6	(0040)	305.427	305.250	305.116	305.017	304.936	-0.177	-0.311	-0.410	-0.491
7	(0300)	358.263	358.011	357.952	357.905	357.867	-0.252	-0.311	-0.358	-0.396
8	(0220)	383.749	383.907	383.698	383.539	383.411	0.158	-0.051	-0.210	-0.338
9	(0140)	420.005	420.466	420.156	419.921	419.727	0.461	0.151	-0.084	-0.278
10	(0060)	445.018	445.985	445.472	445.086	444.779	0.967	0.454	0.068	-0.239
11	(0400)	465.613	465.072	465.072	465.077	465.076	-0.541	-0.541	-0.536	-0.537
12	(1000)	481.847	483.261	482.649	482.178	481.801	1.414	0.802	0.331	-0.046
B^+										
1	(0010)	0.665	0.686	0.680	0.675	0.672	0.021	0.015	0.010	0.007
2	(0110)	128.264	128.248	128.212	128.189	128.167	-0.016	-0.052	-0.075	-0.097
3	(0030)	170.273	170.387	170.214	170.085	169.980	0.114	-0.059	-0.188	-0.293
4	(0210)	249.605	249.485	249.446	249.422	249.397	-0.120	-0.159	-0.183	-0.208
5	(0130)	295.518	295.760	295.542	295.367	295.233	0.242	0.024	-0.151	-0.285
6	(0050)	339.904	340.877	340.378	339.990	339.686	0.973	0.474	0.086	-0.218
7	(0310)	363.888	363.577	363.558	363.552	363.540	-0.311	-0.330	-0.336	-0.348
8	(0230)	413.784	413.904	413.698	413.525	413.398	0.120	-0.086	-0.259	-0.386
9	(0150)	463.149	464.008	463.549	463.181	462.893	0.859	0.400	0.032	-0.256
10	(0410)	469.716	469.368	469.316	469.294	469.268	-0.348	-0.400	-0.422	-0.448
11	(1010)	481.522	482.801	482.209	481.753	481.392	1.279	0.687	0.231	-0.130
A^-										
1	(0001)	412.849	414.331	413.800	413.388	413.063	1.482	0.951	0.539	0.214
2	(0101)	532.565	533.716	533.219	532.832	532.527	1.151	0.654	0.267	-0.038
3	(0021)	567.486	568.675	568.040	567.546	567.157	1.189	0.554	0.060	-0.329
4	(0201)	642.188	642.954	642.508	642.160	641.886	0.766	0.320	-0.028	-0.302
5	(0121)	679.115	680.102	679.487	679.007	678.629	0.987	0.372	-0.108	-0.486
6	(0041)	712.378	714.692	713.665	712.877	712.251	2.314	1.287	0.499	-0.127
7	(0301)	740.519	740.880	740.497	740.196	739.961	0.361	-0.022	-0.323	-0.558
8	(0221)	780.879	781.474	780.928	780.500	780.165	0.595	0.049	-0.379	-0.714
9	(0141)	824.823	826.351	825.655	825.017	824.467	1.528	0.832	0.194	-0.356
10	(0401)	827.115	827.600	826.979	826.602	826.345	0.485	-0.136	-0.513	-0.770
11	(0321)	871.004	871.257	870.771	870.390	870.093	0.253	-0.233	-0.614	-0.911
12	(1001)	892.775	895.154	894.094	893.278	892.625	2.379	1.319	0.503	-0.150
B^-										
1	(0011)	415.132	416.698	416.143	415.712	415.371	1.566	1.011	0.580	0.239
2	(0111)	536.128	537.360	536.840	536.436	536.117	1.232	0.712	0.308	-0.011
3	(0031)	600.664	602.723	601.834	601.146	600.602	2.059	1.170	0.482	-0.062
4	(0211)	646.374	647.237	646.759	646.386	646.093	0.863	0.385	0.012	-0.281
5	(0131)	717.334	719.016	718.190	717.548	717.041	1.682	0.856	0.214	-0.293
6	(0311)	746.084	746.612	746.160	745.805	745.529	0.528	0.076	-0.279	-0.555
7	(0051)	807.129	810.377	809.123	808.142	807.363	3.248	1.994	1.013	0.234
8	(0231)	821.162	822.519	821.764	821.185	820.728	1.357	0.602	0.023	-0.434
9	(0411)	837.979	838.565	837.990	837.542	837.197	0.586	0.011	-0.437	-0.782
10	(0511)	899.635	900.101	899.618	899.230	898.917	0.466	-0.017	-0.405	-0.718
11	(1011)	905.009	907.396	906.292	905.449	904.783	2.387	1.283	0.440	-0.226

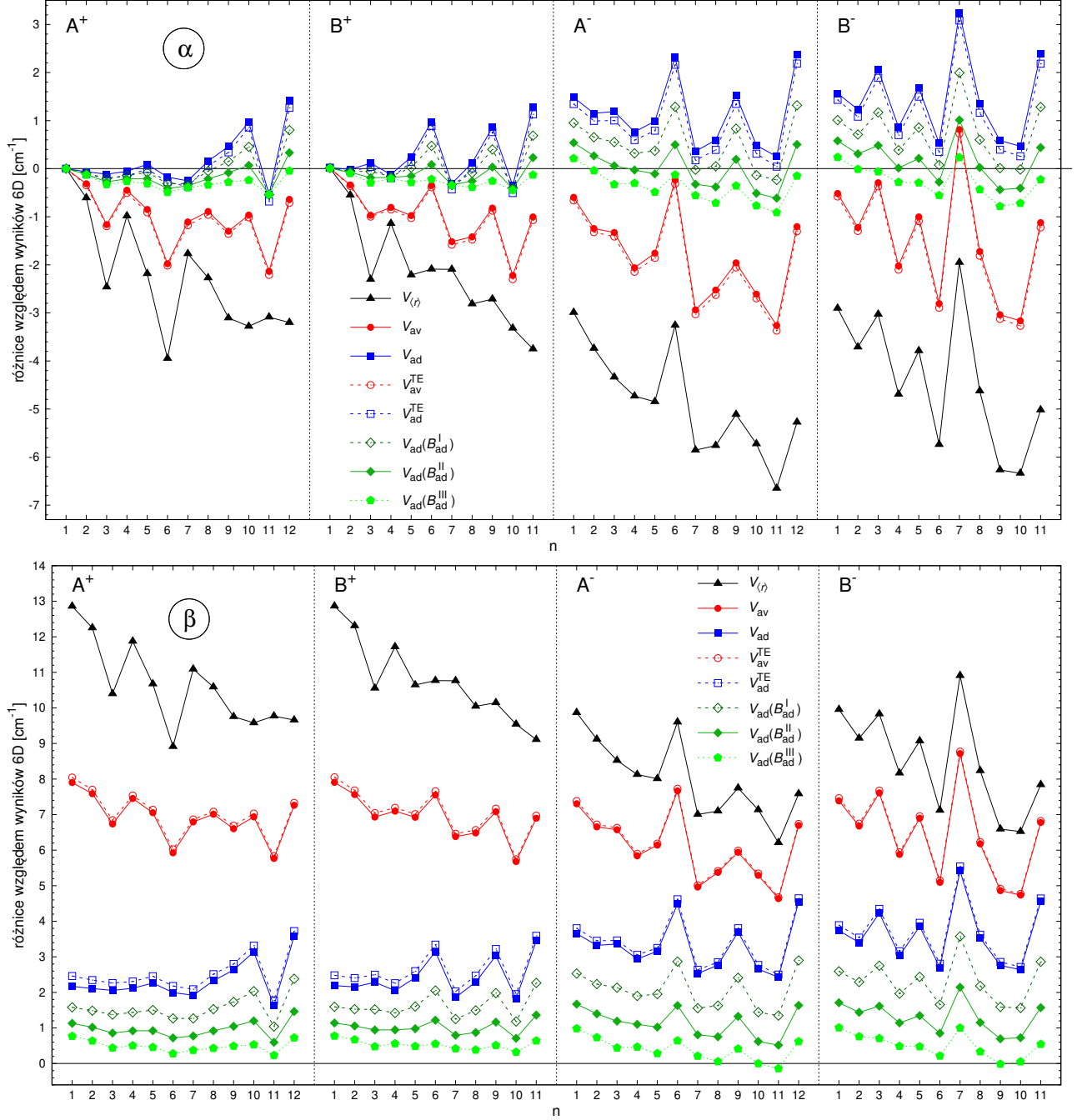
Tabela XXII: Porównanie wartości energii teoretycznych $E_{\text{av}}^{\text{TE}}$ i $E_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ otrzymanych w ramach metody TE z ich odpowiednikami obliczonymi bez tego przybliżenia, odpowiednio E_{av} i E_{ad} . Energie $E_{6\text{D}}$ otrzymano z obliczeń pełnowymiarowych w pracy [62]. Energie są podane są względem energii stanów podstawowych, $(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6) = (0000)$, dla każdego przypadku, które wynoszą $-1037.512 \text{ cm}^{-1}$, $-1029.611 \text{ cm}^{-1}$, $-1029.469 \text{ cm}^{-1}$, $-1035.341 \text{ cm}^{-1}$ i $-1035.053 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio dla $V_{6\text{D}}$, V_{av} , $V_{\text{av}}^{\text{TE}}$, V_{ad} i $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$. Aby ułatwić porównanie, podano też wybrane różnice energii. Obliczenia zostały wykonane dla cząsteczek HF w ich podstawowych stanach oscylacyjnych, $\nu_1 = \nu_2 = 0$. Jednostką energii jest cm^{-1} .

n	$(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)$	$E_{6\text{D}}$	E_{av}	$E_{\text{av}}^{\text{TE}}$	$E_{\text{av}}^{\text{TE}} - E_{\text{av}}$	E_{ad}	$E_{\text{ad}}^{\text{TE}}$	$E_{\text{ad}}^{\text{TE}} - E_{\text{ad}}$
A^+								
1	(0000)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	(0100)	125.280	124.965	124.937	-0.028	125.217	125.168	-0.049
3	(0020)	162.395	161.231	161.198	-0.033	162.280	162.200	-0.080
4	(0200)	243.189	242.741	242.683	-0.058	243.134	243.036	-0.098
5	(0120)	268.747	267.898	267.840	-0.058	268.839	268.741	-0.098
6	(0040)	305.427	303.450	303.411	-0.039	305.250	305.147	-0.103
7	(0300)	358.263	357.155	357.085	-0.070	358.011	357.894	-0.117
8	(0220)	383.749	382.859	382.789	-0.070	383.907	383.802	-0.105
9	(0140)	420.005	418.706	418.650	-0.056	420.466	420.345	-0.121
10	(0060)	445.018	444.053	444.004	-0.049	445.985	445.873	-0.112
11	(0400)	465.613	463.478	463.402	-0.076	465.072	464.930	-0.142
12	(1000)	481.847	481.209	481.134	-0.075	483.261	483.113	-0.148
B^+								
1	(0010)	0.665	0.672	0.673	0.001	0.686	0.687	0.001
2	(0110)	128.264	127.926	127.903	-0.023	128.248	128.208	-0.040
3	(0030)	170.273	169.303	169.275	-0.028	170.387	170.311	-0.076
4	(0210)	249.605	248.800	248.755	-0.045	249.485	249.405	-0.080
5	(0130)	295.518	294.542	294.491	-0.051	295.760	295.658	-0.102
6	(0050)	339.904	339.555	339.517	-0.038	340.877	340.789	-0.088
7	(0310)	363.888	362.370	362.307	-0.063	363.577	363.456	-0.121
8	(0230)	413.784	412.367	412.308	-0.059	413.904	413.795	-0.109
9	(0150)	463.149	462.329	462.274	-0.055	464.008	463.910	-0.098
10	(0410)	469.716	467.495	467.417	-0.078	469.368	469.209	-0.159
11	(1010)	481.522	480.518	480.451	-0.067	482.801	482.653	-0.148
A^-								
1	(0001)	412.849	412.252	412.187	-0.065	414.331	414.194	-0.137
2	(0101)	532.565	531.320	531.244	-0.076	533.716	533.559	-0.157
3	(0021)	567.486	566.159	566.073	-0.086	568.675	568.488	-0.187
4	(0201)	642.188	640.128	640.043	-0.085	642.954	642.783	-0.171
5	(0121)	679.115	677.356	677.258	-0.098	680.102	679.905	-0.197
6	(0041)	712.378	712.144	712.064	-0.080	714.692	714.539	-0.153
7	(0301)	740.519	737.581	737.490	-0.091	740.880	740.695	-0.185
8	(0221)	780.879	778.354	778.250	-0.104	781.474	781.269	-0.205
9	(0141)	824.823	822.863	822.767	-0.096	826.351	826.169	-0.182
10	(0401)	827.115	824.505	824.417	-0.088	827.600	827.427	-0.173
11	(0321)	871.004	867.741	867.634	-0.107	871.257	871.046	-0.211
12	(1001)	892.775	891.569	891.471	-0.098	895.154	894.962	-0.192
B^-								
1	(0011)	415.132	414.616	414.552	-0.064	416.698	416.563	-0.135
2	(0111)	536.128	534.905	534.832	-0.073	537.360	537.209	-0.151
3	(0031)	600.664	600.372	600.295	-0.077	602.723	602.555	-0.168
4	(0211)	646.374	644.353	644.272	-0.081	647.237	647.073	-0.164
5	(0131)	717.334	716.330	716.243	-0.087	719.016	718.833	-0.183
6	(0311)	746.084	743.277	743.190	-0.087	746.612	746.433	-0.179
7	(0051)	807.129	807.943	807.859	-0.084	810.377	810.210	-0.167
8	(0231)	821.162	819.439	819.349	-0.090	822.519	822.326	-0.193
9	(0411)	837.979	834.940	834.851	-0.089	838.565	838.375	-0.190
10	(0511)	899.635	896.470	896.364	-0.106	900.101	899.892	-0.209
11	(1011)	905.009	903.886	903.787	-0.099	907.396	907.193	-0.203

Tabela XXIII: Rozszczepienia tunelowe oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych otrzymane dla różnych przybliżeń 4D i ich porównanie do wartości odniesienia otrzymanych z obliczeń 6D w pracy [62]. Rozszczepienia dla metody M zdefiniowane są następująco: $\Delta(\nu_0) = E_{M,(0010)} - E_{M,(0000)}$, $\Delta(\nu_3) = E_{M,(1010)} - E_{M,(1000)}$, $\Delta(\nu_4) = E_{M,(0110)} - E_{M,(0100)}$, $\Delta(2\nu_5) = E_{M,(0030)} - E_{M,(0020)}$ i $\Delta(\nu_6) = E_{M,(0011)} - E_{M,(0001)}$, gdzie $E_{M,(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)}$ to energia stanu $(\nu_3\nu_4\nu_5\nu_6)$ obliczona metodą M . Energie wyrażone są w cm^{-1} .

przybliżenie	$\Delta(\nu_0)$	$\Delta(\nu_3)$	$\Delta(\nu_4)$	$\Delta(2\nu_5)$	$\Delta(\nu_6)$
V_{6D}	0.665	-0.325	2.983	7.878	2.284
$V_{\langle r \rangle}$	0.668	-0.875	3.041	8.035	2.370
V_{av}	0.672	-0.691	2.961	8.072	2.364
V_{ad}	0.686	-0.460	3.031	8.107	2.367
V_{av}^{TE}	0.673	-0.683	2.966	8.077	2.365
V_{ad}^{TE}	0.687	-0.460	3.040	8.111	2.369
$V_{ad}(B_{ad}^I)$	0.680	-0.440	3.025	8.025	2.343
$V_{ad}(B_{ad}^{II})$	0.675	-0.425	3.022	7.964	2.324
$V_{ad}(B_{ad}^{III})$	0.672	-0.409	3.019	7.914	2.308

Rysunek 41: Porównanie oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych dla dimeru HF, otrzymanych w ramach różnych przybliżeń 4D, z wartościami odniesienia otrzymanymi z obliczeń 6D [62]. W panelu α przedstawione są różnice wartości względnych energii ($E_{M,i} - E_{6D,i}$), a w panelu β zaprezentowane są wartości różnicy ($\mathcal{E}_{M,i} - \mathcal{E}_{6D}$), gdzie definicje energii $\mathcal{E}_{M,i}$ i energii względnej $E_{M,i}$ znajdują się w rozdziale VIII.E. Zostały użyte następujące symbole: *pełne trójkąty* dla energii otrzymanych z $V_{(r)}$, *kółka* dla V_{av} , *pełne kwadraty* dla V_{ad} , *okręgi* dla V_{av}^{TE} , *puste kwadraty* dla V_{ad}^{TE} , *puste romby* dla $V_{ad}(B_{ad}^I)$, *pełne romby* dla $V_{ad}(B_{ad}^{II})$ i *pełne pięciokąty* dla $V_{ad}(B_{ad}^{III})$. Liczby n numerują kolejne poziomy energetyczne w ramach każdego bloku symetrii i odpowiadają kolejnym pozycjom w tabelach XIX–XXI. Linie łączące punkty są podane aby ułatwić analizę rysunku.



IX. Podsumowanie

W mojej pracy doktorskiej zająłem się kilkoma zagadnieniami, które mają wpływ na dokładność otrzymywanych widm oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksów van der Waalsa, a także na wykorzystaniu tych widm do interpretacji wyników eksperymentalnych.

Wcześniejsze badania pokazały, że dla ważnego z punktu widzenia astrofizyki i często rozważanego kompleksu H_2 -CO, kluczowe znaczenie w interpretacji widm mają, poza stanami związanymi, również nisko leżące rezonanse. Stosując metodę rozproszeniową, wspartą przez metodę stabilizacji, znalazłem i scharakteryzowałem wiele rezonansów, które mogą mieć wpływ na widma, dla pięciu izotopologów i odmian spinowych kompleksu: *para* H_2 -CO, HD-CO, *orto* D_2 -CO, *orto* H_2 -CO i *para* D_2 -CO. Informacje uzyskane dla *orto* H_2 -CO i *orto* D_2 -CO zostały wykorzystane na dalszych etapach moich badań, natomiast dla pozostałych układów stworzyliśmy bazę informacji, która może być wykorzystana w przyszłości. Tak szczegółowe badania niskoenergetycznych rezonansów dla H_2 -CO, które mogą mieć znaczenie dla widm wykonane zostały po raz pierwszy.

Dużym wyzwaniem, z którym zmierzyłem się w mojej pracy, było wyznaczenie poziomów oscylacyjno-rotacyjnych dla kompleksu *orto* H_2 -CO z widma, które zostało zmierzone w 1998 roku [14], ale do tej pory nie zostało w pełni zinterpretowane. W oparciu o poziomy energetyczne stanów związanych, otrzymane z obliczeń pełnowymiarowych (6D) przeprowadzonych przez współpracowników, oraz o poziomy energetyczne stanów kwazizwiązanych (rezonansów) otrzymanych w tej pracy, wygenerowałem widmo teoretyczne, które posłużyło identyfikacji przejść w widmie doświadczalnym. Ogromnie pomocne w tym procesie były obliczone intensywności teoretyczne, które okazały się kluczowe na etapie wyznaczania energii pojedynczych przejść z linii powstałych z nakładania się kilku pików indywidualnych. Po weryfikacji i poprawieniu niektórych przypisań linii eksperymentalnych, przystąpiłem do wyznaczania z nich eksperymentalnych poziomów energetycznych. W tym celu wykorzystałem algorytm, wsparty oryginalnym programem komputerowym, który pozwolił znaleźć poziomy z już istniejących przypisań, ale także w sposób systematyczny identyfikować nowe przejścia w widmie eksperymentalnym prowadzące do wyznaczania kolejnych poziomów. W efekcie znalazłem wartości 84% możliwych poziomów energetycznych oraz sprawdziłem, że pozostałych nie da się wyznaczyć z rozważanych widm [23]. W tej części badań udało mi się rozwiązać problem pełnej interpretacji wyników doświadczalnych, kreatywnie wykorzystując dokładne dane teoretyczne. Otrzymane wyniki teoretyczne mogą być też przydatne do takiego planowania przyszłych eksperymentów, aby można było z nich wyznaczyć brakujące

poziomy eksperymentalne.

Procedury opracowane podczas zmagañ z widmami dla *ortho*H₂–CO wykorzystałem do uzupełniającej analizy kompleksu *ortho*D₂–CO, którego widmo eksperymentalne oraz wyznaczone z niego poziomy energetyczne opublikowano w pracy [18]. Energie stanów związanych otrzymane w pracy [28] i rezonansów obliczonych w niniejszej pracy, a także wygenerowane widmo teoretyczne, pozwoliły sprawdzić poprawność wcześniejszych przypisań oraz energii wyznaczonych w [18]. Okazało się, że tamte wyniki są poprawne poza drobnymi wyjątkami. Z zestawienia poziomów teoretycznych i poziomów doświadczalnych dowiedziałem się, ilu energii poziomów doświadczalnych brakuje. Po zastosowaniu procedur opracowanych wcześniej dla *ortho*H₂–CO, udało mi się wyznaczyć wszystkie brakujące energie stanów związanych oraz dużą część poziomów odpowiadających rezonansom.

Obliczenia dynamiczne dla kompleksu H₂–CO, które wykonałem i użyłem do rozwiązywania powyższych problemów, wykorzystywały metodę sztywnych rotatorów redukującą wymiar problemu dynamicznego (4D), i powierzchnię energii oddziaływania V_{av}^{TE} , otrzymaną przez uśrednienie powierzchni pełnowymiarowej, dodatkowo rozwiniętej w szereg Taylora. Wiemy, że dla rozważanego kompleksu podejście to daje wyniki bardzo zbliżone do pełnowymiarowych [19, 28]. Aby sprawdzić, czy taka zgodność występuje też dla innych układów, przeprowadziłem analogiczne obliczenia stanów związanych dla kompleksu HF–HF, który znacząco różni się od H₂–CO, gdyż energia oddziaływania jest o rząd wielkości większa i bardzo anizotropowa. Okazało się, że użycie V_{av}^{TE} albo powierzchni uśrednionej bez przybliżenia Taylora V_{av} , prowadzi co prawda do wyników lepszych niż powierzchnie otrzymane przez proste zamrożenie geometrii podukładów w powierzchni pełnowymiarowej, ale obliczone poziomy energetyczne różnią się znacznie bardziej od energii odniesienia otrzymanych z obliczeń pełnowymiarowych, niż ma to miejsce dla H₂–CO. W związku z tym zaproponowaliśmy bardziej zaawansowaną metodę, w której w procesie uśredniania powierzchni energii oddziaływania uwzględniamy fakt, że cząsteczki drgają w polu oddziaływania z partnerem. Otrzymaną w ten sposób powierzchnię V_{ad} nazywamy adiabatyczną. Okazało się, że takie podejście znacząco poprawia zgodność obliczanych poziomów energetycznych z pełnowymiarowym wzorcem. W przypadku podejścia adiabatycznego powstaje problem wyboru stałej rotacji, którą używamy w obliczeniach sztywnych rotatorów. Zaproponowałem inny niż standardowy wybory wartości tej stałej i pokazałem, że można w ten sposób znacząco poprawić dokładności obliczanych energii. Następnie, traktując V_{ad} jako punkt wyjścia, zastosowałem przybliżenie Taylora, w wyniku którego powstała powierzchnia V_{ad}^{TE} . Testy pokazały,

że obliczenia dynamiczne 4D z $V_{\text{ad}}^{\text{TE}}$ dawały wyniki tylko nieznacznie różniące się od energii odniesienia, czyli otrzymanych dla powierzchni V_{ad} . Ten fakt jest bardzo ważny z punktu widzenia praktycznego, bo taką powierzchnię można skonstruować na wysokim poziomie obliczeń *ab initio* bezpośrednio, bez konieczności budowy pełnowymiarowej powierzchni energii oddziaływania, co bardzo redukuje całkowity koszt ostatecznej powierzchni.

Moje badania pokazały, że teoretyczny opis kompleksów słabo oddziałujących cząsteczek, jeśli jest przeprowadzony z odpowiednią dokładnością i dbałością o szczegóły, może być skutecznie wykorzystany do dogłębnej analizy wyników doświadczeń spektroskopowych. Rozważałem istotną kwestię uwzględniania w widmie stanów kwazizwiązanych wyznaczonych z precyzyjnych obliczeń rozproszeniowych. Zaproponowałem też nową metodę uwzględniania wpływu nieszytywności cząsteczek na energię oddziaływania międzymolekularnego przy konstruowaniu efektywnych powierzchni o zredukowanym wymiarze. Otwiera ona perspektywę tworzenia powierzchni, które, w połączeniu z metodą sztywnych rotatorów, będą prowadziły do widm o bardzo wysokiej dokładności.

Spis literatury

- [1] 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.
- [2] K. Müller-Dethlefs and P. Hobza. Noncovalent interactions: A challenge and theory. *Chem. Rev.*, 100:143–167, 2000.
- [3] K. Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. *WIREs Comput Mol Sci*, 2:254–272, 2012.
- [4] R. Nikhar and K. Szalewicz. Reliable crystal structure predictions from first principles. *Nature Comm.*, 13:3095, 2022.
- [5] G. Garberoglio, C. Gaiser, R. M. Gavioso, A. H. Harvey, R. Hellmann, B. Jeziorski, K. Meier, M. R. Moldover, L. Pitre, K. Szalewicz, and R. Underwood. *Ab Initio* calculation of fluid properties for precision metrology. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 52:031502, 2023.
- [6] G. Garberoglio, A. H. Harvey, J. Lang, M. Przybytek, M. Lesiuk, and B. Jeziorski. Path-integral calculation of the third dielectric virial coefficient of helium based on *ab initio* three-body polarizability and dipole surfaces of water and its isotopologues from *ab initio* potentials. *J. Chem. Phys.*, 161:144111, 2024.
- [7] 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.
- [8] E. Roueff and F. Lique. Molecular excitation in the interstellar medium: Recent advances in collisional, radiative, and chemical processes. *Chem. Rev.*, 113:8906–8938, 2013.
- [9] X.-G. Wang and T. Carrington, Jr. Computing excited OH stretch states of water dimer in 12D using contracted intermolecular and intramolecular basis functions. *J. Chem. Phys.*, 188:084107, 2023.
- [10] 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.
- [11] E. J. Salumbides, C. J. Koelemeij, J. Komasa, K. Pachucki, K. S. E. Eikema, and W. Ubachs. Bounds on fifth forces from precision measurements on molecules. *Phys. Rev. D*, 87:112008, 2013.

- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] A. R. W. McKellar. High-resolution infrared spectrum and energy levels of the weakly bound complex, CO-*para*H₂. *J. Chem. Phys.*, 108(5):1811–1820, 1998.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] A. Omont. Molecules in galaxies. *Rep. Prog. Phys.*, 70(7):1099–1176, 2007.
- [18] 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.
- [19] M. Stachowiak, E. Grabowska, X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., K. Szalewicz, and P. Jankowski. Importance of monomer-flexibility effects for spectra of van der Waals clusters, 2025. wysłana.
- [20] J. M. Brown and A. Carrington. *Rotational spectroscopy of diatomic molecules*. Cambridge university press, 2003.
- [21] R. N. Zare. *Angular momentum*. Wiley-Interscience Publication, 1988.
- [22] K. Pachucki and J. Komasa. Ortho-*para* transition in molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, 77:030501, 2008.
- [23] 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.
- [24] R. Sultanov, D. Guster, and S. K. Adhikari. A comparative study of the low energy HD+o-*p*-H₂ rotational excitation/de-excitation collisions and elastic scattering. *AIP Advances*, 2(1), 2012.
- [25] N. Balakrishnan, J. F. E. Croft, B. H. Yang, R. C. Forrey, and P. C. Stancil. Rotational quenching of HD in collisions with H₂: Resolving discrepancies for low-lying rotational transitions collisions. *Astrophys. J.*, 866(2):95, 2018.

- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] E. Grabowska. Precyzyjne obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych dla różnych izotopologów kompleksu $\text{H}_2\text{--CO}$, praca doktorska, Toruń 2024.
- [29] S. Bubin and L. Adamowicz. Variational calculations of excited states with zero total angular momentum (vibrational spectrum) of H_2 without use of the Born–Oppenheimer approximation. *J. Chem. Phys.*, 118(7):3079–3082, 2003.
- [30] 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.
- [31] P. Huxley and J. N. Murrell. Ground-state diatomic potentials. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 79:323–328, 1983.
- [32] C. Naulin and M. Costes. Experimental search for scattering resonances in near cold molecular collisions. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 33:427–446, 2014.
- [33] S. Chefdeville, T. Stoecklin, C. Naulin, P. Jankowski, K. Szalewicz, A. Faure, M. Costes, and A. Bergeat. Experimental and theoretical analysis of low-energy $\text{CO} + \text{H}_2$ inelastic collisions. *Astrophys. J. Lett.*, 799:1–4, 2015.
- [34] M. Costes and C. Naulin. Observation of quantum dynamical resonances in near cold inelastic collisions of astrophysical molecules. *Chem. Sci.*, 7:2462–2469, 2016.
- [35] C. Castro, K. Doan, M. Klamka, R. C. Forrey, B. Yang, P. C. Stancil, and N. Balakrishnan. Inelastic cross sections and rate coefficients for collisions between CO and H_2 . *Mol. Astrophys.*, 6:47–58, 2017.
- [36] P. G. Jambrina, J. F. E. Croft, N. Balakrishnan, and F. J. Aoiz. Stereodynamic control of cold rotationally inelastic $\text{CO} + \text{HD}$ collisions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23:19364–19374, 2021.
- [37] J. Schaefer and A. R. W. McKellar. Faint features of the rotational S_0 (0) and S_1 (1) transitions of H_2 . *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 15:51–65, 1990.
- [38] A. R. W. McKellar and J. Schaefer. Far-infrared spectra of hydrogen dimers: Comparisons of experiment and theory of $(\text{H}_2)_2$ and $(\text{D}_2)_2$ at 20 K. *J. Chem. Phys.*, 95(5):3081–3091, 1991.
- [39] J. Schaefer. Empirical corrections of the rigid rotor interaction potential of $\text{H}_2\text{--H}_2$ in the

- attractive region: Dimer features in the fir absorption spectra. *Astron. Astrophys.*, 284:1015–1025, 1994.
- [40] I. Simkó, T. Szidarovszky, and A. G. Császár. Toward automated variational computation of rovibrational resonances, including a case study of the H₂ dimer. *J. Chem. Theory Comput.*, 15:4156–4169, 2019.
 - [41] S. Green. Rotational excitation in H₂-H₂ collisions: Close-coupling calculations. *J. Chem. Phys.*, 62:2271–2277, 1975.
 - [42] J. M. Hutson. Intermolecular forces from the spectroscopy of van der waals molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:123–154, 1990.
 - [43] J. M. Hutson. Dynamics of the van der Waals complexes: beyond atom-diatom systems. *Comput. Phys. Commun.*, 84:1–18, 1994.
 - [44] J. M. Hutson. An introduction to the dynamics of van der Waals molecules. *Adv. Mol. Vib. Collision Dyn.*, 1A:1–45, 1991.
 - [45] R. V. Krems. *Molecules in Electromagnetic Fields: From Ultracold Physics to Controlled Chemistry*. Wiley, 2018.
 - [46] J. M. Hutson and C. R. Le Sueur, 2020. MOLSCAT, BOUND, and FIELD, version 2020.0, <https://github.com/molscat/molscat> (2020).
 - [47] C. J. Ashton, M. S. Child, and J. M. Hutson. Rotational predissociation of the ArHCl van der Waals complex: Close-coupled scattering calculations. *J. Chem. Phys.*, 78(6):4025–4039, 1983.
 - [48] M. D. Frye and J. M. Hutson. Characterizing quasibound states and scattering resonances. *Phys. Rev. Res.*, 2:013291, 2020.
 - [49] A. G. Császár, I. Simkó, T. Szidarovszky, G. C. Groenenboom, T. Karman, and A. van der Avoird. Rotational–vibrational resonance states. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:15081–15104, 2020.
 - [50] 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.
 - [51] P. R. Bunker and P. Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, Ottawa, 1998.
 - [52] F. Merkt and M. Quack. *Handbook of high-resolution spectroscopy. Vol. 1*, chapter *Molecular Quantum Mechanics and Molecular Spectra, Molecular Symmetry, and Interaction of Matter with Radiation*, pages 1–55. Wiley & Sons, 2011.
 - [53] T. Furtenbacher, A. G. Császár, and J. Tennyson. MARVEL: measured active rotatio-

- nal–vibrational energy levels. *J. Mol. Spectr.*, 245:115–125, 2007.
- [54] O. Akin-Ojo, R. Bukowski, and K. Szalewicz. *Ab initio* study of He-HCCCN interaction. *J. Chem. Phys.*, 119(16):8379–8396, 2003.
- [55] J. K. G. Watson. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. *J. Chem. Phys.*, 46(5):1935–1949, 1967.
- [56] T. I. Velichko, S. N. Mikhailenko, and S. A. Tashkun. Global multi-isotopologue fit of measured rotation and vibration–rotation line positions of CO in $X^1\Sigma^+$ state and new set of mass-independent Dunham coefficients. *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, 113:1643–1655, 2012.
- [57] C. E. Chuaqui, 1994. Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Canada, 1994.
- [58] C. E. Chuaqui, R. J. Le Roy, and A. R. W. McKellar. Infrared spectrum and potential energy surface of He–CO. *J. Chem. Phys.*, 101(1):39–61, 1994.
- [59] 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.
- [60] A. R. W. McKellar. Widmo nieopublikowane, otrzymane dzięki uprzejmości autora.
- [61] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [62] J. Huang, D. Yang, Y. Zhou, and D. Xie. A new full-dimensional *ab initio* intermolecular potential energy surface and vibrational states for (HF)₂ and (DF)₂. *J. Chem. Phys.*, 150:154302, 2019.
- [63] X.-G. Wang and T. Carrington, Jr. Using monomer vibrational wavefunctions to compute numerically exact (12D) rovibrational levels of water dimer. *J. Chem. Phys.*, 148:074108, 2018.
- [64] W. Kołos. *Chemia kwantowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [65] J. Tennyson, S. Miller, and C. R. Le Sueur. TRIATOM: programs for the calculation of rovibrational spectra of triatomic molecules. *Comput. Phys. Commun.*, 75:339–364, 1993.
- [66] G. Garberoglio, P. Jankowski, K. Szalewicz, and A. H. Harvey. Path-integral calculation of the second virial coefficient including intramolecular flexibility effects. *J. Chem. Phys.*, 141(4):044119–1,15, 2014.
- [67] P. Jankowski and K. Szalewicz. Effects of monomer flexibility on spectra of N₂–HF. *Chem. Phys. Lett.*, 459:60–64, 2008.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] P. R. Bunker, T. Carrington Jr., P. C. Gomez, M. D. Marshall, M. Kofranek, H. Lischka, and A. Karpfen. An *ab initio* semirigid bender calculation of the rotation and *trans*-tunneling spectra of (HF)₂ and (DF)₂. *J. Chem. Phys.*, 91(9):5154–5159, 1989.
- [71] M. Quack and M. A. Suhm. Observation and assignment of the hydrogen bond exchange disrotatory in-plane bending vibration ν_5 in (HF)₂. *Chem. Phys. Lett.*, 171:517, 1990.
- [72] M. Quack and M. A. Suhm. Potential energy surfaces, quasideiabatic channels, rovibrational spectra, and intramolecular dynamics of (HF)₂ and its isotopomers from quantum monte carlo calculations. *J. Chem. Phys.*, 95:28–59, 1991.
- [73] M. D. Marshall, P. Jensen, and P. R. Bunker. An ab initio close-coupling calculation of the lower vibrational energies of the HF dimer. *Chem. Phys. Lett.*, 176(3,4):255–260, 1991.
- [74] M. A. Suhm, J. T. Farrell, A. McIlroy, and D. J. Nesbitt. High resolution 1.3 μm overtone spectroscopy of hf dimer in a slit jet: $k_a = 0 \leftarrow 0$ and $k_a = 1 \leftarrow 0$ subbands of $\nu_{\text{acc}} = 2 \leftarrow 0$. *J. Chem. Phys.*, 97:5341, 1992.
- [75] E. J. Bohac and R. E. Miller. The trans-bending and F–F stretching vibrations of HF dimer in $\nu_{\text{HF}} = 1$: The influence of intermolecular vibrational excitation on the predissociation dynamics. *J. Chem. Phys.*, 99:1537, 1993.
- [76] K. A. Peterson and T. H. Dunning, Jr. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. VII. Binding energy and structure of the HF dimer. *J. Chem Phys.*, 102:2032–2041, 1995.
- [77] D. H. Zhang, Q. Wu, J. Z. H. Zhang, M. von Dirke, and Z. Bačič. Exact full-dimensional bound state calculations for (HF)₂, (DF)₂ and HFDF. *J. Chem Phys.*, 102(6):2315–2325, 1995.
- [78] D. T. Anderson, S. Davis, and D. J. Nesbitt. Probing hydrogen bond potentials via combination band spectroscopy: A near infrared study of the geared bend/van der waals stretch intermolecular modes in (HF)₂. *J. Chem. Phys.*, 104:6225, 1996.
- [79] D. T. Anderson, S. Davis, and D. J. Nesbitt. Hydrogen bond spectroscopy in the near infrared: Out-of-plane torsion and antigear bend combination bands in (HF)₂. *J. Chem. Phys.*, 105:4488, 1996.
- [80] W. Klopper, M. Quack, and M. A. Suhm. A new ab initio based six-dimensional semi-empirical

- pair potential for HF. *Chem. Phys. Lett.*, 261:35–44, 1996.
- [81] 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.
- [82] H. Jiang, A. Sarsa, G. Murdachaew, K. Szalewicz, and Z. Bačič. (HCl)₂ and (HF)₂ in small helium clusters: Quantum solvation of hydrogen-bonded dimers. *J. Chem. Phys.*, 123:2243131–13, 2005.
- [83] J. Řezáč and P. Hobza. Ab initio quantum mechanical description of noncovalent interactions at its limits: Approaching the experimental dissociation energy of the HF dimer. *J. Chem. Theory Comput.*, 10:3066–3073, 2014.
- [84] J. C. Howard, J. L. Gray, A. J. Hardwick, L. T. Nguyen, and G. S. Tschumper. Getting down to the fundamentals of hydrogen bonding: Anharmonic vibrational frequencies of (HF)₂ and (H₂O)₂ from ab initio electronic structure computations correlated computations and focal points analyses. *J. Chem. Theory Comput.*, 10:5426–5435, 2014.
- [85] D. Yang, J. Huang, X. Hu, H. Guo, and D. Xie. Breakdown of energy transfer gap laws revealed by full-dimensional quantum scattering between hf molecules. *Nature Comm.*, 10:4658, 2019.
- [86] O. L. Polyansky, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, S. P. Belov, M. Y. Tretyakov, V. Y. Makhnev, and N. F. Zobov. Variational analysis of HF dimer tunneling rotational spectra using an *ab initio* potential energy surface. *J. Mol. Spectr.*, 379(379):111481, 2021.
- [87] R. I. Ovsyannikov, V. Y. Makhnev, N. F. Zobov, J. Koput, J. Tennyson, and O. L. Polyansky. Highly accurate HF dimer *ab initio* potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 156:164305, 2022.
- [88] A. S. Pine and W. J. Lafferty. Rotational structure and vibrational predissociation in the HF stretching bands of the HF dimer. *J. Chem. Phys.*, 78:2154, 1983.
- [89] A. S. Pine, W. J. Lafferty, and B. J. Howard. Vibrational predissociation, tunneling, and rotational saturation in the HF and DF dimers. *J. Chem. Phys.*, 81:2939, 1984.
- [90] A. S. Pine and B. J. Howard. Hydrogen bond energies of the HF and HCl dimers from absolute infrared intensities. *J. Chem. Phys.*, 84:590, 1986.
- [91] K. von Puttkamer and M. Quack. High resolution interferometric ftir spectroscopy of (HF)₂: analysis of a low frequency fundamental near 400 cm⁻¹. *Mol. Phys.*, 62:1047, 1987.
- [92] A. van der Avoird. komunikacja prywatna.
- [93] J. C. Light and T. Carrington, Jr. Discrete variable representations and their utilization. *Adv. Chem. Phys.*, 114:263–310, 2000.

- [94] G. Groenenboom and D. Colbert. Combining the discrete variable representation with the S-matrix Kohn method for quantum reactive scattering. *J. Chem. Phys.*, 99(12):9681–9696, 1993.
- [95] E. R. Davidson. The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices. *J. Comput. Phys.*, 17:87–94, 1975.