Теоретическое описание спектроскопических констант катиона SiO^+

© П.Д. Турченко[1,2], Л.В. Скрипников[1,2]

[1] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“,
Гатчина, Ленинградская область, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: p.d.turchenko@ya.ru, leonidos239@gmail.com

Поступила в редакцию 04.05.2026 г.
В окончательной редакции 04.05.2026 г.
Принята к публикации 13.05.2026 г.

Недавно был предложен эксперимент на молекуле SiO^+ по измерению эффектов нарушения пространственной чётности в фундаментальных взаимодействиях. Это требует её всестороннего теоретического изучения. В настоящей работе выполнены расчёты спектроскопических свойств основного и первого возбуждённого электронных состояний этой молекулы. При решении электронной задачи использовалась теория связанных кластеров с учётом возбуждений вплоть до четырёхкратных в рамках метода CCSDTQ, а также выполнена систематическая оценка погрешности. При решении задачи нахождения спектроскопических констант использовалась модель расширенного осциллятора Морзе. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с последними измерениями.

Ключевые слова: молекулярный катион SiO^+, энергии переходов $A^2\Pi - X^2\Sigma$ и $A^2\Pi_{1/2} - X^2\Sigma_{1/2}$, спектроскопические константы состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$.

DOI: 10.61011/OS.2026.09.63812.9666-26

Введение

Актуальность изучения молекулярного иона SiO^+ рождена интересом к его приложениям в фундаментальных и прикладных областях физики. Этот ион естественным образом входит в цепочки реакций в межзвёздной среде, в которых образуется SiO [1,2], газовый индикатор внутренней зоны в околозвёздных оболочках [3]. Было продемонстрировано, что SiO^+ на практике поддаётся лазерному охлаждению [4–6]. Изучается возможность его использования в качестве молекулярного кубита в квантовых вычислениях [7].

Измерение анапольного момента ядра ^{29}Si и иных локализованных в нём спин-зависимых эффектов, которые нарушают $\mathscr{P}$-чётность, является ещё одной уникальной задачей, где этот катион был недавно предложен в качестве перспективной системы [8]. Для подготовки и интерпретации таких экспериментов требуются всесторонние теоретические исследования различных параметров электронной и молекулярной структуры, в том числе спектроскопических постоянных и энергий переходов, которые позволяют построить надёжную теоретическую модель описания рассматриваемой системы [9,10].

В 1940 г. Панкхерст впервые наблюдал эмиссионный спектр катиона монооксида кремния SiO^+ в высоковольтном разряде через кварцевый капилляр и ошибочно отнёс его к диоксиду кремния SiO_2 [11]. В 1943 г. Вудс воспроизвёл этот эксперимент и корректно отнёс наблюдаемые полосы к переходу $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ в ионе SiO^+ [12]. В 1968 г. Нагарадж и Верма возбуждали эмиссионные спектры в высокочастотном (ВЧ) разряде и наблюдали наложение полос SiO^+ и SiN (в том числе полосу Вудса), ошибочно интерпретировав их как принадлежащие исключительно SiO^+ [13]. В 1969 г. Данн и соавторы весь этот спектр ошибочно отнесли к SiN [14]. В 1973 г. Сингх и соавторы также получили эмиссионные спектры в ВЧ-разряде и корректно идентифицировали полосу Вудса как принадлежащую SiO^+, а остальные полосы — SiN [15]. В том же году Лагерквист и соавторы методом импульсного фотолиза наблюдали спектры поглощения SiO в вакуумном ультрафиолете и обнаружили ридберговские состояния, сходящиеся к основному состоянию SiO^+ [16]. В 1978 г. Колбоурн и соавторы получили ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр SiO и при помощи расчётов методом MS X_α-переходного состояния определили характеристики трёх низших электронных состояний SiO^+ [17]. В 1979 г. Гхош и соавторы окончательно подтвердили правоту Вудса, измерив спектры $Si^{16}O^+$ и $Si^{18}O^+$ в микроволновом (СВЧ) разряде [18]. С 1993 по 1998 гг. Чжан, Шолль, Кэмерон, Рознер и Холт опубликовали серию работ по лазерно индуцированной флуоресценции на быстром ионном пучке и значительно уточнили спектроскопические константы, полученные Гхошем и соавторами [19–23].

В 1977 г. Чонг и Такахата опубликовали теоретическую работу по расчёту фотоэлектронных спектров, в которой анализировали нижние состояния SiO^+ по теории возмущения Рэлея–Шрёдингера третьего порядка (РТ3) [24]. В 1982 г. Вернер и соавторы представили теоретическую работу по изучению SiO^+ на уровне многоконфигурационного самосогласованного

поля MCSCF [25]. В 1993 г. Лукас и соавторы, а затем в 1994 г. Болдырев и соавторы изучали SiO^+ на уровне теории возмущения Мёллера–Плессета второго порядка (MP2) [26,27]. С 1998 по 1999 гг. Цай и Франсуа опубликовали серию работ по теоретическому исследованию SiO^+, в которых демонстрировали использование методов полного активного пространства самосогласованного поля CASSCF, многоссылочного конфигурационного взаимодействия MRCI и связанных кластеров CC [28–30]. В 2003 г. Чаттопадхьяя и соавторы впервые провели релятивистский расчёт на уровне MRCI [31]. В 2012 г. Ши и соавторы провели серию релятивистских расчётов, описав многочисленные поправки на уровне MRCI [32]. Наконец, в 2019 г. Ли и соавторы опубликовали две работы с релятивистскими расчётами на уровне MRCI [33,34].

Целью настоящей работы является надёжное теоретическое исследование энергии перехода между основным и первым возбуждённым электронными состояниями этого катиона с подробной оценкой погрешности. Также рассчитываются основные спектроскопические константы катиона $^{28}Si^{16}O^+$ с акцентом на способы аппроксимации кривых потенциальных энергий и анализ устойчивости результатов.

Теория

Описание электронной структуры начинается с *ab initio* расчётов функции электронной энергии $U_{ai}(R)$, зависящей от межъядерного расстояния R. В настоящей работе для вычисления этой функции используется семейство односсылочных методов связанных кластеров [35]. Метод связанных кластеров CCSD учитывает однократные и двукратные кластерные возбуждения итеративно. Метод CCSDT в дополнение к итеративным однократным и двухкратным возбуждениям итеративно учитывает трёхкратные возбуждения. Метод CCSDTQ аналогично учитывает итеративные четырёхкратные возбуждения [36]. Методы CCSD(T) и CCSDT(Q) в отличие от CCSDT и CCSDTQ учитывают трёхкратные и четырёхкратные возбуждения соответственно на пертурбативном уровне [37,38].

Для учёта релятивистских эффектов применяется метод обобщённого релятивистского эффективного потенциала остова (generalized relativistic effective core potential, GRECP) [39,40] с рассмотрением его валентного приближения. Для атома Si используется оператор GRECP, который позволяет исключить из явного рассмотрения электроны $1s^2$ Si, в то время как для атома O соответствующий оператор не приводит к исключению каких-либо электронов, а вводится только для описания релятивистских эффектов.

В настоящей работе рассматриваются молекулярные термы основного и первого возбуждённого электронных состояний молекулярного катиона SiO^+. Соответствующие энергии $U_{ai}(R)$ вычисляются в скалярно-релятивистском приближении. При расчёте энергии перехода T_e между релятивистскими состояниями $X^2\Sigma_{1/2}$ и $A^2\Pi_{1/2}$ учитывается поправка на спин-орбитальное взаимодействие.

Построение кривых потенциальной энергии (potential energy curves, PECs) для скалярно-релятивистских состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$ сводится к аппроксимации значений $U_{ai}(R)$ при помощи модели расширенного осциллятора Морзе (expanded Morse oscillator, EMO), предложенной в работе [41]:

$$U(R) = D_e\left[1 - \exp\left(-\beta\left(z\right)\left(R - R_e\right)\right)\right]^2,$$
$$z = \frac{R - R_e}{R + R_e}, \qquad \beta\left(z\right) = \sum_{p=0}^{P} \beta_p z^p, \tag{1}$$

где D_e — энергия диссоциации, а R_e — равновесное расстояние.

Константа D_e представляет собой разность суммы энергий изолированных атомов Si^+ и O (асимптотического предела) и минимального значения кривой $U(R_e)$, а константа R_e находится предварительно путём локальной аппроксимации PEC вблизи её минимума гладкими кривыми. Далее при аппроксимации значений $U_{ai}(R)$ выражением (1) D_e и R_e фиксируются, а методом наименьших квадратов (МНК) рассчитываются параметры $\{\beta_p\}$.

Выбор потенциала EMO обусловлен тем, что он имеет правильное поведение вблизи равновесного расстояния, а также имеет хорошие аналитические свойства, в числе которых — бесконечная дифференцируемость.

Константы ω_e и B_e вычисляются через вторую производную потенциала по R в равновесии $U^{(2)}(R_e)$ и приведённую массу μ соответственно [42]:

$$\omega_e = \sqrt{\frac{U^{(2)}(R_e)}{\mu}}, \quad B_e = \frac{\hbar}{2\mu R_e^2}, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}, \tag{2}$$

где M_1 и M_2 — массы составляющих молекулу ядер.

Погрешность расчётов оценивается на основе источников ошибок решения электронной задачи и аппроксимации. К источникам ошибок решения электронной задачи относятся неполнота базисного набора, вариация уровня учёта эффектов электронной корреляции и учёта эффектов спин-орбитального взаимодействия. Суммарная теоретическая погрешность оценивается как корень из суммы квадратов всех рассмотренных погрешностей. Для оценки качества аппроксимации значений $U_{ai}(R)$ вычисляется среднеквадратичная ошибка (root mean square error, RMSE):

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left(U_{ai}(R_n) - U(R_n)\right)^2}, \tag{3}$$

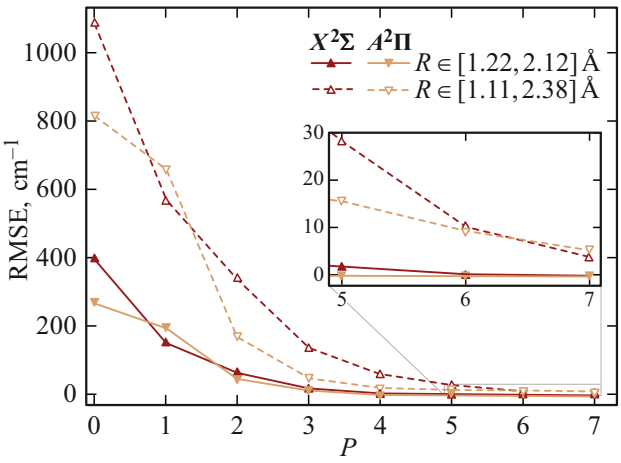
где N — число значений $U_{ai}(R)$. Стандартная формула погрешности косвенных измерений используется при

пересчёте спектроскопических констант из имеющихся литературных данных.

Для Si и O в работе используются базисные наборы dyall.ae2z, dyall.ae3z, dyall.ae4z [43] (далее для краткости обозначаются как dz, tz и qz соответственно). С опорой на последние строятся расширенные базисные наборы — расконтрактированный QZ с составом (32s 25p 18d 13f 4g 3h 2i) для Si и контрактированный с составом (25s 19p 12d 8f 3g 2h)/[25s 19p 12d 8f 7g 5h] для O. Для контрактации функций в базисе для кислорода, а также построения g-, h- и i-функций использовался метод построения компактных базисных наборов [9,44–46].

Когда в расчёте для Si и O используются базисные наборы одинакового уровня, то обозначение для этих базисных наборов общее – например, QZ. Если используются базисные наборы разного уровня, то используется обозначение „суммы“ типа QZ+qz (на первом месте стоит обозначение базисного набора для Si).

Электронные расчёты выполняются в программах DIRAC [47,48], MRCC [49,50] и CFOUR [51,52].



Зависимости RMSE(P) от степени полинома P для аппроксимаций ЕМО для состояний $X^2\Sigma$ (маркеры ▲ и △) и $A^2\Pi$ (маркеры ▼ и ▽), рассчитанных на уровне QZ/CCSD(T)-19e. Сплошные линии и закрашенные маркеры — интервал $R \in [1.22, 2.12]$ Å, штриховые линии и полые маркеры — $R \in [1.11, 2.38]$ Å. Значения RMSE представлены в cm^{-1}.

Результаты

Построение кривых потенциальной энергии

На начальном этапе работы с использованием расширенного базисного набора QZ при корреляции 19 электронов на уровне скалярно-релятивистского гамильтониана и теории CCSD(T) (QZ/CCSD(T)-19e) рассчитывается асимптотический предел, к которому диссоциируют состояния $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$. Он представляет из себя сумму значений электронных энергий атомов Si^+ и O с конфигурациями основных состояний. На том же уровне теории при 90 значениях R, находящихся на промежутке от 1.11 Å до 2.38 Å, рассчитываются значения $U_{ai}^{\Sigma}(R)$ и $U_{ai}^{\Pi}(R)$, отвечающие состояниям $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$, после чего путём прибавления к ним поправки на суперпозиционную базисную ошибку (basis set superposition error, BSSE) получаются значения энергий на уровне QZ/CCSD(T)-19e (здесь и далее предполагается учёт поправки на BSSE, если не указано иное). Далее выбираются поднаборы точек вблизи минимумов кривых $U_{ai}^{\Sigma}(R)$ и $U_{ai}^{\Pi}(R)$ и аппроксимируются B-сплайнами, обыкновенными полиномами или полиномами Чебышёва, степени которых варьируются от 3 до 7. В результате получаются аппроксимированные значения минимумов энергий $U^{\Sigma}(R_e^{\Sigma})$ и $U^{\Pi}(R_e^{\Pi})$ и значения равновесных расстояний R_e^{Σ} и R_e^{Π} с точностью аппроксимации до шестого знака вне зависимости от выбора гладких кривых при данных фиксированных PECs.

Энергии диссоциации D_e^{Σ} и D_e^{Π} рассчитываются как разности асимптотического предела и аппроксимированных минимумов энергий $U^{\Sigma}(R_e^{\Sigma})$ и $U^{\Pi}(R_e^{\Pi})$. При фиксированных значениях R_e^{Σ}, R_e^{Π}, D_e^{Σ} и D_e^{Π} для энергий $U_{ai}^{\Sigma}(R)$ и $U_{ai}^{\Pi}(R)$ на всём промежутке $R \in [1.11, 2.38]$ Å выполняются соответствующие серии аппроксимаций потенциалом ЕМО (1), в которых степень полинома в экспоненте P принимает значения от 0 до 7. Аналогичные серии аппроксимаций реализуются на более узком промежутке $R \in [1.22, 2.12]$ Å. Для каждой серии по формуле (3) вычисляются значения RMSE при соответствующих P и наносятся на график зависимости RMSE(P), представленный на рисунке.

Из графика RMSE(P) видно, что с ростом числа P значения RMSE быстро убывают; для серий при $R \in [1.22, 2.12]$ Å наблюдается сходимость после достижения значения $P = 6$.

Поскольку для построения PECs в работе используется односсылочный метод CCSD(T), то достоверность результатов падает с ростом абсолютных значений кластерных амплитуд. В рамках выбранной расчётной схемы амплитуды невелики вблизи значений R_e, однако при удалении от положений равновесия значения амплитуд растут. Это является одной из причин отсутствия сходимости значений RMSE(P) для промежутка $R \in [1.11, 2.38]$ Å. Поэтому физически осмысленные аппроксимации достигаются на околоравновесных межъядерных расстояниях. Следует отметить, что для целей настоящей работы диапазона значений $R \in [1.22, 2.12]$ Å достаточно.

Энергия электронного перехода

Полученные результаты для T_e приведены в табл. 1. Представленный в первой строке этой таблицы опорный вклад в T_e вычисляется на уровне QZ+qz/CCSD(T)-19e, погрешность от округления значений R_e указана в скобках. Далее на этом же уровне теории учитывается поправка на BSSE.

Таблица 1. Вклады в значения скалярно-релятивистской и релятивистской энергий электронных переходов $T_e(A^2\Pi)$ и $T_e(A^2\Pi_{1/2})$ соответственно. Значения приведены в cm^{-1}. В скобках указаны погрешности электронного расчёта

Вклад	Значение
CCSD(T)	1629(58)
BSSE	−9(9)
Поправка на базис	65(75)
CCSDT−CCSD(T)	525(71)
CCSDTQ−CCSDT	2(2)
Спин-орбита	62(10)
$T_e(A^2\Pi)$	2212(119)
$T_e(A^2\Pi_{1/2})$	2274(120)

Рассмотрение разности QZ/CCSD(T)-19e и QZ+qz/CCSD(T)-19e позволяет оценить вклады в T_e и в погрешность по базису от улучшения базисного набора на кислороде до уровня QZ, равные 65 cm^{-1}. Разность между QZ+qz/CCSD(T)-19e и qz/CCSD(T)-19e даёт погрешность от улучшения базисного набора на Si до уровня QZ, равную 39 cm^{-1}.

Далее вычисляется вклад от полных итеративных трёхкратных возбуждений, который рассчитывается как разность значений T_e на уровнях CCSDT и CCSD(T). Из-за ограниченности вычислительных ресурсов он оценивается как сумма следующих слагаемых: (i) основного вклада — разности qz/CCSDT-9e/10au и qz/CCSD(T)-9e/10au, равной 573 cm^{-1} (далее для краткости используются обозначения вида qz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/10au, где последнее число означает порог включения виртуальных орбиталей в корреляционный расчёт по их энергиям); (ii) поправки на учёт высоколежащих виртуальных орбиталей до 300 a. u. – разности tz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/300au и tz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/10au, равной −51 cm^{-1} (учёт орбиталей с энергиями выше 300 a. u. в базисе dz даёт пренебрежимо малую поправку менее 1 cm^{-1}); (iii) поправки на учёт итерационных трёхкратных возбуждений 10 остовных электронов — разности между dz/[CCSDT−CCSD(T)]-19e/300au и dz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/300au, равной 3 cm^{-1}.

Погрешность этого вклада „CCSDT−CCSD(T)“ вычисляется как корень из суммы квадратов (i) разности tz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/10au и qz/[CCSDT−CCSD(T)]-9e/10au, равной 60 cm^{-1}; (ii) разности между поправками [CCSDT−CCSD(T)]-9e/300au в базисах tz и dz, равной 38 cm^{-1}; (iii) всего вклада от 10 остовных электронов в рассматриваемую поправку.

Вклад от четырёхкратных возбуждений рассчитывается как dz/[CCSDTQ−CCSDT]-9e/300au и составляет 2 cm^{-1}. Стоит отметить, что в обсуждаемой расчётной схеме результат подхода CCSDT(Q) оказывается заниженным примерно на 40 % относительно результата полного метода CCSDTQ, поэтому этот подход в настоящей работе не используется.

Таблица 2. Скалярно-релятивистская и релятивистская электронные энергии переходов $T_e(A^2\Pi)$ и $T_e(A^2\Pi_{1/2})$ соответственно: сравнение с известными экспериментальными и теоретическими работами. Значения приведены в cm^{-1}

Источник	$T_e(A^2\Pi)$	$T_e(A^2\Pi_{1/2})$
Авторы	2212(119)	2274(120)
Эксперимент [17][a]		887(114)
Эксперимент [21][b]		2241.48(40)
Эксперимент [23]		2242.25(28)
MCSCF [25]	2164	
CASSCF [29][c]	3229.9	
MRCI [29][c]	2077.3	
MRCI+Q [29][c]	1804.8	
CCSD(T) [29][c]	2312.5	
MRCI [30]	1879	
MRCI [31]	790	810
MRCI+Q+CV+DK [32]	2182.9	2249.18
MRCI+Q [32]	2240.18	2306.46
MRCI-F12+Q [33]	2397	2422
MRCI+Q+DK [34]	2201	2422

[a] $T_e = 887(114)$ cm^{-1} оценивается как разность адиабатических потенциалов ионизации переходов $SiO^+(X^2\Sigma) - SiO(X^1\Sigma)$ и $SiO^+(A^2\Pi) - SiO(X^1\Sigma)$, равных 11.61(1) eV и 11.72(1) eV соответственно.

[b] На основе $T_0^A = 2133.014(9)$ cm^{-1} и других спектроскопических констант, приведённых в работе, с использованием оригинального выражения (1) можно рассчитать значения $E^X(0,0) = 579.2633(17)$ cm^{-1} и $E^A(0,0) - T_e^A = 470.8(4)$ cm^{-1}. Тогда $T_e^A = T_0^A + E^X(0,0) - \left[E^A(0,0) - T_e\right] = 2241.48(40)$ cm^{-1}.

[c] В работе встречались T_e в диапазоне от 615.7 до 3378.2 cm^{-1}, однако для краткости вслед за Цаем и Франсуа в настоящей таблице представлены лучшие по их мнению значения.

Поправка на спин-орбитальное взаимодействие рассчитывается как разность релятивистского значения T_e на уровне tz/CCSDT-9e/10au+SO (здесь слагаемое GRECP, описывающее спин-орбитальное взаимодействие, включается в рассмотрение на этапе расчёта одно- и двухэлектронных интегралов) и скалярно-релятивистского значения T_e на уровне tz/CCSDT-9e/10au и составляет 62 cm^{-1}. В качестве оценки погрешности этой поправки рассматривается аналогичная разность на уровне CCSD, отличающаяся менее чем на 10 cm^{-1} от самой поправки.

Все описанные вклады суммируются для получения итоговых значений скалярно-релятивистской $T_e(A^2\Pi)$ и релятивистской $T_e(A^2\Pi_{1/2})$ энергий перехода (отличаются на значение вклада от спин-орбитального взаимодействия).

Полученные результаты сравниваются в табл. 2 с известными экспериментальными и предыдущими теоретическими значениями. Из табл. 2 следует, что полученные скалярно-релятивистская $T_e(A^2\Pi)$ и релятивистская $T_e(A^2\Pi_{1/2})$ энергии перехода согласуются в рамках консервативно оценённой погрешности расчёта с последними экспериментами по лазерно индуцированной флуоресценции на быстром пучке ионов [21,23].

Таблица 3. Спектроскопические константы ω_e^{Σ} и ω_e^{Π} для катиона $^{28}Si^{16}O^+$, отвечающие его состояниям $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$ соответственно, при различных степенях P потенциала EMO. Результаты приведены в cm^{-1}

P	0	1	2	3	4	5	6	7
ω_e^{Σ}	1153	1177	1143	1146	1151	1150	1150	1150
ω_e^{Π}	956	980	964	951	952	953	953	953

С результатами эксперимента [17] согласия нет, однако это связано с некорректным анализом фотоэлектронных спектров, полученных в этой работе. Как позднее было показано, корректный анализ позволяет увеличить значение энергии перехода более чем на 1000 cm^{-1} [21], что ставит её в разумное согласие с результатами настоящей работы и экспериментами [21,23].

Значения $T_e(A^2\Pi)$ и $T_e(A^2\Pi_{1/2})$, полученные в настоящей работе, находятся в разумном соответствии с результатами почти всех теоретических работ, представленных в табл. 2. При этом следует отметить, что нам не удалось найти оценки погрешности предыдущих расчётов.

Также из табл. 2 следует, что поправка на спин-орбитальное взаимодействие, вычисляемая как разность значений $T_e(A^2\Pi_{1/2}) - T_e(A^2\Pi)$ из работы [32], составляет 66 cm^{-1} для обоих представленных уровней теории. Это значение находится в разумном согласии с нашей поправкой 62(10) cm^{-1}.

Спектроскопические константы

Для состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$, описываемых на уровне QZ/CCSD(T)-19e, вычисляются основные спектроскопические константы R_e, ω_e и B_e. Соответствующие энергии аппроксимируются на интервале $R \in [1.22, 2.12]$ Å потенциалами EMO различных степеней. Результаты расчёта спектроскопических констант ω_e приводятся в табл. 3.

Для больших степеней P наблюдается сходимость значений ω_e. Видно, что при $P = 5, 6, 7$ значения ω_e равны, в то время как разность значений при $P = 7$ и $P = 0$ (обыкновенный потенциал Морзе) составляет 3 cm^{-1} для обоих состояний. Различия достигают максимальных 34 cm^{-1} в сравнении результатов при $P = 1, 2$ для состояния $X^2\Sigma$ и 29 cm^{-1} в сравнении результатов при $P = 1, 3$ для состояния $A^2\Pi$, что делает их более важными в сравнении с погрешностью электронного расчёта. Эти наблюдения вместе с анализом RMSE служат индикатором устойчивости аппроксимаций PECs.

В табл. 4 приведены значения спектроскопических констант для состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$, вычисленные при аппроксимации потенциалами EMO с полиномом $\beta(z)$ седьмой степени. Для обоих состояний в качестве опорных значений принимаются результаты, получающиеся на основе *ab initio* энергий на уровне QZ/CCSD(T)-19e. Также для оценки погрешностей значений спектроскопических констант, связанных с вариацией уровня теории электронной корреляции и базисного набора, выбираются значения, рассчитанные на уровнях QZ/CCSD-19e и tz/CCSD(T)-19e. Погрешность, связанная с учётом поправки на BSSE для опорных значений, оказывается пренебрежимо малой.

Таблица 4. Значения констант R_e, ω_e и B_e для катиона $^{28}Si^{16}O^+$, полученные на уровнях теории QZ/CCSD(T), QZ/CCSD и tz/CCSD(T). В каждом случае коррелируется 19 электронов и учитывается поправка на BSSE, что не отражено в таблице для краткости записи

Уровень теории	R_e, Å	ω_e, cm^{-1}	B_e, cm^{-1}
$X^2\Sigma$			
QZ/CCSD(T)	1.5165	1150	0.7203
QZ/CCSD	1.5172	1142	0.7197
tz/CCSD(T)	1.521	1134	0.7160
Итого	1.5165(45)	1150(18)	0.7203(43)
$A^2\Pi$			
QZ/CCSD(T)	1.6345	953	0.6200
QZ/CCSD	1.6275	969	0.6254
tz/CCSD(T)	1.6385	943	0.6170
Итого	1.6345(81)	953(19)	0.6200(62)

Значения констант, приведённые в табл. 4, сравниваются со значениями, полученными в имеющихся экспериментальных и теоретических работах, которые приведены в табл. 5.

В некоторых экспериментальных работах приводятся значения наблюдаемых величин, из которых можно получить оценки для спектроскопических констант. Для оценки ω_e на основе значения эффективной колебательной частоты ω_0 вблизи минимума PEC и значения ангармонической поправки $\omega_e x_e$ используется квадратичное по $(\nu + 1/2)$ приближение для колебательного терма $G(\nu)$:

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2. \qquad (4)$$

Тогда в рамках этого приближения вычисление ω_e в терминах Херцберга (см. выражение (III, 77) в [57]) сведётся к рассмотрению суммы

$$\omega_e = \omega_0 + \omega_e x_e. \qquad (5)$$

При этом расстояние между соседними колебательными термами $\Delta G(\nu + 1/2)$ задаётся соотношением

$$\Delta G(\nu + 1/2) = G(\nu + 1) - G(\nu) = \omega_e - 2\omega_e x_e(\nu + 1). \qquad (6)$$

Для оценки B_e используется линейное по $(\nu + 1/2)$ приближение для наблюдаемых значений B_ν:

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right). \qquad (7)$$

Таблица 5. Значения спектроскопических констант R_e, ω_e и B_e для состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$ катиона $^{28}Si^{16}O^+$

Метод	$X^2\Sigma$			$A^2\Pi$		
	R_e, Å	ω_e, cm^{-1}	B_e, cm^{-1}	R_e, Å	ω_e, cm^{-1}	B_e, cm^{-1}
CCSD(T) (настоящая работа)	1.5165(45)	1150(18)	0.7203(43)	1.6345(81)	953(19)	0.6200(62)
Эксперимент						
Эмиссионный (разряд) [12]	1.5044[a]		0.7320[b]			
Эмиссионный (ВЧ-разряд) [53,54]				1.6475[a]	976.06[c]	0.6103[c]
Эмиссионный (ВЧ-разряд) [15]	1.5160[a]		0.7207[d]			
Абсорбционный (фотолиз) [16]	∼ 1.5383[a]	∼ 1134[e]	∼ 0.7			
Фотоэлектронный [17]	1.512(10)		0.7246(96)[f]	1.645(10)	1030(30)	0.6121(74)[f]
Эмиссионный (СВЧ-разряд) [18]	1.5161(3)[a]	1171(10)[g]	0.72068(27)[h]			
ЛИФ (пучок) [19]	1.51622(1)[a]		0.720554(11)[i]			
ЛИФ (пучок) [21]	1.51622(1)[a]	1161.974(3)	0.72055(1)	1.6360(3)[a]	944.1(8)	0.6189(2)
ЛИФ (пучок) [23]	1.516152(4)[a]	1162.1823(27)	0.7206159(36)	1.63642(4)[a]	946.28(32)	0.618588(31)
ЛИФ (криогенная ячейка) [7]	1.51624(14)[a]		0.72053(13)[j]			
ЛИФ (криогенная ячейка) [7]	1.51622(3)[a]		0.72056(3)[k]			
Предыдущая теория						
MS X_α [17]	1.451	1435	0.7868[f]	1.655	921	0.6048[f]
PT3 [24]	1.5015[l]	1281	0.73	1.6533[l]	863	0.61
MCSCF [25]	1.524	1148	0.713	1.644	945	0.613
MP2 [26]	1.542		0.6967[f]			
MP2 [27]	1.534	1051	0.7039[f]	1.651	938	0.6077[f]
MRCI [28]	1.5254	1153	0.71093			
MRCI+Q [28]	1.5303	1143	0.70735			
CASSCF [29]	1.5124	1197.9	0.72426	1.6423	953.4	0.61324
MRCI [29]	1.5173	1169.6	0.72072	1.6364	954.5	0.61862
MRCI+Q [29]	1.5231	1145.7	0.71411	1.6390	944.3	0.61651
CCSD(T) [29]	1.5192	1165.1	0.71730	1.6388	945.6	0.61685
MRCI [30]	1.5295	1166.9	0.70785	1.6443	933.2	0.61282
MRCI [31]	1.538	1125	0.7003[f]	1.656	923	0.6040[f]
MRCI+Q+CV+DK [32]	1.5173	1158.35	0.71948	1.6342	947.280	0.620094
MRCI+Q [32]				1.6430	934.676	0.613622
MRCI-F12+Q [33]	1.519	1159	0.7183	1.641	929	0.6150
MRCI+Q+DK [34]	1.5228	1148	0.7143	1.6430	929	0.6137

[a] R_e пересчитано через соответствующее ему в таблице B_e по связывающей их формуле из выражения (2).
[b] $B_e = 0.7320$ cm^{-1} пересчитано по (8) на основе $B_0 = 0.7253$ cm^{-1} и $B_1 = 0.712$ cm^{-1}.
[c] Изначально значения были ошибочно отнесены к состоянию $X^2\Sigma$. $B_e = 0.6103$ cm^{-1} и расстояние $\Delta G(1/2) = 964.92$ cm^{-1} между двумя соседними низшими колебательными термами, вычисленное по формуле (6) с использованием $\omega_e x_e = 5.57$ cm^{-1} из этих работ, согласуются с обсуждаемыми в работах [21,24] $B_e \sim 0.61$ cm^{-1} и $\Delta G(1/2) \sim 965$ cm^{-1}, где предлагается приписать эти константы состоянию $A^2\Pi$.
[d] $B_e = 0.7207$ cm^{-1} пересчитано по (7) на основе $B_0 = 0.7178$ cm^{-1} и взятого из [23] $\alpha_e = 5.87114(60) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.
[e] $\omega_e \sim 1134$ cm^{-1} пересчитано по (6) на основе $\Delta G(1/2) \sim 1120$ cm^{-1} и взятого из [23] $\omega_e x_e = 6.9698(15)$ cm^{-1}.
[f] B_e пересчитано через соответствующее ему в таблице R_e по связывающей их формуле из выражений (2).
[g] $\omega_e = 1171(10)$ cm^{-1} пересчитано по (5) на основе $\omega_0 = 1164(10)$ cm^{-1} и взятого из [23] $\omega_e x_e = 6.9698(15)$ cm^{-1}.
[h] $B_e = 0.72068(27)$ cm^{-1} пересчитано по (8) на основе $B_0 = 0.71762(7)$ cm^{-1} и $B_1 = 0.7115(5)$ cm^{-1}.
[i] $B_e = 0.720554(11)$ cm^{-1} пересчитано по (7) на основе $B_0 = 0.717618(11)$ cm^{-1} и взятого из [23] $\alpha_e = 5.87114(60) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.
[j] $B_e = 0.72053(13)$ cm^{-1} пересчитано по (7) на основе $B_0 = 0.71760(13)$ cm^{-1} и взятого из [23] $\alpha_e = 5.87114(60) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.
[k] $B_e = 0.72056(3)$ cm^{-1} пересчитано по (7) на основе $B_0 = 0.71762(3)$ cm^{-1} и взятого из [23] $\alpha_e = 5.87114(60) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.
[l] В работе приведены разности $R_c^\Sigma - R_p = -0.0082$ Å и $R_c^\Pi - R_p = 0.1436$ Å, где R_c^Σ и R_c^Π – значения R_e для состояний $X^2\Sigma$ и $A^2\Pi$ SiO^+, а R_p – значение R_e для основного состояния SiO соответственно. Поскольку Чонг и Такахата ссылаются на справочник Розена [55], то имеется в виду значение $R_p = 1.5097$ Å, впервые полученное Тёррингом [56].

В частности, из выражения (7) следует, что

$$B_e = \frac{3B_0 - B_1}{2}. \qquad (8)$$

Из табл. 5 следует, что полученные в настоящей работе $R_e^\Sigma = 1.5165(45)$ Å, а вслед за ним и $B_e^\Sigma = 0.7203(43)$ cm^{-1}, согласуются почти со всеми экспериментальными значениями и очень близки к значениям теоретических работ [29,32,33]. Значения $R_e^\Pi = 1.6345(81)$ Å и $B_e^\Pi = 0.6200(62)$ cm^{-1} находятся в разумном согласии со всеми экспериментальными и очень близки к теоретическим из [29,32–34]. Рассчи-

танные $\omega_e^{\Sigma} = 1150(18)$ cm^{-1} в пределах погрешности совпадают со всеми экспериментами и находятся в разумном согласии с теорией [25,28–30,32–34]. Рассчитанные значения $\omega_e^{\Pi} = 953(19)$ cm^{-1} находятся в разумном согласии с результатами последних экспериментов [21,23] и близки к теоретическим значениям из работ [25,27,29,30,32].

Заключение

В работе была вычислена энергия перехода T_e, которая в пределах оцененной погрешности совпадает с экспериментальной. Вычислены основные спектроскопические константы R_e, ω_e и B_e, которые также согласуются с экспериментальными значениями в рамках погрешности. Это демонстрирует возможности развитой в настоящей работе модели расчёта параметров молекулярной структуры катиона SiO^+, которая сможет быть далее использована для расчёта других параметров этой системы.

Благодарности

Мы выражаем благодарность А.Р. Саетгараеву и П.А. Квасову за поддержку и ценные замечания.

Финансирование работы

Электронные расчёты выполнены при поддержке гранта РНФ № 24-12-00092. Расчёт спектроскопических констант выполнен при поддержке фонда „БАЗИС“ № 24-1-1-36-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J.L. Turner, A. Dalgarno. Astrophys. J., **213**, 386 (1977).
[2] W.D. Langer, A.E. Glassgold. Astrophys. J., **352**, 123 (1990).
[3] R.E.S. Clegg, L.J. van Jzendoorn, L.J. Allamandola. Mon. Not. R. Astron. Soc., **203** (1), 125 (1983).
[4] P.R. Stollenwerk, I.O. Antonov, S. Venkataramanababu, Y.-W. Lin, B.C. Odom. Phys. Rev. Lett., **125** (11), 113201 (2020).
[5] P.R. Stollenwerk, B.C. Odom, D.L. Kokkin, T. Steimle. J. Mol. Spectrosc., **332**, 26–32 (2017).
[6] J.H.V. Nguyen, C.R. Viteri, E.G. Hohenstein, C.D. Sherrill, K.R. Brown, B. Odom. New J. Phys., **13** (6), 063023 (2011).
[7] G.-Z. Zhu, G. Lao, C. Ho, W.C. Campbell, E.R. Hudson. J. Mol. Spectrosc., **384**, 111582 (2022).
[8] J. Karthein, S.M. Udrescu, S.B. Moroch, I. Belosevic, K. Blaum, A. Borschevsky, Y. Chamorro, D. DeMille, J. Dilling, R.F. Garcia Ruiz, N.R. Hutzler, L.F. Pašteka, R. Ringle. Phys. Rev. Lett., **133** (3), 033003 (2024).
[9] M. Athanasakis-Kaklamanakis, S.G. Wilkins, L.V. Skripnikov, Á. Koszorús, A.A. Breier, O. Ahmad, M. Au, S.W. Bai, I. Belošević, J. Berbalk, R. Berger, C. Bernerd, M.L. Bissell, A. Borschevsky, A. Brinson, K. Chrysalidis, T.E. Cocolios, R.P. de Groote, A. Dorne, C.M. Fajardo-Zambrano, R.W. Field, K.T. Flanagan, S. Franchoo, R.F. Garcia Ruiz, K. Gaul, S. Geldhof, T.F. Giesen, D. Hanstorp, R. Heinke, P. Imgram, T.A. Isaev, A.A. Kyuberis, S. Kujanpää, L. Lalanne, P. Lassègues, J. Lim, Y.C. Liu, K.M. Lynch, A. McGlone, W.C. Mei, G. Neyens, M. Nichols, L. Nies, L.F. Pašteka, H.A. Perrett, A. Raggio, J.R. Reilly, S. Rothe, E. Smets, S.M. Udrescu, B. van den Borne, Q. Wang, J. Warbinek, J. Wessolek, X.F. Yang, C. Zülch. Nat. Comm., **16** (1), 2139 (2025).
[10] G. Arrowsmith-Kron, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, J. Ballof, R. Berger, A. Borschevsky, A.A. Breier, F. Buchinger, D. Budker, L. Caldwell, C. Charles, N. Dattani, R.P. de Groote, D. DeMille, T. Dickel, J. Dobaczewski, C.E. Düllmann, E. Eliav, J. Engel, M. Fan, V. Flambaum, K.T. Flanagan, A.N. Gaiser, R.F. Garcia Ruiz, K. Gaul, T.F. Giesen, J.S.M. Ginges, A. Gottberg, G. Gwinner, R. Heinke, S. Hoekstra, J.D. Holt, N.R. Hutzler, A. Jayich, J. Karthein, K.G. Leach, K.W. Madison, S. Malbrunot-Ettenauer, T. Miyagi, I.D. Moore, S. Moroch, P. Navratil, W. Nazarewicz, G. Neyens, E.B. Norrgard, N. Nusgart, L.F. Pašteka, A.N. Petrov, W.R. Plaß, R.A. Ready, M.P. Reiter, M. Reponen, S. Rothe, M.S. Safronova, C. Scheidenerger, A. Shindler, J.T. Singh, L.V. Skripnikov, A.V. Titov, S.M. Udrescu, S.G. Wilkins, X. Yang. Rep. Prog. Phys., **87** (8), 084301 (2024).
[11] R.C. Pankhurst. Proc. Phys. Soc., **52** (5), 707 (1940).
[12] L.H. Woods. Phys. Rev., **63** (11–12), 426 (1943).
[13] S. Nagaraj, R.D. Verma. Can. J. Phys., **46** (14), 1597 (1968).
[14] T.M. Dunn, K.M. Rao, S. Nagaraj, R.D. Verma. Can. J. Phys., **47** (19), 2128 (1969).
[15] M. Singh, H. Bredohl, F. Remy, I. Dubois. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **6** (12), 2656 (1973).
[16] A. Lagerqvist, I. Renhorn, N. Elander. J. Mol. Spectrosc., **46** (2), 285 (1973).
[17] E. Colbourn, J. Dyke, E. Lee, A. Morris, I. Trickle. Mol. Phys., **35** (3), 873 (1978).
[18] S. Ghosh, J. Van der Linde, R. Verma. J. Mol. Spectrosc., **75** (2), 169 (1979).
[19] L. Zhang, R. Cameron, R.A. Holt, T.J. Scholl, S.D. Rosner. Astrophys. J., **418**, 307 (1993).
[20] R. Cameron, T. Scholl, L. Zhang, R. Holt, S. Rosner. J. Mol. Spectrosc., **169** (2), 352 (1995).
[21] R. Cameron, T. Scholl, L. Zhang, R. Holt, S. Rosner. J. Mol. Spectrosc., **169** (2), 364 (1995).
[22] T.J. Scholl, R. Cameron, S.D. Rosner, R.A. Holt. Can. J. Phys., **73** (1–2), 101 (1995).
[23] S. Rosner, R. Cameron, T. Scholl, R. Holt. J. Mol. Spectrosc., **189** (1), 83 (1998).
[24] D. Chong, Y. Takahata. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **10** (2), 137 (1977).
[25] H.J. Werner, P. Rosmus, M. Grimm. Chem. Phys., **73** (1–2), 169 (1982).
[26] D.J. Lucas, L.A. Curtiss, J.A. Pople. J. Chem. Phys., **99** (9), 6697 (1993).
[27] A.I. Boldyrev, J. Simons, V.G. Zakrzewski, W. von Niessen. J. Phys. Chem., **98** (5), 1427 (1994).
[28] Z.-L. Cai, J. François. Chem. Phys., **234** (1–3), 59 (1998).
[29] Z.-L. Cai, J. François. Chem. Phys. Lett., **282** (1), 29 (1998).
[30] Z.-L. Cai, J. François. J. Mol. Spectrosc., **197** (1), 12 (1999).

[31] S. Chattopadhyaya, A. Chattopadhyay, K.K. Das. J. Mol. Struct. (Theochem), **639** (1–3), 177 (2003).
[32] D. Shi, W. Li, W. Xing, J. Sun, Z. Zhu, Y. Liu. Comput. Theor. Chem., **980**, 73 (2012).
[33] R. Li, G.Y. Liang, X.H. Lin, Y.H. Zhu, S.T. Zhao, Y. Wu. Chin. Phys. B, **28** (4), 043102 (2019).
[34] R. Li, X. Yuan, G. Liang, Y. Wu, J. Wang, B. Yan. Chem. Phys., **525**, 110412 (2019).
[35] R.J. Bartlett, M. Musiał. Rev. Mod. Phys., **79** (1), 291 (2007).
[36] M. Kállay, P.R. Surján. J. Chem. Phys., **115** (7), 2945 (2001).
[37] Y.J. Bomble, J.F. Stanton, M. Kállay, J. Gauss. J. Chem. Phys., **123** (5), 054101 (2005).
[38] M. Kállay, J. Gauss. J. Chem. Phys., **123** (21), 214105 (2005).
[39] A.V. Titov, N.S. Mosyagin. Int. J. Quantum Chem., **71** (5), 359 (1999).
[40] N. Mosyagin, A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, A. Kudrin, E. Pazyuk, A. Stolyarov. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **263**, 107532 (2021).
[41] E.G. Lee, J.Y. Seto, T. Hirao, P.F. Bernath, R.J. Le Roy. J. Mol. Spectrosc., **194** (2), 197 (1999).
[42] J.L. Dunham. Phys. Rev., **41** (6), 721 (1932).
[43] K.G. Dyall. Theor. Chem. Acc., **135** (5), 237 (2016).
[44] L.V. Skripnikov, N.S. Mosyagin, A.V. Titov. Chem. Phys. Lett., **555**, 79 (2013).
[45] L.V. Skripnikov. J. Chem. Phys., **145** (21), 214301 (2016).
[46] L.V. Skripnikov. J. Chem. Phys., **153** (11), 114114 (2020).
[47] T. Saue, R. Bast, A.S.P. Gomes, H.J.A. Jensen, L. Visscher, I.A. Aucar, R. Di Remigio, K.G. Dyall, E. Eliav, E. Fasshauer, T. Fleig, L. Halbert, E.D. Hedegård, B. Helmich-Paris, M. Iliaš, C.R. Jacob, S. Knecht, J.K. Laerdahl, M.L. Vidal, M.K. Nayak, M. Olejniczak, J.M.H. Olsen, M. Pernpointner, B. Senjean, A. Shee, A. Sunaga, J.N.P. van Stralen. J. Chem. Phys., **152** (20), 204104 (2020).
[48] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC15 (2015), written by R. Bast, T. Saue, L. Visscher, H.J. Aa. Jensen, with contributions from V. Bakken, K.G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekstroem, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Fasshauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A.S.P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Ilias, Ch.R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsky, O. Kullie, J.K. Laerdahl, C.V. Larsen, Y.S. Lee, H.S. Nataraj, M.K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y.C. Park, J.K. Pedersen, M. Pernpointner, R. Di Remigio, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A.J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto (http://www.diracprogram.org)
[49] D. Mester, P.R. Nagy, J. Csóka, L. Gyevi-Nagy, P.B. Szabó, R.A. Horváth, K. Petrov, B. Hégely, B. Ladóczki, G. Samu, B.D. Lörincz, M. Kállay. J. Phys. Chem. A, **129** (8), 2086 (2025).
[50] MRCC M. Kállay, P.R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P.B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P.D. Mezei, Á. Ganyecz: The mrcc program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins, J. Chem. Phys. **152**, 074107 (2020); mrcc, a quantum chemical program suite written by M. Kállay, P.R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, P.B. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégely, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P.D. Mezei, Á. Ganyecz. www.mrcc.hu
[51] D.A. Matthews, L. Cheng, M.E. Harding, F. Lipparini, S. Stopkowicz, T.C. Jagau, P.G. Szalay, J. Gauss, J.F. Stanton. J. Chem. Phys., **152** (21), 214108 (2020).
[52] J.F. Stanton, J. Gauss, L. Cheng, M.E. Harding, F. Lipparini, D.A. Matthews, P.G. Szalay, S. Stopkowicz CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package With contributions from A. Asthana, A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, S. Blaschke, Y.J. Bomble, S. Burger, O. Christiansen, A. Datar, D. Datta, F. Engel, R. Faber, J. Greiner, M. Heckert, O. Heun, M. Hilgenberg, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, T. Kirsch, M.-P. Kitsaras, K. Klein, G.M. Kopper, W.J. Lauderdale, J. Liu, L. Melega, T. Metzroth, L. Monzel, L.A. Mück, D.P. O'Neill, T. Nottoli, J. Oswald, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, M. Simons, C. Simmons, A. Tajti, J.H. Thorpe, T. Uhlířová, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts, P. Yergün, C. Yin, C. Zhang, T. Zhao, X. Zheng, and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen), and ECP routines by A.V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, http://www.cfour.de
[53] K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
[54] R. Cornet, I. Dubois, M. Gerkens, E. Tripneaux. Bull. Soc. R. Sci. Liége, **41**, 183 (1972).
[55] B. Rosen. *International Tables of Selected Constants. 17. Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules* (Pergamon Press, Oxford, 1970).
[56] T. Törring. Z. Naturforsch., A, **23** (5), 777 (1968).
[57] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Company, New York, 1950).