

01

Эмпирические критерии качества аппроксимации электронного терма двухатомной молекулы формулой Морза

© Г.С. Денисов

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: g.denisov@spbu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

В окончательной редакции 21.04.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Представлен краткий обзор последних результатов применения аппроксимации потенциала двухатомной молекулы модельной функцией Морза в прикладной спектроскопии. Проведено сравнение функций электронных термов двухатомных молекул BeH , F_2 , H_2 , HCl и Be_2 с их двумя альтернативными аппроксимациями функцией Морза. В качестве критерия использованы разности исходного (аппроксимированного) терма и его морз-моделей, что в сочетании с зависимостью ангармоничности исходных термов от колебательного квантового числа $\omega_e x_e(v)$ позволило сформулировать некоторые обобщения относительно деформации вида исходного терма при аппроксимациях. Моделирование всегда ведёт к увеличению энергии связи в пределах 7–50% и к увеличению числа колебательных уровней. В благоприятных случаях форма контура воспроизводится с отклонением не более $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ в нижней части потенциальной ямы.

Ключевые слова: формула Морза, двухатомная молекула, ангармоничность, электронные термы, колебательная структура.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53289.3590-22

1. Введение

Модельный потенциал Морза [1], несмотря на весьма грубое приближение, широко используется в молекулярной спектроскопии и в других областях оптики и химической физики. По данным химической реферативной службы (Chemical Abstracts Service) на запрос „Формула Морза“ выдаётся более 6000 ссылок. Как пример, приведём случайные выборки работ последнего времени в области спектроскопии [2–13], влияния внешнего поля, лазерной диссоциации молекул [14–24], термодинамики, кинетики [25–34], физики твёрдого тела и жидкости [35–44], межмолекулярных взаимодействий [45–56], свойств потенциала Морза [57–65] и т.д. [66–81]. В публикациях авторы высоко оценивают полезность этого потенциала [2,4,10,50,62,63,64,66], важность часто подчёркивается его упоминанием в заголовках статей. В университетском преподавании молекулярной спектроскопии и физической химии потенциалу Морза уделяется значительное внимание, в том числе в лабораторном практикуме, а в специализированных журналах регулярно публикуются материалы дидактического характера [82–89]. При этом в руководствах вопрос излагается по сложившемуся стандарту — например, его изложение на этапе начального анализа [90,91] не сильно отличается от монографий и учебников последнего времени [92]. В частности, до сих пор не проводился анализ искажений, вносимых аппроксимацией в форму потенциальной кривой и колебательную структуру электронного терма. В настоящей работе мы развиваем эту тему, начатую в [93].

2. Постановка задачи

Цель данной работы — выявить и систематизировать искажения, возникающие при аппроксимации, и дать им (полу)количественную оценку.

Ещё Морз в [1] показал, что аппроксимация

$$U(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2, \quad (1)$$

при которой колебательная энергия $G(v)$ принимает $v_M + 1$ значений

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \\ v = 0, 1, 2, \dots, v_M, \quad (2)$$

может быть выполнена двумя способами в зависимости от выбора начальных параметров. Если энергия связи D_e неизвестна, достаточно знать коэффициенты ω_e (гармоническая частота) и $\omega_e x_e$ (ангармоничность), чтобы используя также известное значение равновесной длины связи r_e , найти D_e и построить электронный терм (1) [93]. Назовём его $M1$. Этот путь использует Морз в [1] для оценки энергии диссоциации ряда молекул, совпадение с экспериментом удовлетворительное. Если величина D_e известна, можно для построения терма (1) использовать экспериментальные значения ω_e и D_e вместе с r_e , этот терм будем называть $M2$. Термы $M1$ и $M2$, построенные для конкретной молекулы, не идентичны, хотя иногда они упоминаются как одинаковые. Действительно, в случае $M1$ три опорные точки

лежат в нижней части потенциальной ямы, и эта часть потенциала, а следовательно, и колебательные уровни воспроизводятся с максимальной точностью. При повышении энергии условие постоянства ангармоничности для исходного терма выполняется всё хуже, она обычно возрастает. Колебательные уровни сбегаются быстрее, и исходный терм выходит на асимптоту раньше, чем $M1$. Разность их энергий становится значительной, величина D_e для $M1$ оказывается сильно завышенной, следовательно, появляются ложные колебательные уровни. Для построения терма $M2$ в нижней части потенциала используются две опорные точки, а третья определяет положение асимптоты, так что наиболее значительное расхождение $M2$ и исходного терма происходит в его средней части и несколько выше.

Для количественной оценки искажений исходного терма $U(r)$, вносимых в результате аппроксимаций $M(r)$, мы, следуя [94,95], использовали разность $\delta(r) \equiv U(r) - M(r)$. Для нескольких двухатомных молекул мы построили функции $U(r)$ по литературным теоретическим данным высокой точности, которые рассматривали как экспериментальные. Далее вычислили для них модельные функции $M1(r)$ и $M2(r)$ и разности $\delta(r)$, а также построили ход коэффициентов ангармоничности $\omega_e x_e(v)$ для $U(r)$. Величина ангармоничности по [96] (формула (20.96)) вычисляется из экспериментальной последовательности разностей энергий соседних колебательных уровней (вторые разности):

$$G(v) - G(v - 1) = \omega(v),$$

$$\Delta_2 G(v + 1/2) = \omega(v) - \omega(v - 1) = -2\omega_e x_e. \quad (3)$$

Для потенциала Морза она постоянна. Можно считать переменную величину $\omega_e x_e$ характеристикой ангармоничности некоторого участка потенциальной ямы кривой $U(r)$, и тогда эмпирическая функция $\omega_e x_e(v)$ (или $x_e(v)$, если исключить индивидуальность молекулы) отражает отличие моделей $M1$ и $M2$ от исходного терма $U(r)$ [97]. Уточним, что говоря об ангармоничности исходного терма, имеем в виду значение первого члена последовательности $\Delta_2 G(v)$, как принято в литературе [98,99].

При анализе разностей $\delta(r)$ мы попытались сделать некоторые обобщения искажений формы $U(r)$ при аппроксимациях Морза. Расчёт ангармоничности $\omega_e x_e$ для функции $M1$ реальных молекул производился по экспериментальным частотам переходов между колебательными уровнями $v = 0, 1, 2$ (по двум значениям, $n = 2$). В настоящей ситуации полезным оказалось сопоставление с видом функции ангармоничности $\omega_e x_e(v)$, который хорошо согласуется с деталями формы терма [93]. Усложнение формы разностей $\delta(r)$ наблюдается в следующей последовательности: монотонное увеличение ангармоничности — существование минимума (сначала уменьшение, а затем рост) — более сложная зависимость.

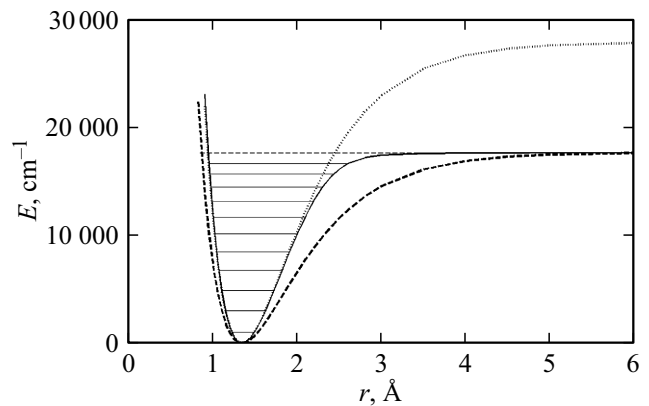


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии $U(r)$ основного состояния $X^2\Sigma^+$ свободного радикала ВеН (сплошная кривая), построенная по расчётным данным высокого уровня в [102], и её морз-реконструкции $M1$ (пунктир) и $M2$ (штриховая кривая).

3. Результаты

3.1. Монотонное увеличение ангармоничности

Самый простой вид имеют разности $\delta(r)$ для термов, в которых ангармоничность монотонно увеличивается на широком интервале энергии до середины потенциальной ямы и далее. При большой амплитуде колебаний вблизи асимптоты встречается резкая аномалия из-за изменения закона взаимодействия между атомами, увеличение доли ван-дер-ваальсова взаимодействия. Этот вопрос подробно рассмотрен в работах Ле Роя и соавторов [100,101], модифицировавших функцию Морза для более широкой области за счёт увеличения числа параметров (модель MorseLongRange), но мы сосредоточимся на главной части потенциала, оставаясь в идеологии [1] и не уделяя внимания асимптотике. Рассмотрим принадлежащие к этой группе потенциальные кривые основного состояния свободного радикала ВеН и молекулы F_2 .

3.1.1. Терм $X^2\Sigma^+$ радикала ВеН Данный терм служит примером наиболее простой аппроксимации Морза. Грубая оценка искажений, вносимых аппроксимацией, может быть сделана из рис. 1, на котором показаны потенциальные кривые основного состояния $^2\Sigma^+$ свободного радикала ВеН (сплошная кривая) и его реконструкции $M1$ (пунктир) и $M2$ (штриховая кривая), построенные по расчётным данным высокого уровня в [102]. Кривая $M1$ неплохо воспроизводит исходный терм в нижней части ямы до $\sim 9000 \text{ см}^{-1}$, это около половины её глубины. Далее ветвь притяжения уходит вверх, отклонение от $U(r)$ быстро возрастает, и её асимптота превышает величину D_e больше, чем в полтора раза. В образовавшейся потенциальной яме имеются ложные колебательные уровни, лежащие выше D_e . Кривая $M2$ на всём участке, в том числе и на ветви отталкивания, лежит ниже $U(r)$, на ветви притяжения

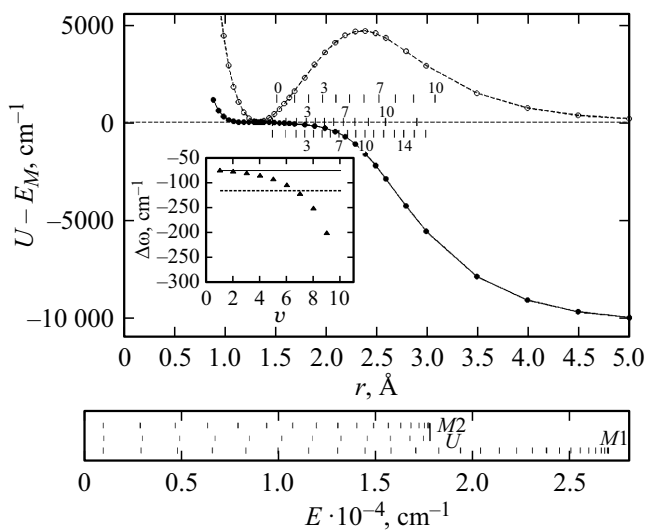


Рис. 2. Разности между потенциальной кривой $U(r)$ основного состояния $X^2\Sigma^+$ свободного радикала ВеН, вычисленной с высокой точностью в [102], и её морз-аппроксимациями $M1$ (сплошная линия) и $M2$ (штриховая кривая). На оси абсцисс штрихами показано расположение внешних классических точек поворота r_2 колебательных уровней терма $U(r)$, выше и ниже оси абсцисс — точки поворота r_2 функций $M1$ и $M2$ соответственно. В нижней части рисунка на шкале энергий показано расположение колебательных уровней для потенциальных кривых на $U(r)$, $M1$ и $M2$. На врезке даны значения ангармоничности $\Delta\omega(v) = \omega(v) - \omega(v-1) = -2\omega_e x_e$ терма $U(r)$ как функции квантового числа v (треугольники). Прямыми горизонтальными линиями показано значение постоянных ангармоничности для $M1$ (серая сплошная прямая) и $M2$ (жирная штриховая прямая).

отклонение возрастает, в верхней части потенциала достигает максимального значения $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$, и вблизи асимптоты кривая стремится к изначально назначенному положению. Можно заметить, что раньше всех на асимптоту выходит исходная функция, затем $M2$, и наконец $M1$. Поскольку потенциальная яма $M2$ более широкая, чем $M1$, плотность колебательных уровней в ней должна быть выше.

Более точная характеристика отклонений даётся в координатах $\delta(r)$ (рис. 2). Штрихи на оси абсцисс показывают положение внешних классических точек поворота r_2 ($r_2 > r_e$) для колебательных уровней $U(r)$. Выше и ниже приведены значения r_2 для моделей $M1$ и $M2$ соответственно. На дополнительной шкале в нижней части рисунка дано положение в шкале энергии колебательных уровней исходного терма и аппроксимаций $M1$ и $M2$, в том числе для $M1$ также и ложных уровней, лежащих выше D_e . Можно видеть, что обе ветви отталкивания $M1$ и $M2$ идут ниже исходного терма, а его ветвь притяжения расположена между ними. В нижней части терма $U(r)$, в интервале r от 1.1 до 1.9 Å, где аппроксимация $M1$ удовлетворительно описывает терм $U(r)$, отклонение в ветви притяжения медленно возрастает примерно до 200 cm^{-1} , около уровня $v = 4$,

$\sim 40\%$ глубины потенциальной ямы $U(r)$ и $M2$ [103]. Реальная ангармоничность $\omega_e x_e$ при этом возрастает от 37 до 43 cm^{-1} (врезка к рис. 2), постоянная ангармоничность терма $M1$ равна 37 cm^{-1} . Далее кривая $\delta(r)$ для $M1$ быстро идёт вниз и выходит на асимптоту, где превышение $M1$ над $U(r)$ составляет около 10000 cm^{-1} , а реальная $\omega_e x_e = 150 \text{ cm}^{-1}$. За счёт этой разности образовались 15 ложных уровней, лежащих выше асимптоты. Функция $\delta(r)$ для терма $M2$ образует максимум при $r \sim 2.4 \text{ Å}$ около $v = 9$, в максимуме отклонение $M2$ от исходного терма больше 4500 cm^{-1} . На участке от $v = 9$ до асимптоты, 12% глубины ямы, расположены три уровня $U(r)$ и 8 уровней $M2$. Поскольку экспериментальное значение величины D_e использовано при построении функции $M2$, ангармоничность $\omega_e x_e$ из-за более высокой плотности уровней должна оказаться заметно больше, чем для $M1$. При этом ещё должно быть выполнено условие сохранения гармонической частоты ω_e , так что совпадение асимптот U и $M2$, отмеченное вертикальной чертой на шкале в нижней части рис. 2, обусловлено увеличением ангармоничности $\omega_e x_e$ от 37 до 58 cm^{-1} за счёт безразмерного множителя x_e [97]. Это сопровождается появлением пяти ложных уровней, лежащих ниже предела диссоциации.

Таким образом, для ВеН функция $M1$ удовлетворительно аппроксимирует исходный терм в нижней части, около 40% потенциальной ямы, далее в ветви притяжения отклонение к большей энергии возрастает и вблизи границы сплошного спектра составляет 650 cm^{-1} . Выше асимптоты $U(r)$ это отклонение достигает предела 10000 cm^{-1} , что регистрируется как 55% добавки к энергии связи 17590 cm^{-1} . При этом число колебательных уровней $M1$ в области D_e исходного терма уменьшается до десяти. Ветвь притяжения функции $M2$ уже в нижней части быстро уходит к меньшей энергии с максимальным отклонением от $U(r)$ у $v = 9$ на $\sim 30\%$ от его энергии. Вблизи последнего колебательного уровня $U(r)$ отклонение уменьшается до 3300 cm^{-1} , так что только на интервале ниже $v = 1$ (17% ямы) отклонение $M2$ меньше 3000 cm^{-1} , т.е. аппроксимация $M2$ везде сильно искажает исходную функцию. Кроме того, число колебательных уровней возрастает до 17.

3.1.2. Терм $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 Основной терм $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 по виду функции $\delta(r)$, построенной на рис. 3 по данным высокой точности [104], очень похож на вышеописанный терм ВеН, за исключением ветви отталкивания $M1$, которая расположена выше исходного терма $U(r)$, но на границе сплошного спектра почти с ним сливается. Эта особенность хотя и подтверждается более поздним расчётом [105], всё же требует более тщательного анализа. Модельный терм $M1$ в интервале 1.3–1.7 Å идёт близко к потенциалу $U(r)$ в пределах, не превышающих 100 cm^{-1} . При этом, согласно врезке, колебательные уровни терма $U(r)$ сбегаются с возрастающей ангармоничностью $\omega_e x_e$, 12–14

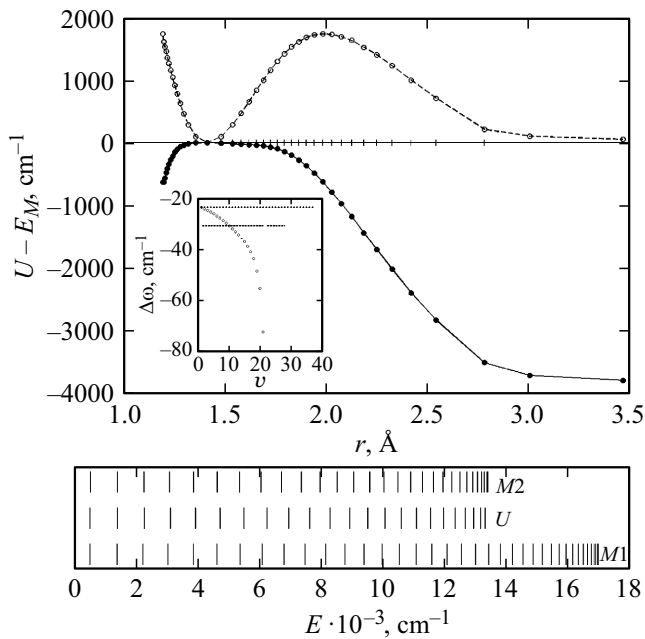


Рис. 3. Разности между потенциальной кривой $U(r)$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 , вычисленной с высокой точностью в [104], и её морз-аппроксимациями $M1$ (сплошная линия) и $M2$ (штриховая линия). На оси абсцисс штрихами показано расположение внешних классических точек поворота r_2 колебательных уровней терма $U(r)$. На врезке даны значения ангармоничности $-2\omega_e x_e$ терма $U(r)$ как функция квантового числа v (кружки), а также соответствующие значения постоянной ангармоничности для $M1$ (верхняя пунктирная прямая) и $M2$ (нижняя пунктирная прямая). В нижней части рисунка на шкале энергий показано расположение колебательных уровней для потенциальных кривых $U(r)$, $M1$ и $M2$.

cm^{-1} . Этот участок, до $v \sim 7$ (по [106,107] колебательных уровней всего 22) составляет около 40% глубины потенциальной ямы $U(r)$. Так что этот терм также может быть примером наиболее простого терма, удовлетворительно описываемого формулой Морза в нижней части потенциала. Далее ангармоничность увеличивается с ускорением, ветвь притяжения кривой $M1$ быстро уходит вверх (разность $\delta(r)$ отрицательна), и стремится к предельному значению, которое выше исходного на $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, примерно 35% от $D_e = 13400 \text{ cm}^{-1}$. Кривая $M2$ расположена ниже $U(r)$, в ветви притяжения расстояние между ними возрастает до максимального значения $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ при $r \sim 2 \text{ \AA}$ ($\sim 80\%$ глубины ямы, около $v = 14$), и затем кривая плавно выходит на заданное положение асимптоты. В потенциальной яме появляются 5 ложных колебательных уровней из-за увеличения ангармоничности по сравнению с $U(r)$. Для $M1$ таких уровней 16. Здесь также сначала на асимптоту выходит исходная функция, затем $M2$, и наконец $M1$. Отклонение $M2$ от $U(r)$ вблизи его последнего колебательного уровня составляет $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, так что искажения терма $U(r)$ при аппроксимации $M2$ в широкой области превышают $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$.

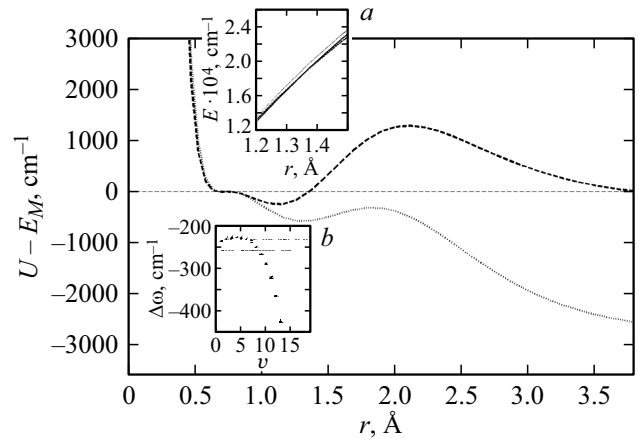


Рис. 4. Разности между потенциальной кривой $U(r)$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода H_2 , вычисленной с высокой точностью, и её морз-аппроксимациями $M1$ (пунктирная линия) и $M2$ (штриховая линия) по данным [113]. На врезках: a — участок потенциальных кривых с пересечением аппроксимации $M2$ с потенциальной кривой $U(r)$, b — ангармоничность $-2\omega_e x_e$ терма $U(r)$ как функция квантового числа v , а также соответствующие значения постоянной ангармоничности для $M1$ (верхняя пунктирная прямая) и $M2$ (нижняя штриховая прямая).

3.2. Термы, обладающие минимумом ангармоничности

Новые детали обнаруживаются в форме термов, у которых ангармоничность вначале уменьшается, проходит через минимум и затем монотонно возрастает. К этой группе принадлежат потенциальные кривые основного состояния молекул водорода H_2 и кислорода O_2 [93] (в [93] эта особенность была названа аномалией Герцберга, АГ), NF и соответствующих изотопов [97]. Исторически впервые отклонения аппроксимации Морза (типа $M2$, как можно судить по рисунку) от исходного терма были отмечены Герцбергом для основного терма водорода в книге [108], где на рис. 48 они показаны пунктиром. Мы рассмотрим ниже подробнее потенциальные кривые молекул водорода и $HC1$. Последняя интересна как промежуточный случай, а также неоднократно приводилась в учебниках и монографиях в качестве примера применения аппроксимации Морза [96,109–112].

3.2.1. Терм $X^1\Sigma_g^+$ водорода H_2 На рис. 4 приведены разности $\delta(r)$ между потенциальной кривой $U(r)$ основного состояния $^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода H_2 , построенной по результатам теоретического расчета высокой точности [113], и морз-аппроксимациями. Термы $M1$ и $M2$ водорода с колебательной структурой, вычисленные по тем же данным, показаны в статье [93], рис. 1. Зависимости $\delta(r)$ для $M1$ и $M2$ усложнились — в ветви притяжения обе кривые демонстрируют минимум, затем максимум и после этого стремятся к асимптоте. Разность с $M2$ сначала идет ниже нуля, после минимума

идет вверх и после пересечения оси абсцисс около $r \sim 1.35 \text{ \AA}$ достигает максимума. Непосредственное пересечение термов показано на врезке (а). Это значит, что кривая $M2$ на интервале энергий от минимума до $\sim 20\,000 \text{ см}^{-1}$, около уровня $v = 5$, идёт выше терма $U(r)$, т.е. воспроизводит АГ в том же участке потенциальной кривой. Согласно врезке (b), на этом интервале происходит уменьшение ангармоничности, и можно допустить, что это уменьшение служит эмпирическим признаком отклонения потенциальной функции $U(r)$ от формулы Морза. Реальная АГ примерно в 5 раз меньше, чем показано на графике в [108]. На кривой $\delta(r)$ для $M2$ АГ проявляется в виде её отрицательной части, лежащей ниже оси, а на кривой $\delta(r)$ для $M1$ — в виде нисходящей части от дна ямы до минимума 600 см^{-1} при $r \sim 1.35 \text{ \AA}$. На подъёме до максимума при $\sim 1.85 \text{ \AA}$ (участок ямы между уровнями 5 и 9) происходит сближение $M1$ с $U(r)$ до примерно 350 см^{-1} , и дальше их разность монотонно возрастает. Можно считать, что на участке до $r \sim 2.2 \text{ \AA}$ (примерно 70% глубины ямы), где среднее отклонение равно примерно 450 см^{-1} , аппроксимация $M1$ удовлетворительно воспроизводит форму терма $U(r)$. Далее разность $\delta(r)$ монотонно выходит на асимптоту $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$ — превышение экстраполированного значения D_e над истинным 38300 см^{-1} , примерно 7%. Существование АГ несколько сужает потенциальную яму, что ведёт к уменьшению ангармоничности и к уменьшению среднего отклонения — фактически к улучшению качества аппроксимации.

В верхней части ямы, примерно от уровня $v = 6$, происходит быстрое увеличение ангармоничности, и от этого уровня на упомянутом рис. 48 книги [108] ниже терма $U(r)$ идёт пунктирная кривая функции $M2$, увеличивающая ширину потенциальной ямы и плотность колебательных уровней. Эта особенность, правильно отмеченная Герцбергом, имеет почти универсальный характер. Для рассмотренных выше BeH и F_2 именно она определяет огромное увеличение экстраполированного значения энергии связи D_e . Незначительное отклонение пунктирной кривой на внешней стороне ветви отталкивания от дна ямы до уровня $v = 1$ на рис. 48 в [108] зарегистрировать не удалось.

Кривая $M2$ приближается к общей асимптоте медленнее, чем кривая $U(r)$, а кривая $M1$ достигает своей асимптоты ещё позже. Из-за этого для потенциалов $M1$ и $M2$ вблизи асимптоты появляются лишние колебательные уровни (на рис. 2 в [93] видны 4 и 3 лишних уровня на этих термах). Для потенциала $M2$ максимальное отклонение от терма $U(r)$ $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ наблюдается при $r \sim 2.1 \text{ \AA}$, вблизи уровня $v = 11$, т.е. на расстоянии (по энергии) $\sim 12\%$ глубины ямы от асимптоты. На ветви отталкивания разности $\delta(r)$ для обеих аппроксимаций Морза $M1$ и $M2$ идут круто вверх и положительны, поскольку эти кривые лежат ниже потенциала $U(r)$, и высоко в области сплошного спектра приобретают в нуле конечное значение.

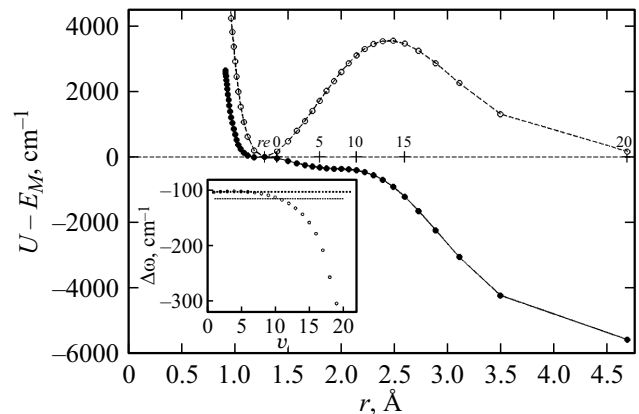


Рис. 5. Разности между потенциальной кривой $U(r)$ основного состояния $X^2\Sigma^+$ молекулы HCl , вычисленной с высокой точностью в [114], и её морз-аппроксимациями $M1$ (сплошная линия) и $M2$ (штрихи), вычисленные по двум колебательным частотам ($n = 2$). На оси абсцисс штрихами показано расположение внешних классических точек поворота r_2 колебательных уровней терма $U(r)$. Переходы с участием колебательных уровней $v = 18 - 20$ не наблюдались экспериментально. На врезке даны значения ангармоничности $-2\omega_e x_e$ терма $U(r)$ как функция квантового числа v и показаны вычисленные значения ангармоничности для $M1$ (верхняя пунктирная прямая) и $M2$ (нижняя пунктирная прямая).

Дополнительную информацию можно получить, изменяя интервал определения ангармоничности исходного терма [93], т.е. усредняя значения $\omega_e x_e$ по нескольким уровням. Ранее усреднение по трём значениям ($n = 4$) было сделано в [111] для HCl , в [93] упомянуты результаты усреднения для H_2 и O_2 . Мы построили разности $\delta(r)$ для водорода со значениями $\omega_e x_e$, рассчитанными как с $n = 2$, так и с $n = 3, 6$ и 10 . Самые заметные изменения происходят на ветви притяжения терма $M1$. Увеличение интервала усреднения до 3 и 6 ведёт последовательно к ослаблению и почти полному исчезновению максимума на кривой $\delta(r)$. Одновременно возрастает превышение экстраполированного значения D_e до $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$. При $n = 10$ ситуация качественно меняется — D_e резко уменьшается, экстремумы опять становятся хорошо выражены, картина почти не отличается от $n = 3$. Примечательно, что два терма, рассчитанные с $n = 3$ и 10 , пересекаются при $r \sim 2.0 - 2.1 \text{ \AA}$. Очевидно, эти изменения отражают особенность исходного терма, главным образом АГ.

3.2.2. Терм $X^1\Sigma^+$ молекулы HCl На врезке к рис. 5 построена зависимость $\Delta\omega(v)$ разностей колебательных частот HCl по данным [114], на которой видна слабо выраженная положительная кривизна АГ, уменьшение величины $\Delta\omega = -2\omega_e x_e$ на 1.5 см^{-1} при $v = 5$. Зависимости $\delta(r)$ имеют вид, промежуточный между водородом и молекулами без АГ, F_2 и BeH , рассмотренными выше. Для $\delta(r)$ ветви притяжения функции $M1$ наблюдается уплощённый участок с точ-

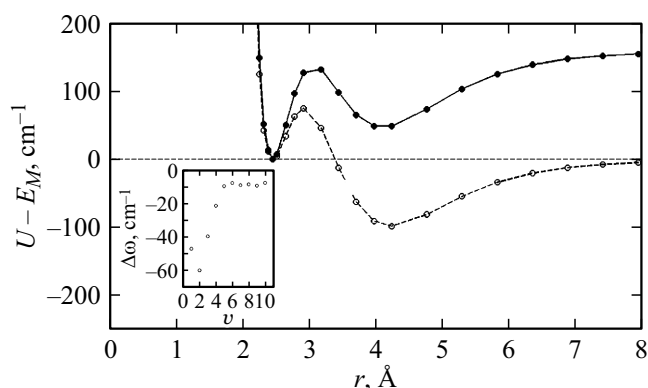


Рис. 6. Функции $\delta(r)$ для основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы Be_2 , построенные по данным работы [116]: $M1$ (сплошная кривая), $M2$ (штриховая кривая). На врезке даны значения ангармоничности $-2\omega_e x_e$ термина $U(r)$ как функция квантового числа v .

кой перегиба, но без выраженного максимума, который хорошо виден на рис. 4 для водорода. В этих условиях в интервале r от 1 до 2.1 \AA (до $v = 9$, примерно 65% глубины ямы) кривая $M1$ не удаляется от $U(r)$ больше, чем на 350 cm^{-1} . В этом интервале модель $M1$ удовлетворительно воспроизводит исходный терм. Далее разность быстро возрастает до 5500 cm^{-1} .

Функция $\delta(r)$ $M2$ не имеет особенностей, которые могли бы быть связаны с АГ, но в некоторых деталях ведёт себя не так, как для водорода. Она сильнее отличается от $M1$ недалеко от r_e , и ветвь отталкивания идёт круче, чем у $M1$. Также сильное куполообразное отклонение $M2$ от термина $U(r)$, превышающее 1000 cm^{-1} , начинается около $r \sim 1.7 \text{ \AA}$ (вблизи уровня $v = 4$). Его максимальная величина 3500 cm^{-1} при $v = 14$ наблюдается вблизи асимптоты (на расстоянии 4950 cm^{-1} , т.е. на $\sim 13\%$ глубины потенциальной ямы [114]). Во всей важной области от r_e до $2.7\text{--}2.8 \text{ \AA}$ отклонения термина $M1$ от термина $U(r)$ меньше, чем у термина $M2$. Экстраполированное $M1$ -значение энергии связи D_e на 5500 cm^{-1} , т.е. на $\sim 15\%$, превышает реальное значение 37214 cm^{-1} . Авторы, рассматривавшие этот пример, дают близкую величину превышения — 17% [96], 15% [110], 20% [112].

3.3. Заметные отклонения вида потенциальной кривой от традиционной формы

Отклонения могут быть вызваны особенностями электронной структуры, такими как у Be_2 , или возмущениями, такими как „избегание пересечения“ (avoided crossing, типичный пример — основное состояние щелочно-галогидных молекул). Мы рассмотрим терм $^1\Sigma_g^+$ основного состояния молекулы Be_2 , который представляет интерес также и потому, что для него Мерритт и соавторы провели сравнение с аппроксимацией $M2$ по Морзу [115].

3.3.1. Терм $X^1\Sigma_g^+$ молекулы Be_2 На рис. 6 показаны разности $\delta(r)$ между термом $U(r)$, вычисленным по теоретическим данным высокой точности [116], и его интерпретациями $M1$ и $M2$. Эти разности имеют своеобразный вид, сильно отличающийся от рассмотренных выше примеров. Специфика основного состояния Be_2 состоит в том, что при колебательном возбуждении уже при $v > 4\text{--}5$ (всего уровней 11) электронная структура молекулы перестраивается так, что ковалентное взаимодействие вблизи внешней поворотной точки становится ван-дер-ваальсовым дисперсионным [117]. Эта уникальность проявляется в расположении колебательных уровней и в необычном виде функции $\delta(r)$. Согласно [93,115,118], диаграмма Берджа–Шпонер (Б–Ш) [119,120] имеет вид двух прямолнейных отрезков, расположенных под углом, что вообще характерно для предотвращения пересечения двух электронных термов, но здесь причина другая. В работах [115,118] было найдено, что на первом участке диаграммы Б–Ш до излома около $r = 4 \text{ \AA}$, вблизи $v = 4$ связь хорошо описывается потенциалом Морза, но на втором участке зависимость более сложная. Мерритт и соавторы [115] на рис. 3 показали исходный терм Be_2 $X^1\Sigma_g^+$ и его аппроксимацию функцией Морза типа $M2$. На графике видно пересечение термов при $r = 3.1 \text{ \AA}$ около $v = 2$, причём в нижней части потенциала функция $M2$ лежит с внешней стороны — похоже на АГ, но с обратным знаком. Эта особенность ведёт к образованию максимума функции $\delta(r)$ $M2$ в положительной области и достижению ею нулевого значения около $r = 3.4 \text{ \AA}$ с последующим образованием минимума в отрицательной области при $r = 4.1 \text{ \AA}$ в районе излома графика Б–Ш. Анализ вторых разностей в [93] (врезка на рис. 4) показал на электронном терме Be_2 ещё один участок до $r = 3.1 \text{ \AA}$ (вблизи уровня $v = 2$), на котором ангармоничность повышается (АГ наоборот). На втором участке до $r \sim 4 \text{ \AA}$ (вблизи уровня $v = 5$) ангармоничность $\omega_e x_e$ резко понижается от 30 до 5 cm^{-1} , и далее она остаётся примерно постоянной с точностью до $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (третий участок). Кривая $M1$, построенная с высокой ангармоничностью при $n = 2$, выходит к пределу 751 cm^{-1} (табл. 1 в статье [118]), что на 180 cm^{-1} ниже реальной энергии связи 930 cm^{-1} [118]. Поэтому аппроксимации $M1$ соответствует положительное значение функции $\delta(r)$, а экстремумы $\delta(r)$ $M1$ совпадают с $M2$.

4. Заключение

Не существующая в природе молекула Морза вместе с несуществующей абстрактной гармонической частотой ω_e представляют собой первое ангармоническое приближение с постоянной ангармоничностью $\omega_e x_e$, для которого по счастливому совпадению уравнение Шрёдингера решается почти строго. Поэтому молекула Морза служит удобным начальным объектом при изучении многих явлений в различных областях химической

физики. Каплан [121] считает, что потенциал Морза широко используется, в частности, при изучении свойств кристаллов потому, что „свойства кристаллов наиболее чувствительны в той области расстояний, в которой потенциал Морза вполне удовлетворительно описывает реальную потенциальную кривую“. Попытка [122] добавить в ряд (2) кубический член со вторым коэффициентом ангармоничности, кажется, не получила развития.

При аппроксимации терма $U(r)$ функцией Морза важно знать вид и величину вносимых искажений, и полную их характеристику даёт разность $\delta(r) \equiv U(r) - M(r)$. Большую пользу для анализа приносит эмпирическая зависимость $\omega_e x_e(v)$ вторых разностей энергии последовательных колебательных уровней терма $U(r)$, которая характеризует зависимость ангармоничности от положения уровня в потенциальной яме. Функцию $\omega_e x_e(v)$ можно рассматривать как формально второе приближение после ω_e (гармоническое приближение, $x = 1$) и $\omega_e x_e = C$ (простейшее ангармоническое приближение по Морзу). В терминах формы потенциальной кривой — парабола, одна константа (ω_e); контур Морза, две константы ($\omega_e, \omega_e x_e$); реальная молекула, множество ($\omega_e, \omega_e x_e(v)$ и $\delta(r)$).

5. Выводы

Формулируя выводы, нужно добавить, что они основаны на очень ограниченном материале и могут в дальнейшем заметно уточняться. В частности, качественно новых обобщений можно ожидать после более подробного исследования молекул, содержащих изотопы, главным образом, изотопы водорода [97].

Показана целесообразность использования эмпирической зависимости разности функций $U(r) - M(r)$, где $U(r)$ — исходный терм, а $M(r)$ — морзовские аппроксимации $M1$ или $M2$, для количественной оценки искажений реального терма двухатомной молекулы с валентной связью и его колебательной структуры в результате аппроксимации.

Показана польза привлечения эмпирической зависимости ангармоничности $\omega_e x_e(v)$ в качестве вспомогательного критерия наличия особенностей в форме нижней части потенциальной кривой.

Монотонное увеличение ангармоничности коррелирует с простейшим видом $M(r)$, аномальное уменьшение для нескольких начальных уровней ведёт к его усложнению.

В благоприятных случаях возможно получить удовлетворительную аппроксимацию $M1$ со средним откликом (в сторону повышения энергии) от исходного терма $100-200 \text{ cm}^{-1}$ в нижней части $40-50\%$ потенциальной ямы. Аппроксимация $M2$ даёт значительные отклонения (более $500-1000 \text{ cm}^{-1}$ в сторону понижения энергии) почти на всей глубине ямы.

Аппроксимация $M1$ обычно ведёт к увеличению глубины потенциальной ямы до $\sim 50\%$ и более и к её

сужению в области связанных состояний терма $U(r)$ — в этой области число колебательных уровней уменьшается (по сравнению с числом колебательных уровней терма $U(r)$). Для аппроксимации $M2$ ширина ямы возрастает и число колебательных уровней соответственно увеличивается.

Аппроксимации $M1$ и $M2$ приводят к появлению ложных колебательных уровней. Ложные уровни примыкают к асимптоте исходного терма: уровни аппроксимации $M1$ — со стороны сплошного спектра, уровни аппроксимации $M2$ — со стороны дискретного спектра.

Описанные результаты относятся к молекулам с валентной связью. Из примеров, приведенных в работе [93], следует, что в ван-дер-ваальсовых молекулах ангармоничность меняется по другому закону. Этот вопрос требует специального рассмотрения.

Хочется надеяться, что изложенные сведения помогут специалистам, использующим формулу Морза для аппроксимации реального терма, оптимизировать условия работы, а преподавателям дадут возможность предложить студентам новые задачи.

Примечание: Герцберг и Оуи [123] в описании результатов прецизионного изучения спектра испускания водорода H_2 приводят зависимости $G_1(v)$ и $\Delta_2 G(v)$ (последняя на рис. 8 из [123] почти точно совпадает с нашей врезкой (b) на рис. 4), и их фраза в заключении „Было бы интересно провести теоретический анализ, который дал бы более подробное объяснение поведению кривых B_v и ΔG при низких значениях v “ (имеется в виду АГ) приобретает дополнительную актуальность в связи с обозначившейся распространённостью этого феномена.

Благодарности

Автор искренне благодарен профессорам В.П. Булычеву, И.Г. Денисову, Х.Х. Лимбаху, И.Г. Шендеровичу за постоянный интерес, подробное критическое обсуждение и ценные советы.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.M. Morse. Phys. Rev., **34** (1), 57 (1929).
- [2] A. Durmus, A. Ozfidan. Chem. Phys., **543** (11), 111078 (2021). DOI:10.1016/j.chemphys.2020.111078
- [3] I. Amila, M.J. Idrissi, A. Fedoul, S. Sayouri. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., **1160**, 012003 (2021). DOI: 10.1088/1757-899X/11601/012003
- [4] T. Begušić, J. Vaníček. J. Chem. Phys., **153** (18), 184110 (2020). DOI:10.1063/5.0031216
- [5] M. Al-Raaci, M.S. El-Daher. AIP Advances, **10** (03), 035305 (2020). DOI:10.1063/1.5113593
- [6] R. Lemus. J. Math. Chem., **58** (1), 29 (2020). DOI: 10.1007/s10910-019-01071-8

- [7] L.D. Smith, A.G. Dijkstra. *J. Chem. Phys.*, **151** (16), 164109 (2019). DOI: 10.1063/1.5122896
- [8] A. Anda, D. Abramavicius, T. Hansen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (3), 1642 (2018). DOI: 10.1039/c7cp06583c
- [9] M. Micciarellia, R. Conte, J. Suarez, M. Ceotto. *J. Chem. Phys.*, **149** (6), 064115 (2018). DOI: 10.1063/1.5041911
- [10] W.L. Smith. *J. Mol. Spectr.*, **316**, 105 (2015). DOI:10.1016/j.jms.2015.06.007
- [11] T. Hirano, M.B.D. Andaloussi, U. Nagashima, P. Jensen. *J. Chem. Phys.*, **141** (9), 094308 (2014). DOI: 10.1063/1.4892895
- [12] A. Bordoni, N. Manini. *Int. J. Quant. Chem.*, **107** (4), 782 (2007). DOI: 10.1002/qua.21189
- [13] I. Nasser, M.S. Abdelmonem, H. Bahlouli, A.D. Alhaidari. *J. Phys. B*, **40** (21), 4245 (2007). DOI: 10.1088/0953-4075/40/21/011
- [14] M.D. Forlevesi, R.E. de Carvalho, E.F. de Lima. *Phys. Rev. E*, **104** (1), 014206 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevE.104.014206
- [15] J.F. Triana, F.J. Hernández, F. Herrera. *J. Chem. Phys.*, **152** (23), 234111 (2020). DOI:10.1063/5.0009869
- [16] H.S. Alqannas, S. Abdel-Khalek. *Optical & Quantum Electronics*, **51** (2), 50 (2019). DOI: 10.1007/s11082-019-1753-8
- [17] J. Svensmark, O.I. Tolstikhin, L.B. Madsen. *Phys. Rev. A*, **97** (03), 033408 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevA.97.033408
- [18] M.T. Lee, A. Vishnyakov, A.V. Neimark. *J. Chem. Theory Comp.*, **11** (9), 4395 (2015). DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00467
- [19] S. Sowlati-Hashjin, C.F. Matta. *J. Chem. Phys.*, **139** (14), 144101 (2013). DOI: 10.1063/1.4820487
- [20] E.F. de Lima, R.E. de Carvalho. *Physica D*, **241** (20), 1753 (2012). DOI:10.1016/j.physd.2012.08.001
- [21] A. Sethi, S. Keshavamurthy. *Mol. Phys.*, **110** (9-10), 717 (2012). DOI:10.1080/00268976.2012.667166
- [22] V.A. Astapenko, M.S. Romadanovskii. *J. Exp. Theor. Phys.*, **110** (3), 376 (2010). DOI: 10.1134/S1063776110030027
- [23] A. Sethi, S. Keshavamurthy. *Phys. Rev. A*, **79** (3), 033416 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevA.79.033416
- [24] E.F. de Lima, J.E.M. Hornos. *J. Phys. A*, **38** (7), 815 (2005). DOI:10.1088/0953-4075/38/7/004
- [25] T. Gautie, J.P. Bouchaud, P. Le Doussal. *J. Phys. A*, **54** (25), 255201 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1088/1751-8121/abfc7f>
- [26] I.S. Gomez, E.S. Santos, O. Abila. *Modern Phys. Lett. A*, **36** (20), 2150140 (2021). DOI: 10.1142/S0217732321501406
- [27] K. Chabi, A. Boumali. *Revista Mexicana de Fisica*, **66** (1), 110 (2020). DOI: 10.31349/RevMexFis.66.110
- [28] S.L. Tang, Y. Wang, Q.Y. Xia, X.H. Ju. *J. Chem.*, Article ID 7512737 (2020). DOI: 10.1155/2020/7512737
- [29] M. Wan, J. Song, W. Li, L. Gao, W. Fang. *J. Comput. Chem.*, **41** (8), 814 (2020). DOI: 10.1002/jcc.26131
- [30] I.V. Likhachev, V.D. Lakhno. *Chem. Phys. Lett.*, **727**, 55 (2019). DOI:1016/j.cplett.2019.04.027
- [31] B.A. Mamedov, H. Cacan. *Contributions to Plasma Phys.*, **59** (9), e201900021 (2019). DOI: 10.1002/ctpp.201900021
- [32] H. Cacan, B.A. Mamedov. *J. Chem. Thermodyn.*, **138**, 147 (2019). DOI: 10.1016/j.jct.2019.06.015
- [33] V. Rui Zhao, D. Gao, X. Pan, W. Xia, H. Yu, S. Yu, L. Yao. *Chem. Phys. Lett.*, **703**, 97 (2018). DOI: 10.1016/j.cplett.2018.05.018
- [34] M. Buchowiecki. *Chem. Phys. Lett.*, **687**, 227 (2017). DOI: 10.1016/j.cplett.2017.09.025
- [35] J.M. Hu, J.P. Zhai, F.M. Wu, Z.K. Tang. *J. Phys. Chem. B*, **114** (49), 16481 (2010). DOI: 10.1021/jp1076615
- [36] E. Benassi. *Chem. Phys.*, **515**, 323 (2018). DOI: 10.1016/j.chemphys.2018.09.005
- [37] O. Ortíz, M. Esmann, N.D. Lanzillotti-Kimura. *Phys. Rev. B*, **100** (8), 085430 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.085430
- [38] S. Kim, S.N. Hood, A. Walsh. *Phys. Rev. B*, **100** (4), 041202 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.041202
- [39] N.V. Hung, D.Q. Vuon. *Modern Phys. Lett. B*, **33** (20), 1950237 (2019). DOI: 10.1142/S021798491950237
- [40] T. Morimoto, M. Nagai, Y. Minowa, M. Ashida, Y. Yokotani, Y. Okuyama, Y. Kani. *Nature Communications*, **10** (1), 1 (2019). Article number 2662. DOI: 10.1038/s41467-019-10501-9
- [41] N.B. Duc, V.Q. Tho. *Physica B*, **552**, 1 (2019). DOI: 10.1016/j.physb.2018.09.038
- [42] D.D. Abajingin. *Advances in Physics. Theories and Applications*, **8**, 36 (2012).
- [43] R.S. McEntire, Y.L. Shen. *Int. J. Mech. Mater. Des.*, **4** (4), 361 (2008). DOI: 10.1007/s10999-008-9060-8
- [44] K. Mylvaganam, L.C. Zhang. *Nanotechnology*, **13** (5), 623 (2002). DOI: 10.1088/0957-4484/13/5/316
- [45] G. Kacar, G. With. *J. Mol. Liq.*, **302** (11), 112581 (2020). DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112581
- [46] J.N. Scott, J.M. Vanderkooi. *Water*, **2**, 14 (2010). DOI: 10.14294/WATER.2010.1
- [47] A. Matsumoto. *Z. Naturforsch. A*, **66a** (12), 774 (2011). DOI: 10.5560/ZNA.2011-0042
- [48] E. de Oliveira Martins, V.B. Barbosa, G. Weber. *Chem. Phys. Lett.*, **715**, 14 (2019). DOI: 10.1016/j.cplett.2018.11.015
- [49] S.V. Goryainov. *Physica B*, **407** (21), 4233 (2012). DOI: 10.1016/j.physb.2012.06.045
- [50] L. Yang, L. Sun, W.Q. Deng. *J. Phys. Chem. A*, **122** (6), 1672 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b11252
- [51] A. Vishnyakov, R. Mao, M.T. Lee, A.V. Neimark. *J. Chem. Phys.*, **148** (2), 024108 (2018). DOI: 10.1063/1.4997401
- [52] K.P. Santo, A. Vishnyakov, R. Kumar, A.V. Neimark. *Macromolecules*, **51** (14), 4987 (2018). DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00493
- [53] S. Zdravković, A.N. Bugay, A.N. Parkhomenko. *Nonlinear Dyn.*, **90** (4), 2841 (2017). DOI: 10.1007/s11071-017-3845-y
- [54] M.T. Lee, A. Vishnyakov, A.V. Neimark. *J. Chem. Phys.*, **144** (1), 014902 (2016). DOI: 10.1063/1.4938271
- [55] M.A. Boyer, A.B. McCoy. *J. Chem. Phys.*, **156** (5), 054107 (2022). DOI: 10.1063/5.0080892
- [56] A. Vishnyakov, D.S. Talaga, A.V. Neimark. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (21), 3081 (2012). DOI: 10.1021/jz301277b
- [57] A. Belfakir, E.M.F. Curado, Y. Hassouni. *Annals of Physics*, **423**, 168331 (2020). DOI: 10.1016/j.aop.2020.168331
- [58] T.C. Lim, J.A. Dawson. *Mol. Phys.*, **116** (9), 1127 (2018). DOI: 10.1080/00268976.2017.1407003
- [59] T. Urbanczyk, J. Koperski. *Chem. Phys. Lett.*, **640**, 82 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.10.013
- [60] T. Urbanczyk, M. Strojcecki, A. Pashov, A. Kedzierski, P. Zuchowski, J. Koperski. *J. Phys. Conf. Ser.*, **810**, 012018 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/810/1/012018
- [61] S. Xantheas, J.C. Werhahn. *J. Chem. Phys.*, **141** (6), 064117 (2014). DOI: 10.1063/1.4891819
- [62] P.Q. Wang, L.H. Zhang, C.S. Jia, J.Y. Liu. *J. Mol. Spectr.*, **274**, 5 (2012). DOI: 10.1016/j.jms.2012.03.005

- [63] M. Angelova, V. Hussin. *J. Phys., A*, **41** (7), 304016 (2008). DOI: 10.1088/1751-8113/45/24/244007
- [64] A. Leonard, S. Deffner. *Chem. Phys.*, **446**, 18 (2015). DOI: 10.1016/j.chemphys.2014.10.020
- [65] A.M. Desai, N. Mesquita, V. Fernandes. *Physica Scripta*, **95** (8), 085401 (2020). DOI: 10.1088/1402-4896/ab9bdc
- [66] L. Yang, L. Sun, W.Q. Deng. *J. Phys. Chem. A*, **123** (36), 7847 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b02055
- [67] C.A. Latorre, J.P. Ewen, C. Gattinoni, D. Dini. *J. Phys. Chem. B*, **123** (31), 6870 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02925
- [68] A.C. Lasaga, T. Otake, Y. Watanabe, H. Ohmoto. *Earth and Planetary Science Letters*, **268** (1-2), 225 (2008). DOI: 10.1016/j.epsl.2008.01.016
- [69] M.B. Yeamin, N. Faginas-Lago, M. Alberti, I.G. Cuesta, J. Sanchez-Marin, A.M.J. Sanchez de Meras. *RSC Advances*, **4** (97), 54447 (2014). DOI: 10.1039/c4ra08487j
- [70] J. Récamier, W.L. Mochán. *Mol. Phys.*, **107** (14), 1467 (2009). DOI: /10.1080/00268970902942268
- [71] Y. Shim, H.J. Kim. *J. Chem. Phys.*, **125** (2), 024507 (2006). DOI : 2060/10.1063/1.2206579
- [72] M.L. Strelakov. *Chem. Phys. Lett.*, **419** (1–3), 1 (2006). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.11.042
- [73] A. Chenaghlou, S. Aghaei, N.G. Niari. *Eur. Phys. J. D*, **75** (4) 139 (2021). DOI:10.1140/epjd/s10053-021-00156-x
- [74] A.A. Medvedev, V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, M.C. Heaven. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (40), 25974 (2018). DOI: 10/1039/c8cp04397c
- [75] J. Provazza, R. Tempelaar, D.F. Coker. *J. Chem. Phys.*, **155** (1), 014108 (2021). DOI: 10.1063/5.0053735
- [76] M.D. Garcia, A.S. de Castro, P. Alberto, L.B. Castro. *Physics Letters A*, **381** (25–26), 2050 (2017). DOI: 10.1063/5.0031216
- [77] P. Bornhauser, M. Beck, Q. Zhang, G. Knopp, R. Marquardt, C. Gourlaouen, P.P. Radí. *J. Chem. Phys.*, **153** (24), 244305 (2020). DOI: 10.1063/5.0028908
- [78] R.G. Pingak, A.Z. Johannes, Z.S. Ngara, M. Bukit, F. Nitti, D. Tambaru, M.Z. Ndi. *Results in Chemistry*, **3** (1), 100204 (2021). DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100204
- [79] A.Z. Li, W.G. Harter. *Chem. Phys. Lett.*, **633**, 208 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.05.035
- [80] D. Mikulski, K. Eder, J. Konarski. *J. Math. Chem.*, **52** (6), 1552 (2014). DOI: 10.1007/s10910-014-0335-z
- [81] S.V. Krasnoshchekov, X. Chang. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **38** (1), 63 (2019). DOI: 10.1080/0144235X.2019.1593583
- [82] S.B. Bayram, M.V. Freamat. *Amer. J. Phys.*, **80** (8), 663 (2012). doi: 10.1119/1.4722793
- [83] J.C. Williamson. *J. Chem. Educ.*, **84** (8), 1355 (2007). Также Suppl. Mat. DOI: 10.1021/ed084p1355
- [84] J. Zúñiga, A. Bastida, A. Requena. *J. Chem. Educ.*, **85** (12), 1675 (2008). DOI: 10.1021/ed085p1675
- [85] K.F. Lim, W.F. Coleman. *J. Chem. Educ.*, **82** (8), 1263 (2005). DOI: 10.1021/ed082p1263.2
- [86] J.D. Gaynor, A.M. Wetterer, R.M. Cochran, E.J. Valente, S.G. Mayer. *J. Chem. Educ.*, **92** (6), 1081 (2015). DOI: 10.1021/ed5004965
- [87] P.D. Cooper. *J. Chem. Educ.*, **87** (7), 687 (2010). DOI: 10.1021/ed100287r
- [88] S. Ghosh, M.K. Dixit, S.P. Bhattacharyya, B.L. Tembe. *J. Chem. Educ.*, **90** (11), 1463 (2013). DOI: 10.1021/ed4002199
- [89] J.C. Williamson, T.S. Kuntzleman, R.A. Kafader. *J. Chem. Educ.*, **90** (3), 383 (2013). DOI: 10.1021/ed300455n
- [90] L. Pauling, E.B. Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry* (McGraw Hill Book Company, New York, 1935).
- [91] H.B. Dunford. *Elements of Diatomic Molecular Spectra* (Addison-Wesley Publ. Co, Reading, Massachusetts, 1968).
- [92] M. Diem. *Quantum Mechanical Foundations of Molecular Spectroscopy*, 1st Ed. (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2021).
- [93] G.S. Denisov, I.G. Denisov. *Spectr. Acta A*, **262** (12), 120111 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120111
- [94] A.A. Zavitsas. *J. Mol. Spectr.*, **236** (2), 168 (2006). DOI: 10.1016/j.jms.2006.01.008
- [95] H.Y. Abdullah. *Bull. Mater. Sci.*, **42** (142) 1 (2019). DOI: 10.1007/s12034-019-1824-2
- [96] М. А. Ельяшевич. *Молекулярная спектроскопия* (КОМОКнига, 2-е изд. 2007).
- [97] Г.С. Денисов, К.Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **129** (11), 1375 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.11.51635.2483-21
- [98] К.П. Хьюбер, Г. Герцберг. *Константы двухатомных молекул. Ч. I* (Мир, Москва, 1984). [К.П. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reynolds, New York, 1979)].
- [99] *CRC Handbook of chemistry and physics*, Ed. David R. Lide, 87th ed, Section 9, Spectroscopic Constants of Diatomic Molecules (CRC Press, Boca Raton, FL, 2006).
- [100] R.J. Le Roy. Determining Equilibrium Structures and Potential Energy Functions for Diatomic Molecules, Ch. 6, in: *Equilibrium Molecular Structures*, Eds: J. Demaison, J. E. Boggs, A. G. Csaszar (CRC Press, 2011), p. 159–204.
- [101] R.J. Le Roy, C.C. Haugen, J. Tao, H. Li. *Mol. Phys.*, **109** (3), 435 (2011). DOI: 10.1080/00268976.2010.52734
- [102] J. Koput. *J. Chem. Phys.*, **135** (24), 244308 (2011). DOI: 10.1063/1.3671610
- [103] R.J. Le Roy, D.R.T. Appadoo, R. Colin, P.F. Bernath. *J. Molec. Spectr.*, **236** (2), 178 (2006). DOI: 10.1016/j.jms.2006.01.010
- [104] L. Bytautas, N. Matsunaga, T. Nagata, M.S. Gordon, K. Ruetenberg. *J. Chem. Phys.*, **127** (20), 204301 (2007). DOI: 10.1063/1.2801989
- [105] S. Chattopadhyay, U.S. Mahapatra, R.K. Chaudhuri. *Mol. Phys.*, **112** (20), 2720 (2014). DOI: 10.1080/00268976.2014.906675
- [106] L. Bytautas, N. Matsunaga, T. Nagata, M.S. Gordon, K. Ruetenberg. *J. Chem. Phys.*, **127** (20), 204313 (2007). DOI: 10.1063/1.2805392
- [107] E.A. Colbourn, M. Dagenais, A.E. Douglas, J.W. Raymonda. *Can. J. Phys.*, **54** (13), 1343 (1976).
- [108] Г. Герцберг. *Спектры и строение двухатомных молекул* (ИЛ, Москва, 1949), с. 76. [G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Diatomic Molecules* (New York, 1939)].
- [109] Флюгге З. *Задачи по квантовой механике*, т. 1 (Мир, Москва, 1974), с. 191. [S. Flugge, *Practical Quantum Mechanics* (Springer, N.Y, 1974), v. 1, p. 182].
- [110] B.W. Moore, *Basic Physical Chemistry* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1983), p. 589.
- [111] S.K. Dogra, H.S. Randhava, *Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill, 2012), p. 94–100.

- [112] R.K. Hanson, R.M. Spearrin, C.S. Goldenstein. *Spectroscopy and Optical Diagnostics of Gases* (Springer, 2016), p. 52.
- [113] L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, **99** (3), 1851 (1993). DOI: 10.1063/1.465303
- [114] J.A. Coxon, P.G. Hadjigeorgiou. *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, **151**, 133 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.08.028
- [115] J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven. *Science*, **324** (5934), 1548 (2009). DOI: 10.1126/science.1174326
- [116] M. Lesiuk, M. Przybytek, J.G. Balcerzak, M. Musial, R. Moszynski. *J. Chem. Theory Comput.*, **15** (4), 2470 (2019). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00845
- [117] A.V. Mitin. *Chem. Phys. Lett.*, **682**, 30 (2017). DOI: 10.1016/j.cplett.2017.05.071
- [118] A.B. McCoy. *Chem. Phys. Lett.*, **501** (4–6), 603 (2011). DOI: 10.1016/j.cplett.2010.11.065
- [119] R.T. Birge, H. Sponer. *Phys. Rev.*, **28** (2), 259 (1926).
- [120] А. Гейдон. *Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул* (ИЛ, Москва, 1949). [A.G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*. 2d Ed. Chapman & Hall, L. 1968].
- [121] I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions* (Wiley, Chichester, 2006). P. 191.
- [122] M.N. Angelova, V.K. Dobrev, A. Frank. *Eur. Phys. J. D*, **31** (1), 27 (2004) DOI: 10.1140/epjd/e2004-00111-6
- [123] G. Herzberg, L.L. Howe. *Can. J. Phys.*, **37** (5), 636 (1959).