

# Аппроксимация электронного терма двухатомной молекулы формулой Морза. Инверсия ангармоничности

© Г.С. Денисов, И.К. Тохадзе, Р.Е. Асфин

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: iktpen1@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.06.2025 г.

В окончательной редакции 24.06.2025 г.

Принята к публикации 25.07.2025 г.

Аппроксимация межатомного потенциала в двухатомных молекулах формулой Морза обычно приводит к завышенному значению энергии связи, вычисленному как  $D'_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$  с использованием известных значений  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , определенных по первым двум колебательным переходам 0–1 и 1–2. Это справедливо для широкого класса молекул, таких как  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $HF$ ,  $HCl$  и многих других. Однако для некоторых молекул и двухатомных ионов экстраполированное значение энергии связи  $D'_e$  оказывается ниже истинного значения  $D_e$ . В таких молекулах форма потенциальной кривой заметно отличается от обычной за счет уширения в нижней части, что проявляется в большой величине ангармоничности  $\omega_e x_e$ . Эту особенность удобно анализировать с помощью разностей  $\delta(r) = U(r) - M(r)$  между реальным потенциалом и его аппроксимацией Морза. Этот тип аппроксимации дает решение Морза  $M1(r)$ , хорошо описывающее нижнюю часть потенциала для простых молекул с монотонным ростом отклонения при приближении к асимптоте диссоциации. Альтернативное решение  $M2(r)$  строится по известным значениям  $D_e$  и  $\omega_e$ , а величина  $\omega_e x'_e$  вычисляется как  $\omega_e x'_e = \omega_e^2/4D_e$ . Аппроксимация  $M2(r)$  лучше описывает верхнюю часть потенциала и удовлетворительно его нижнюю часть. Отклонение от реального потенциала имеет колоколообразную форму, максимум которой, как правило, находится выше середины потенциальной ямы. В настоящей статье описаны несколько примеров потенциалов особого типа, для которых  $D'_e < D_e$  и  $\omega_e x_e > \omega_e x'_e$ , что можно охарактеризовать термином „инверсия ангармоничности“.

**Ключевые слова:** двухатомные молекулы, потенциал Морза, ангармоничность, аппроксимация потенциальной функции, колебательная структура.

DOI: 10.61011/OS.2025.09.61757.8313-25

## 1. Введение

В работах [1–5] были детально описаны свойства потенциальной функции Морза и особенности ее применения для аппроксимации электронного терма двухатомных молекул. Выделена группа простых термов, форма которых не сильно отличается от контура Морза. Для этой группы описаны систематические ошибки аппроксимации и представлена методика их анализа. Морзу удалось сконструировать простой ангармонический потенциал, который достаточно хорошо аппроксимирует реальные термы  $U(r)$ . Его важная особенность — существование двух вариантов аппроксимации  $M1(r)$  и  $M2(r)$ .

В исходной работе [6] Морз предложил потенциал вида

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

где  $a = (8\pi^2 c \mu \omega_e x_e / h)^{1/2} = 0.2454(\mu \omega_e x_e)^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ , энергия связи

$$D_e = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e, \quad (1)$$

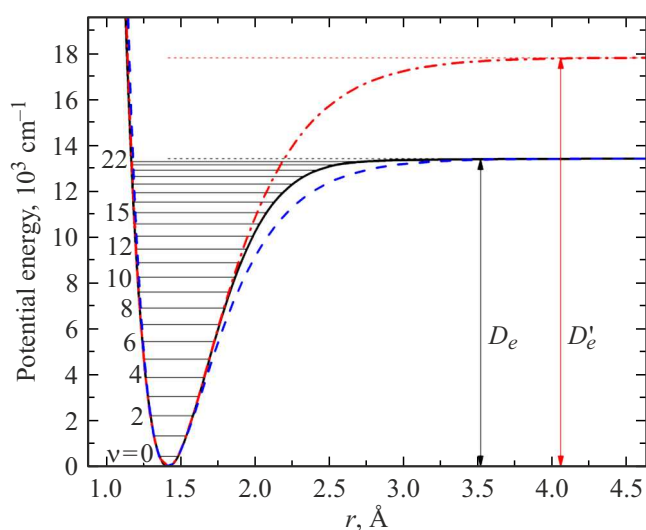
$r_e$  — равновесная длина связи (Å),  $\mu$  — приведенная масса (в углеродных единицах). Все эти величины могут быть определены экспериментально. Если энергия связи

$D_e$  неизвестна, то используется приближение  $M1(r)$ , в котором ее ожидаемое значение  $D'_e$  определяется из уравнения (1) с использованием  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$ , полученных по первым двум колебательным переходам 0–1 и 1–2. При известном значении  $D_e$  можно использовать приближение  $M2(r)$ , в котором константа  $\omega_e x'_e$  определяется из уравнения (1) с использованием  $D_e$  и  $\omega_e$ . Здесь и далее штрихом отмечается аппроксимационный параметр, определяемый из уравнения (1) и играющий важную роль в последующем изложении.

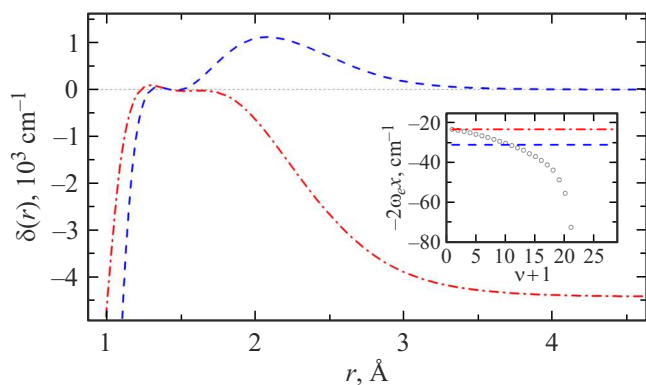
Отметим, что предшественником подхода Морзе [6] можно считать эмпирическую экстраполяцию Берджа-Шпонер — графическую оценку энергии диссоциации двухатомной молекулы в координатах  $E(v)$  и  $(v + 1/2)$  [7,8]. В этих обзорах представлен обширный экспериментальный материал, иллюстрирующий попытки систематизации колебательной структуры электронных спектров без использования еще не введенного тогда в обиход понятия ангармоничности.

## 2. Простой терм

Примером простого терма служит основное состояние  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $F_2$  (рис. 1), описанное в работе [5].



**Рис. 1.** Терм основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $F_2$  (черная сплошная кривая) и его аппроксимации  $M1(r)$  (красная штрихпунктирная кривая) и  $M2(r)$  (синяя штриховая кривая), построенный по литературным данным [5].



**Рис. 2.** Разности  $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$  (красная штрихпунктирная кривая) и  $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$  (синяя штриховая кривая) для терма основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы  $F_2$ . Вставка: экспериментальные значения функции ангармоничности  $-2\omega_e x(v)$  и ее постоянные значения для  $M1(r)$  (красная штрихпунктирная прямая) и  $M2(r)$  (синяя штриховая прямая).

Признаком простых термов является расположение реальной кривой между  $M1(r)$  (верхняя кривая) и  $M2(r)$  (нижняя кривая) без пересечений. На рис. 2 показаны разности  $\delta(r) = U(r) - M1(r)$  и  $\delta(r) = U(r) - M2(r)$  для этого терма, которые количественно демонстрируют результат его аппроксимации. В случае простого терма при  $r > r_e$  для  $M1(r)$   $\delta(r) < 0$ , а для  $M2(r)$   $\delta(r) > 0$ .

На вставке к рис. 2 для этого терма приведены значения эмпирической функции ангармоничности  $-2\omega_e x(v)$ , введенной в [5] как  $\Delta_2 G(v)$ . Монотонное увеличение ее абсолютного значения с ростом уровня возбуждения колебательных состояний является характерным признаком простого терма. Для аппроксимаций  $M1(r)$  и  $M2(r)$  постоянное значение этой функции определяется

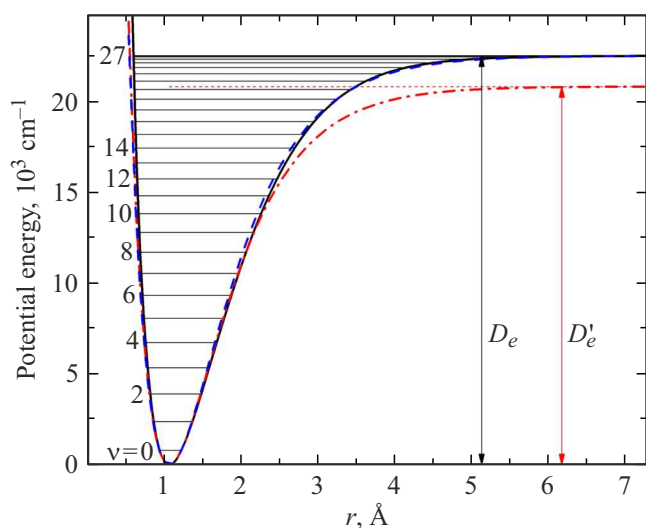
константами  $2\omega_e x_e$  и  $2\omega_e x'_e$  соответственно. Константа  $\omega_e x'_e$  могла бы подобно  $\omega_e x_e$  стать важной спектроскопической постоянной двухатомных молекул [9,10].

### 3. Инверсия ангармоничности

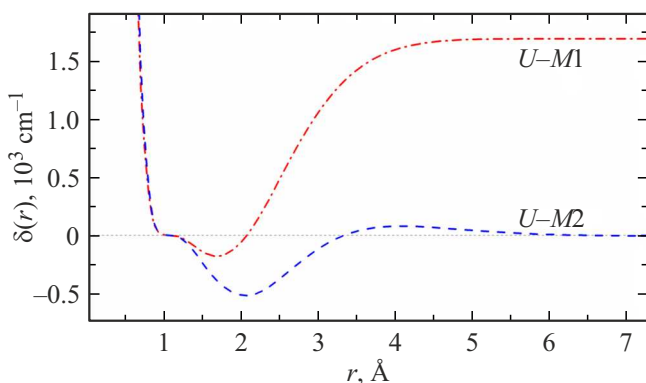
Для термов некоторых молекул энергия связи  $D'_e$ , используемая в аппроксимации  $M1(r)$  и рассчитываемая по уравнению (1), оказывается меньше значения  $D_e$  реального терма  $U(r)$ . Для простых термов  $D'_e > D_e$ , а ширина  $M1(r)$  меньше, чем у  $U(r)$  и  $M2(r)$ . Поэтому для простых термов  $\omega_e x_e < \omega_e x'_e$ . Однако еще в табл. 1 работы Морза [6] приведено несколько примеров, когда  $D'_e < D_e$ . Будем называть термы, для которых выполняется условие  $\Delta\omega_e x_e \equiv \omega_e x_e - \omega_e x'_e > 0$ , термами с инверсией ангармоничности. Такая инверсия встречается у сложных термов, в которых нижняя часть уширена по сравнению с простыми термами, и это является причиной роста плотности колебательных уровней (табл. 1 и 2 работы [11]). Особенность инверсии ангармоничности состоит в том, что она влияет только на термы  $M1$ , тогда как термы  $M2$  сохраняют свой вид. При инверсии для  $r > r_e$ , кривая  $M1(r)$  выходит за пределы потенциальной ямы  $U(r)$ , возможны ее пересечения с  $U(r)$ , а разность  $\delta(r)_{M1}$  становится положительной по крайней мере в некоторой области межъядерных расстояний.

Типичным примером термов с инверсией ангармоничности служат потенциальные кривые основного состояния  $X^2\Sigma_g^+$  катионов водорода  $H_2^+$  и его изотопологов. На рис. 3 показан построенный по данным [12] терм  $D_2^+$  и его аппроксимация функциями  $M1(r)$  и  $M2(r)$ . Кривая  $M1(r)$  на всем протяжении потенциальной ямы из-за инверсии ангармоничности идет ниже  $M2(r)$ , расстояние между ними монотонно возрастает, что приводит к тому, что асимптота  $D'_e$  находится на  $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$  ниже энергии связи  $D_e$ . Кривая  $M2(r)$  идет рядом с кривой  $U(r)$ , сначала внутри потенциальной ямы, а после пересечения с  $U(r)$  при  $r \sim 3.3 \text{ Å}$  вне ямы (около 85% ее глубины). Это пересечение лучше фиксируется на графике разности  $\delta(r)_{M2}$  (рис. 4). Вид кривой  $M2(r)$  в нижней части терма определяется наличием большого по длине и глубине аномалии Герцберга [1], образующей куполообразный минимум на кривой разности  $\delta(r)_{M2}$ . Так проявляется большое значение ангармоничности  $\omega_e x_e$ , обусловленное значительным расширением потенциальной функции  $D_2^+$  вблизи дна ямы. Нормальный ход кривой  $M2(r)$  ниже  $U(r)$  восстанавливается после пересечения при  $r \sim 3.3 \text{ Å}$  и проявляется в виде небольшого максимума на кривой  $\delta(r)_{M2}$  при  $r \sim 4 \text{ Å}$  (рис. 4).

Понятие „аномалия Герцберга“ было введено в работе [1] и позже упоминалось в [2,4] при анализе основного терма молекулы водорода  $H_2$  и искажений, проявляющихся на форме функции  $M2(r)$ . Эта аномалия, состоящая в уширении контура функции  $U(r)$  в нижней части ветви притяжения, была показана в книге



**Рис. 3.** Терм основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  катиона  $D_2^+$  [12] и его аппроксимации функциями  $M1(r)$  ( $D_e' = 20832.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 1641.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 32.34 \text{ cm}^{-1}$ , красная штрихпунктирная кривая) и  $M2(r)$  ( $D_e = 22525.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 1641.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e' = 29.91 \text{ cm}^{-1}$ , синяя штриховая кривая).



**Рис. 4.** Разности  $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$  (красная штрихпунктирная кривая) и  $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$  (синяя штриховая кривая) для терма основного состояния  $X^2\Sigma_g^+$  катиона  $D_2^+$  по данным [12].

Герцберга [13] на рис. 48 и долгое время оставалась единственным указанием на искажения, сопровождающие аппроксимацию. Позже оказалось, что аномалия этого типа нередко встречается у двухатомных молекул и иногда принимает значительные размеры.

Для функции  $M1(r)$  разность  $\delta(r)_{M1}$  также определяется влиянием аномалии Герцберга. По данным [2,4] наличие аномалии Герцберга на потенциальной кривой основного терма  $H_2$  и его изотопологов ведет к нарушению монотонности и появлению экстремумов на кривой разности, что создает возможность пересечения с  $U(r)$ . Например, участок с минимумом при  $r \sim 1.7 \text{ Å}$  до пересечения при  $r \sim 2 \text{ Å}$  обусловлен преобладанием аномалии Герцберга подобно терму  $H_2$ .

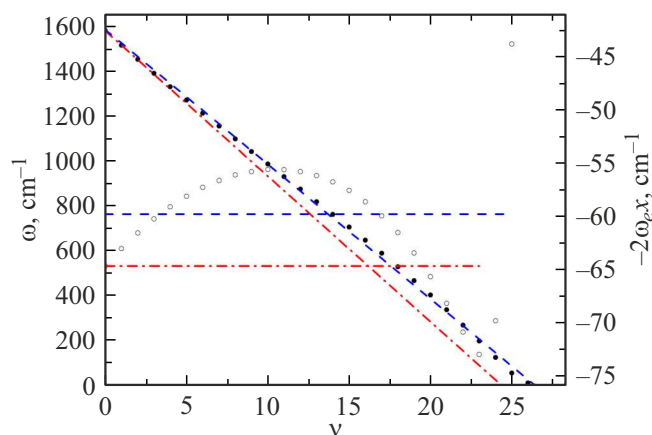
Дополнительную информацию о деталях потенциальной кривой с инверсией ангармоничности даёт анализ колебательной структуры  $G(v)$  терма  $U(r)$  по кривым первых и вторых разностей (рис. 5):

$$\Delta_1 G(v) = G(v+1) - G(v),$$

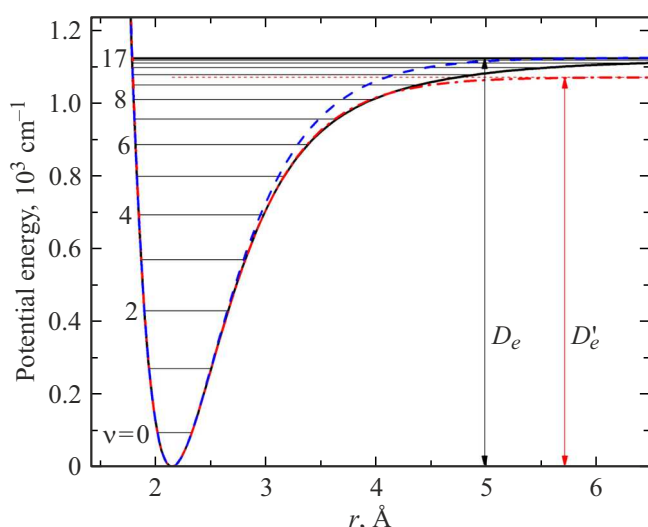
$$\Delta_2 G(v) = G_1(v+1) - G_1(v).$$

Функция ангармоничности  $\Delta_1 G(v)$  демонстрирует сближение колебательных уровней по мере приближения к асимптоте диссоциации. Эта функция применялась ранее для описания колебательной структуры комплексов катионов с инертными газами в координатах Берджа-Шпонер [11,14,15]. Красная штрихпунктирная и синяя штриховая прямые характеризуют вид функций  $M1(v)$  и  $M2(v)$  соответственно. Их наклон определяется ангармоничностями  $\omega_e x_e$  и  $\omega_e x_e'$ . Экспериментальные точки хорошо лежат вблизи линии  $M2(v)$ , это означает, что реальная функция  $U(r)$  удовлетворительно описывается этой функцией Морза. Экстраполированное значение максимального колебательного квантового числа для  $M2(v)$  соответствует его реальному значению  $v_{\max} = 27$ . Это ожидаемо, поскольку при построении  $M2$  используется реальная величина  $D_e$ . Вследствие инверсии ангармоничности она лежит выше прямой для  $M1$ , под меньшим углом наклона к оси абсцисс.

Более точно и наглядно демонстрирует колебательную структуру терма  $U(r)$  функция ангармоничности  $\Delta_2 G(v)$ , показанная полыми точками на рис. 5. На широком участке потенциальной ямы модуль этой функции уменьшается (признак аномалии Герцберга [1,4]), проходит через максимум при  $v \sim 11$  и далее монотонно возрастает. Вблизи асимптоты происходит скачкообразное уменьшение модуля ангармоничности от значения  $73 \text{ cm}^{-1}$  ( $v = 23$ ) до  $43 \text{ cm}^{-1}$  ( $v = 25$ ). Такой скачок был обнаружен авторами [1] при анализе последовательности  $\Delta_2 G(v)$  в основном терме молекул  $Li_2$  и  $O_2$  и предположительно объяснен изменением типа межатомной



**Рис. 5.** Функции  $\Delta_1 G(v)$  (●) и  $\Delta_2 G(v)$  (○) для терма основного состояния  $X^2\Sigma_g^+$  катиона  $D_2^+$  и их вид в приближениях  $M1(r)$  (красные штрихпунктирные прямые) и  $M2(r)$  (синие штриховые прямые).



**Рис. 6.** Терм основного состояния  $X^2\Pi_{1/2}$  комплекса  $C^+-Ne$ , построенный по данным [14] и его аппроксимации функциями  $M1(r)$  ( $D'_e = 1069\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 8.70\text{ cm}^{-1}$ , красная штрихпунктирная кривая) и  $M2(r)$  ( $D_e = 1122.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x'_e = 8.29\text{ cm}^{-1}$ , синяя штриховая кривая).

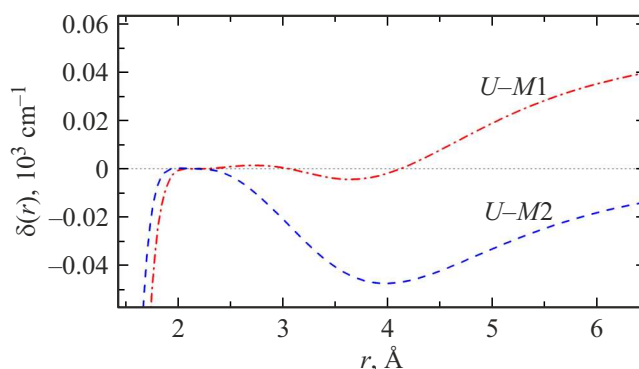
связи у внешней точки поворота при колебаниях большой амплитуды. Основанием послужило сделанное в [1] наблюдение монотонно возрастающего вида функции  $\Delta_2 G(v)$  ван-дер-ваальсовых молекул  $ArXe$ ,  $Kr_2$  и  $He_2$ . Подобный скачок был отмечен и для основных термов  $B_2$ ,  $TF$ ,  $Na_2$ ,  $Cs_2$ ,  $ICl$ ,  $N_2$ ,  $LiFr$ . Вопрос о его происхождении остается открытым, он нуждается в теоретическом анализе. Штриховые линии, параллельные оси абсцисс, показывают, что в результате инверсии ангармоничность  $M1(v)$  (красная) увеличилась и стала больше  $M2(r)$  (синяя).

Хорошо иллюстрируют инверсию ангармоничности потенциальная кривая основного состояния  $X^2\Pi_{1/2}$  комплекса  $C^+-Ne$  и ее аппроксимации  $M1(r)$  и  $M2(r)$  (рис. 6). Экстраполированная энергия связи  $D'_e$  на  $53\text{ cm}^{-1}$  меньше реальной величины  $D_e$ . Кривая  $M1(r)$  лежит значительно ниже  $M2(r)$  на всем протяжении потенциальной ямы, но идет близко к  $U(r)$  и только после пересечения с ней при  $r \sim 4\text{ Å}$  уходит на асимптоту  $D'_e$ .

Разности  $\delta(r)$  для комплекса  $C^+-Ne$  демонстрируют сложное поведение (рис. 7). Кривая  $M1(r)$  вначале идет вне потенциальной ямы, но на участке от  $r \sim 3\text{ Å}$  до пересечения при  $4\text{ Å}$  находится внутри нее, сигнализируя об уширении терма  $U(r)$ . Выше  $4\text{ Å}$  доминирует инверсия ангармоничности и кривая  $\delta(r)_{M1}$  монотонно устремляется к своему пределу. Функция  $M2(r)$  не зависит от инверсии ангармоничности. Она находится внутри реального терма,  $\delta(r)_{M2} < 0$ , что указывает на наличие аномалии функции  $U(r)$ , которая заключается в уширении контура  $U(r)$  на большом интервале вплоть до асимптоты. Этот тип аномалий, который мы будем называть Аномалия2, встречался в работе [16] на рис. 3.

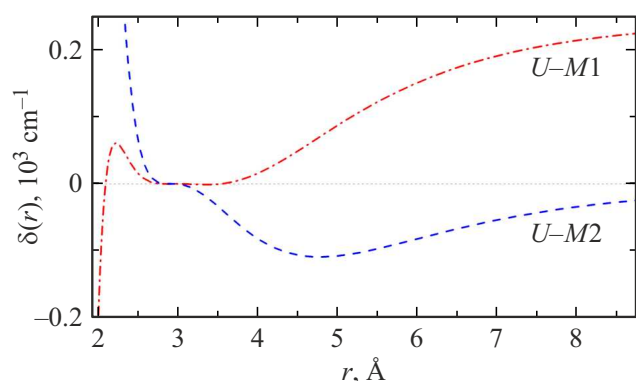
На примере основного терма молекулы  $Be_2$  было показано искажение формы потенциальной функции при аппроксимации Морза, при котором кривая  $M2(r)$  идет сначала вне  $U(r)$  и после пересечения оказывается внутри потенциальной ямы. Авторы объяснили это изменением типа межатомной связи с валентного на ван-дер-ваальсов. Более подробно терм  $Be_2$  был рассмотрен ранее [1,4].

В поисках спектральных проявлений нарастания признаков валентной связи в ряду  $C^+-RG$  ( $RG = He-Xe$ ) авторы [14] предприняли графический анализ колебательной структуры электронных термов основного  $^2\Pi_{1/2}$  и возбужденного  $^2\Sigma^+_{1/2}$  состояний комплексов с помощью зависимостей  $\Delta_1 G(v)$  (диаграммы Берджа-Шпонер). Для этих зависимостей прямая, проведенная по первым двум точкам (прямая Берджа-Шпонер), позволяет определить спектральные константы  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  и энергию связи  $D'_e$  [17] и задает параметры модели  $M1$ . Семейство экспериментальных или теоретических значений колебательных частот реального терма  $U(r)$  в этих координатах является его индивидуальной характеристикой и, в частности, позволяет определить параметры модели  $M2$  по известному значению  $D_e$ . Авторы обратили внимание на то, что в основном состоянии центральный участок диаграммы для комплексов с  $Ar-Xe$  имеет более крутой наклон, чем прямая Берджа-Шпонер, в отличие от легких атомов  $He$  и  $Ne$ . Расчеты электронной структуры комплексов в этом ряду, проведенные несколькими методами, показали, что в этом ряду происходит возрастающий перенос заряда на катион, который для комплексов  $C^+ + He$  и  $Ne$  ничтожен, но для последующих членов ряда его уже можно считать проявлением небольшого химического взаимодействия. Это согласуется с результатами анализа колебательных частот по Берджу-Шпонер и подтверждается данными для возбужденного электронного состояния  $^2\Sigma^+_{1/2}$  этих комплексов. В возбужденном состоянии перенос заряда увеличен, и во всех комплексах серии наблюдается крутой наклон зависимости  $\Delta_1 G(v)$ .



**Рис. 7.** Разности  $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$  (красная штрихпунктирная кривая) и  $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$  (синяя штриховая кривая) для терма основного состояния  $X^2\Pi_{1/2}$  комплекса  $C^+-Ne$  по данным [14].





**Рис. 8.** Разности  $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$  (красная штрихпунктирная кривая) и  $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$  (синяя штриховая кривая) для терма  ${}^2\Sigma_{1/2}^+$  комплекса  $C^+-Kr$  [14].

Анализ потенциальных кривых и разностей  $\Delta_1 G(v)$  терма  ${}^2\Sigma_{1/2}^+$  комплекса  $C^+-Kr$  демонстрирует развитие проявлений инверсии ангармоничности в соответствии с увеличением валентности в ряду  $C^+-RG$ . На рис. 8. показаны кривые разностей  $\delta(r)$  для этого терма построенные по данным [14]. Для этого терма  $\omega_e x_e = 3.86 \text{ cm}^{-1}$  и  $\omega_e x'_e = 3.25 \text{ cm}^{-1}$ , а экстраполированная энергия связи  $D'_e = 1333 \text{ cm}^{-1}$  на  $\sim 230 \text{ cm}^{-1}$  меньше истинного значения  $1562.8 \text{ cm}^{-1}$ . Для этого терма кривая  $M2(r)$  полностью лежит за пределами функции  $U(r)$ , а Аномалия2 занимает всю потенциальную яму. Ее форма похожа на функцию  $M2(r)$  простого терма, т.е. функции  $M2(r)$  и  $U(r)$  близки друг к другу. Разность  $\delta(r)_{M1}$  показывает, что эта функция не испытывает значительного влияния Аномалии2. Влияние инверсии ангармоничности проявляется, начиная с нижней части потенциальной ямы.

Отметим, что имеющиеся в литературе данные не ограничиваются рассмотренными выше примерами. Проведены систематические исследования природы связи и спектральных характеристик комплексов типа  $M^+-RG$  ( $M = C, Si, Ge$ ;  $RG = He-Xe$ ) [11,14,15,18]. Для нескольких десятков комплексов были получены потенциальные кривые и колебательные частоты, исследованы зависимости Берджа-Шпонер (функции  $\Delta_1 G(v)$  в нашей терминологии), получены оценки энергии связи. Эти результаты важны для понимания перспективы применения морз-анализа потенциальных функций. Они показывают значительное разнообразие в виде колебательной структуры электронных спектров для массива однотипных комплексов и подтверждают целесообразность следующего шага — изучения функции ангармоничности  $\Delta_2 G(v)$ . Повышение точности расчетов открывает возможности анализа контуров потенциальных кривых при приближении к асимптоте диссоциации, где значительный вклад может вносить ван-дер-ваальсово взаимодействие. Нуждается в накоплении данных и интерпретации резкое уменьшение ангармоничности при приближении к асимптоте, обнаруженное при анализе колебательной структуры

спектров в нескольких молекулах, в том числе ван-дер-ваальсова типа. Наконец, анализ кривых  $M1(r)$  и  $M2(r)$  может привести к качественно новым соображениям относительно термов с инверсией ангармоничности.

## 4. Заключение

Рассмотрены особенности аппроксимации электронного терма двухатомной молекулы  $U(r)$  формулой Морза, простейшим однопараметрическим ангармоническим потенциалом, имеющим два возможных решения. Функция  $M1(r)$  строится по экспериментальному значению  $\omega_e x_e$  ангармоничности  $U(r)$ , определяемому по колебательным переходам 0–1 и 0–2, и экстраполирует энергию связи  $D'_e$ , значение которой обычно больше истинного значения  $D_e$  из-за сгущения колебательных уровней в середине потенциальной ямы. Функция  $M1(r)$  хорошо описывает нижнюю половину кривой  $U(r)$ , расхождение между ними монотонно увеличивается по мере приближения к асимптоте диссоциации. Модель  $M2(r)$  строится по известному значению  $D_e$ , а параметр ангармоничности  $x'_e$  определяется как  $x'_e = \omega_e / 4D'_e$ . Она хорошо описывает верхнюю часть терма  $U(r)$ , а нижнюю — несколько хуже, чем  $M1(r)$ . Расхождение имеет куполообразный вид с максимумом в области примерно 2/3 глубины потенциальной ямы.

Рост параметра  $x'_e$  ведет к появлению нового спектрального свойства — инверсии ангармоничности. Это свойство характерно для сложных термов, в которых нижняя часть потенциала уширена за счет особенностей межатомного взаимодействия, что приводит к росту плотности нижних колебательных уровней. Инверсия ангармоничности влияет на поведение терма  $M1(r)$ : экстраполируемое им значение энергии связи  $D'_e$  становится меньше истинного значения  $D_e$ .

Показано, что особенности поведения экспериментального терма  $U(r)$  проявляются отчетливо на графике функции  $\Delta_2 G(v)$ .

## Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. В.П. Булычеву, И.Г. Денисову и И.Г. Шендеровичу за постоянный интерес, подробное и критическое обсуждение и ценные советы.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G.S. Denisov, I.G. Denisov. Spectr. Acta A, **262**, 120111 (2021). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120111
- [2] G.S. Denisov, E.R. Chakalov, P.M. Tolstoy. Spectr. Acta A, **327**, 125410 (2025). DOI: 10.1016/j.saa.2024.125410

- [3] Г.С. Денисов, К.Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **129** (11), 1375 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.11.51635.2483-21 [G.S. Denisov, K.G. Tokhadze. *Opt. Spectrosc.*, **130** (14), 2096 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.14.53993.2483-21].
- [4] Г.С. Денисов. *Опт. и спектр.*, **130** (9), 1306 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.09.53289.3590-22 [G.S. Denisov. *Opt. Spectrosc.*, **130** (9), 1058 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.09.54819.3590-22].
- [5] G.S. Denisov, R.E. Asfin. *Spectrosc. Lett.*, **57** (10), 553 (2024). DOI:10.1080/00387010.2024.2385627
- [6] P.M. Morse. *Phys. Rev.*, **34** (1), 57 (1929). DOI: 10.1103/PhysRev.34.57
- [7] A.G. Gaydon. *Proc. Phys. Soc.*, **58** (5), 525 (1946). DOI: 10.1088/0959-5309/58/5/302
- [8] A.G. Gaydon. *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3rd ed. (Chapman & Hall, London, 1968).
- [9] *Spectral Constants of Diatomic Molecules* section 9. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 103rd ed. (CRC Press, Boca Raton, FL, 2022).
- [10] K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Springer, US, Boston, MA, 1979). DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2\_2
- [11] W.D. Tuttle, J.P. Harris, V. Jeong, W.H. Breckenridge, T.G. Wright. *J. Phys. Chem. A*, **122** (38), 7679 (2018). DOI: 10.121/acs.jpca8b07139
- [12] C. Fábri, G. Czakó, G. Tasi, A.G. Császár. *J. Chem. Phys.*, **130** (13), 134314 (2009). DOI: 10.1063/1.3097327
- [13] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules* (D. Van Nostrand Company, New York, 1939).
- [14] W.D. Tuttle, R.L. Thorington, L.A. Viehland, W.H. Breckenridge, T.G. Wright. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **376** (2115), 20170156 (2018). DOI: 10.1098/rsta.2017.0156
- [15] A.R. Davies, A. Cranney, L.A. Viehland, T.G. Wright. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24** (11), 7144 (2022). DOI: 10.1039/d1cp05710c
- [16] J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven. *Science*, **324** (5934), 1548 (2009). DOI: 10.1126/science.1174326
- [17] L. Lessinger. *J. Chem. Educ.*, **71** (5), 388 (1994). DOI: 10.1021/ed071p388
- [18] W.D. Tuttle, R.L. Thorington, L.A. Viehland, T.G. Wright. *Molec. Phys.*, **113** (23), 3767 (2015). DOI: 10/1080/00268976.2015.106115