01

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 Морзе обычно приводит к завышенному значению энергии связи, вычисленному как $D'_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$, с использованием известных значений ω_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 ω_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 $a = (8\pi^2 c\mu\omega_e x_e/h)^{1/2} = 0.2454(\mu\omega_e x_e)^{1/2}\,\mathrm{cm}^{-1}$, энергия связи

$$D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e, \tag{1}$$

r_e — равновесная длина связи (Å), μ — 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 ω_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 ω_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 $E(\nu)$ и $(\nu + 1/2)$ [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].

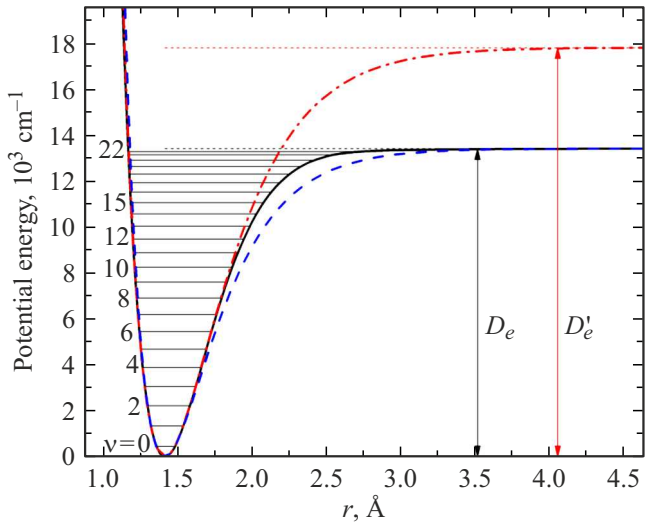

Рис. 1. Терм основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 (черная сплошная кривая) и его аппроксимации $M1(r)$ (красная штрихпунктирная кривая) и $M2(r)$ (синяя штриховая кривая), построенный по литературным данным [5].

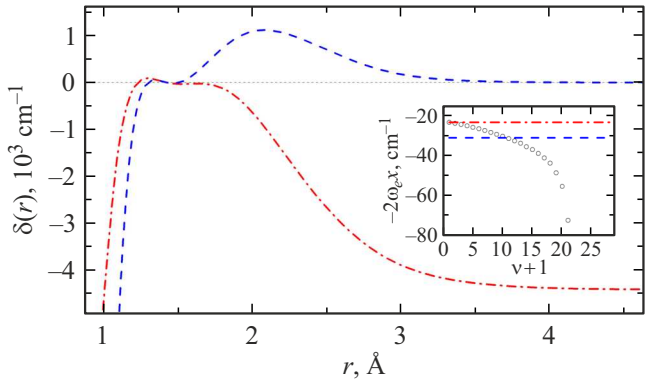

Рис. 2. Разности $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$ (красная штрихпунктирная кривая) и $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$(синяя штриховая кривая) для терма основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2. Вставка: экспериментальные значения функции ангармоничности $-2\omega_e x(\nu)$ и ее постоянные значения 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 $-2\omega_e x(\nu)$, введенной в [5] как $\Delta_2 G(\nu)$. 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 $r \sim 3.3$ 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 большой 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 $r \sim 3.3$ Å и проявляется в виде небольшого максимума на кривой $\delta(r)_{M2}$ при $r \sim 4$ 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

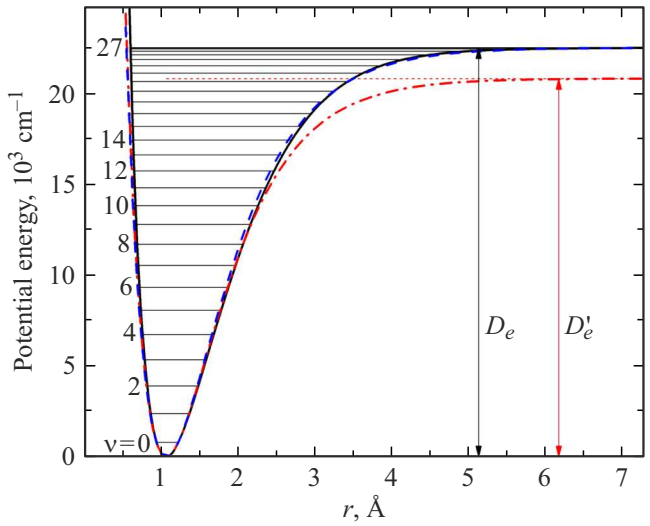

Рис. 3. Терм основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ [12] и его аппроксимации функциями $M1(r)$ ($D'_e = 20832.7\,\text{cm}^{-1}$, $\omega_e = 1641.62\,\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 32.34\,\text{см}^{-1}$, красная штрихпунктирная кривая) и $M2(r)$ ($D_e = 22525.7\,\text{cm}^{-1}$, $\omega_e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

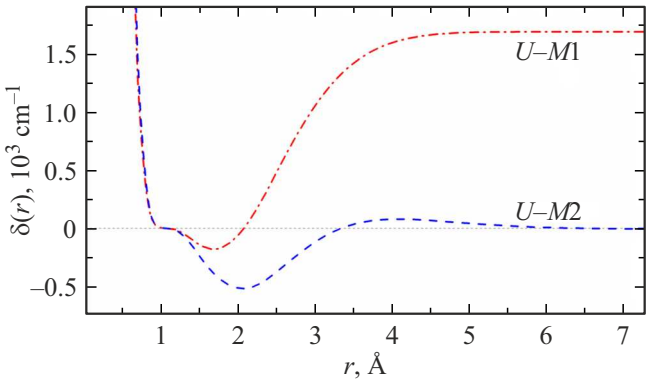

Рис. 4. Разности $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$ (красная штрихпунктирная кривая) и $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$ синяя штриховая кривая) для терма основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ по данным [12].

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 $r \sim 1.7$ Å до пересечения при $r \sim 2$ Å обусловлен преобладанием аномалии Герцберга подобно терму H_2.

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

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

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

Функция ангармоничности $\Delta_1 G(\nu)$ 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 $M1(\nu)$ и $M2(\nu)$ соответственно. Их наклон определяется ангармоничностями $\omega_e x_e$ и $\omega_e x'_e$. Экспериментальные точки хорошо лежат вблизи линии $M2(\nu)$, это означает, что реальная функция $U(r)$ удовлетворительно описывается этой функцией Морза. Экстраполированное значение максимального колебательного квантового числа для $M2(\nu)$ соответствует его реальному значению $\nu_{\max} = 27$. 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 $\Delta_2 G(\nu)$, показанная полыми точками на рис. 5. На широком участке потенциальной ямы модуль этой функции уменьшается (признак аномалии Герцберга [1,4]), проходит через максимум при $\nu \sim 11$ и далее монотонно возрастает. Вблизи асимптоты происходит скачкообразное уменьшение модуля ангармоничности от значения 73 ($\nu = 23$) до $43\,\text{cm}^{-1}$ ($\nu = 25$). Такой скачок был обнаружен авторами [1] при анализе последовательности $\Delta_2 G(\nu)$ в основном терме молекул Li_2 и O_2 и предположительно объяснен изменением типа межатомной

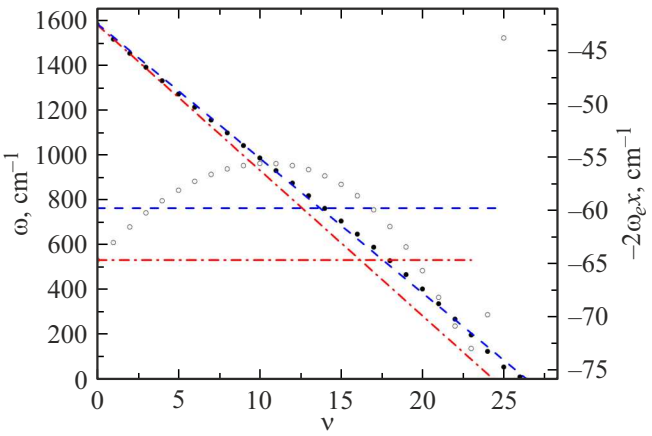

Рис. 5. Функции $\Delta_1 G(\nu)$ (•) и $\Delta_2 G(\nu)$ (○) для терма основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ и их вид в приближениях $M1(r)$ (красные штрихпунктирные прямые) и $M2(r)$ (синие штриховые прямые).

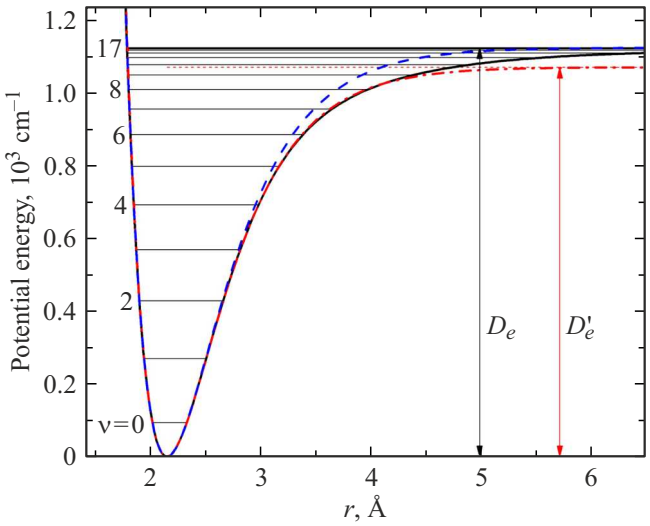

Рис. 6. Терм основного состояния $X^2\Pi_{1/2}$ комплекса C^+-Ne, построенный по данным [14] и его аппроксимации функциями $M1(r)$ ($D'_e = 1069\,\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 8.70\,\text{cm}^{-1}$, красная штрихпунктирная кривая) и $M2(r)$ ($D_e = 1122.7\,\text{cm}^{-1}$, $\omega_e x'_e = 8.29\,\text{cm}^{-1}$,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

связи у внешней точки поворота при колебаниях большой амплитуды. Основанием послужило сделанное в [1] наблюдение монотонно возрастающего вида функции $\Delta_2 G(\nu)$ ван-дер-Ваальсовых молекул ArXe, Kr_2 и Xe_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 $M1(\nu)$ (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 $r \sim 4$ 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 $r \sim 3$ Å до пересечения при 4 Å находится внутри нее, сигнализируя об уширении терма $U(r)$. Выше 4 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 $\Delta_1 G(\nu)$ (диаграммы Берджа-Шпонер). Для этих зависимостей прямая, проведенная по первым двум точкам (прямая Берджа-Шпонер), позволяет определить спектральные константы ω_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^+ с 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 $\Delta_1 G(\nu)$.

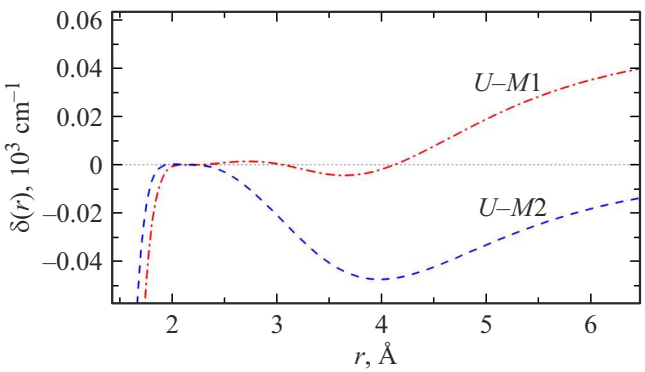

Рис. 7. Разности $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$ (красная штрихпунктирная кривая) и $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$ (синяя штриховая кривая) для терма основного состояния $X^2\Pi_{1/2}$ комплекса C^+-Ne по данным [14].

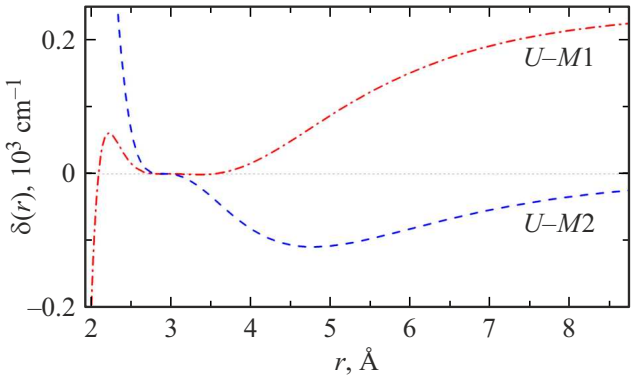

Рис. 8. Разности $\delta(r)_{M1} = U(r) - M1(r)$ (красная штрихпунктирная кривая) и $\delta(r)_{M2} = U(r) - M2(r)$ (синяя штриховая кривая) для терма $^2\Sigma^+_{1/2}$ комплекса C^+–Kr [14].

Анализ потенциальных кривых и разностей $\Delta_1 G(\nu)$ 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 $\Delta_1 G(\nu)$ 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 $\Delta_2 G(\nu)$. 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 $\Delta_2 G(\nu)$.

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 ofChemistry 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 ofDiatomic 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