

Аппроксимация электронного термина двухатомной молекулы формулой Морза.

Инверсия ангармоничности

Approximation of the electronic term of the diatomic molecule by the Morse function.

Inversion of anharmonicity

*Г.С. Денисов, Р.Е. Асфин**

Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия
g.denisov@spbu.ru, R.Asfin@spbu.ru

Резюме. 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 счёт уширения в нижней части, что проявляется в большой величине ангармоничности $\omega_e x_e$. Эту особенность удобно анализировать с помощью разности $\delta(r) = U(r) - M(r)$ между реальным потенциалом и его аппроксимацией Морза. Этот тип аппроксимации даёт 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.

Abstract. The approximation of interatomic potentials in diatomic molecules using the Morse potential typically leads to an overestimated bond dissociation energy, calculated as $D_e' = \omega_e^2/4\omega_e x_e$, based on known values of ω_e and $\omega_e x_e$ determined from the first two vibrational transitions, 0–1 and 1–2. This relationship holds true for a wide range of molecules, such as

H₂, O₂, N₂, HF, HCl, and many others. However, for some molecules and diatomic ions, the extrapolated value of the dissociation energy D_e' turns out to be lower than the actual value D_e . In such molecules, the shape of the potential energy curve deviates significantly from the standard form due to a broadening in the lower part of the potential well, which manifests as a large anharmonicity $\omega_e x_e$. This feature is conveniently analyzed using the difference $\delta(r) = U(r) - M(r)$ between the actual potential and its Morse approximation. This type of approximation yields a Morse solution $M1(r)$ that accurately describes the lower part of the potential for the simple molecules, with a monotonic increase in deviation as it approaches the dissociation asymptote. An alternative solution, $M2(r)$, is constructed based on the known values of D_e and ω_e , while the anharmonicity $\omega_e x_e'$ is computed as $\omega_e x_e' = \omega_e^2/4D_e$. The $M2(r)$ approximation provides a better description of the upper part of the potential and a satisfactory representation of the lower part. The deviation from the actual potential takes the form of a bell-shaped curve, whose maximum is typically located above the midpoint of the potential well. This paper presents several examples of potentials of a special type, for which $D_e' < D_e$ and $\omega_e x_e > \omega_e x_e'$, a behavior that can be described by the term inversion of anharmonicity.

1. Введение

В работах [1–5] были детально описаны свойства потенциальной функции Морза и особенности её 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 $M1(r)$ и $M2(r)$ аппроксимации.

В исходной статье [6] Морз предложил потенциал вида $E(r) = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$, где $a = (8\pi^2 c \mu \omega_e x_e / h)^{1/2} = 0.2454(\mu \omega_e x_e)^{1/2} \text{ см}^{-1}$, энергия связи $D_e = \omega_e^2/4\omega_e x_e$ (1), r_e — равновесная длина связи (Å), μ — приведённая масса (в углеродных единицах). Все эти величины могут быть определены экспериментально. Если энергия связи D_e неизвестна, то используется приближение $M1(r)$, в котором её ожидаемое значение D_e' определяется из уравнения (1) с использованием ω_e и $\omega_e x_e$, определенных 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 $E(v)$ и $(v+1/2)$ ([7,8]). В этих обзорах представлен обширный экспериментальный материал, иллюстрирующий попытки систематизации колебательной структуры электронных спектров без использования ещё не введенного тогда в обиход понятия ангармоничности.

2. Простой терм

Примером простого терма служит основное состояние $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 , описанное в статье [5], Рис. 1. Признаком простых термов является расположение реальной кривой между $M1(r)$ (верхняя кривая) и $M2(r)$ (нижняя кривая) без пересечений.

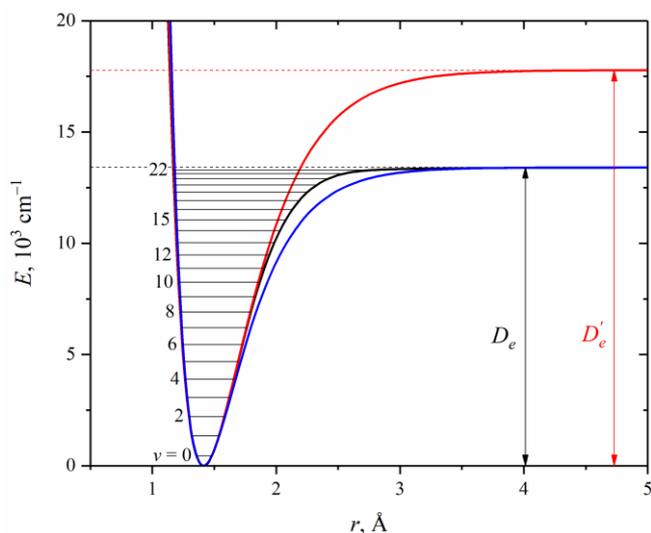


Рисунок 1. Терм основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 (черная кривая) и её аппроксимации $M1(r)$ (красная кривая) и $M2(r)$ (синяя кривая).

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 врезке к Рис. 2 приведены экспериментальные значения ангармоничности $-2\omega_e x(v)$ для этого терма [5]. Монотонное увеличение её абсолютного значения с ростом уровня возбуждения колебательных состояний является характерным признаком простого

терма. Для аппроксимаций $M1(r)$ и $M2(r)$ ангармоничность определяется константами $-2\omega_e x_e$ и $-2\omega_e x_e'$ соответственно.

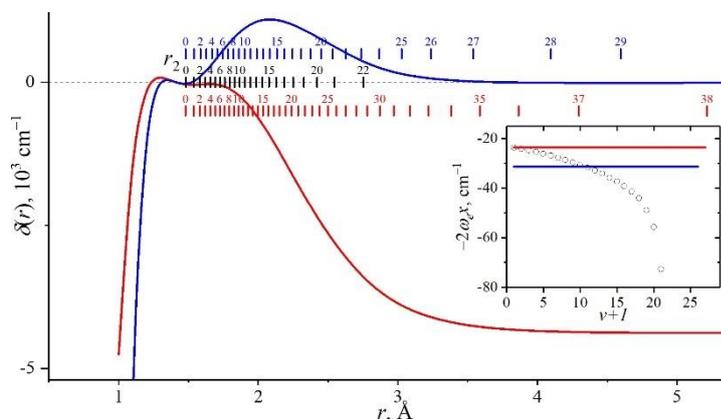


Рисунок 2. Разности $\delta(r) = U(r) - M1(r)$ (красная кривая) и $\delta(r) = U(r) - M2(r)$ (синяя кривая) для терма основного состояния $X \ ^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 . Врезка: экспериментальные значения ангармоничности $-2\omega_e x_e(v)$ и её значения в приближениях Морзе $M1$ (красная прямая) и $M2$ (синяя прямая).

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 таких термов $\omega_e x_e < \omega_e x_e'$. Однако, ещё в Таблице 1 статьи Морза [6] приведено несколько примеров, когда $\omega_e x_e > \omega_e x_e'$. 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, Таблицы 1 и 2 статьи [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 её пересечения с $U(r)$, а разность $\delta(r)$ 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_e^+ и его аппроксимация функциями $M1(r)$ и $M2(r)$.

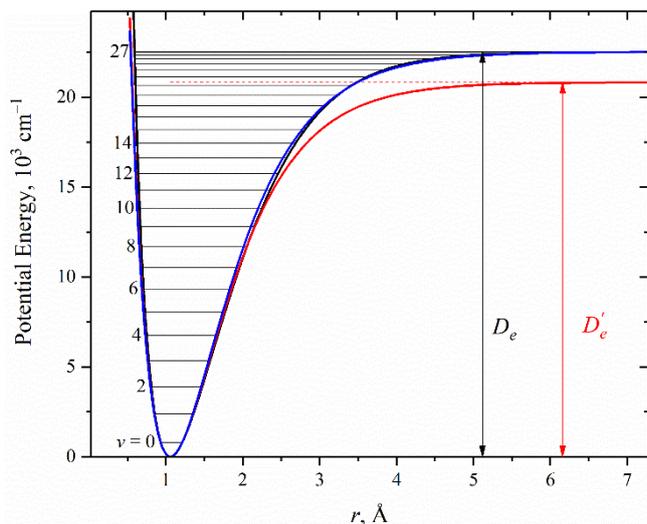


Рисунок 3. Терм основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ [12] и его аппроксимации функциями $M1(r)$ ($D_e' = 20832.7 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e = 1641.62 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 32.34 \text{ см}^{-1}$, красная кривая) и $M2(r)$ ($D_e = 22525.7 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e = 1641.62 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e' = 29.91 \text{ см}^{-1}$, синяя кривая).

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 $\sim 1800 \text{ см}^{-1}$ 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 $r \sim 3.3 \text{ \AA}$ вне ямы (около 85% её глубины). Это пересечение лучше фиксируется на кривой разности $\delta(r)$, 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 $\delta(r)$. Так проявляется большая величина ангармоничности $\omega_e x_e$, обусловленная значительным расширением потенциальной функции D_2^+ вблизи дна ямы. Нормальный ход кривой $M2(r)$ ниже $U(r)$ восстанавливается после пересечения при $r \sim 3.3 \text{ \AA}$ и проявляется в виде небольшого максимума при $r \sim 4 \text{ \AA}$, Рис. 4.

Понятие «Аномалия Герцберга» было введено в статье [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 Герцберга [13] на Рисунке 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 $\delta(r)$ для $M1(r)$ также определяется влиянием аномалии Герцберга. По данным [2,4] наличие аномалии Герцберга на потенциальной кривой основного терма H_2 и его изотопологов ведёт к нарушению монотонности и появлению экстремумов на кривой разности, что создает возможность пересечения с $U(r)$. Например, участок с минимумом при $r \sim 1.7 \text{ \AA}$ до пересечения при $r \sim 2 \text{ \AA}$ обусловлен преобладанием аномалии Герцберга, подобно терму H_2 .

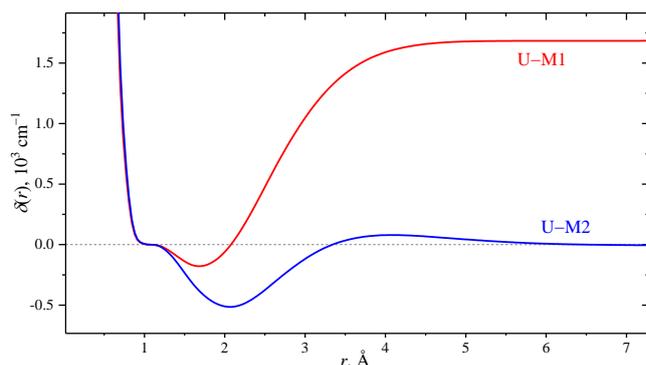


Рисунок 4. Разности $\delta(r) = U(r) - M1(r)$ (красная кривая) и $\delta(r) = U(r) - M2(r)$ (синяя кривая) для терма основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ [12].

Дополнительную информацию о деталях потенциальной кривой с инверсией ангармоничности даёт анализ колебательной структуры $U(r)$ по кривым разностей экспериментальных значений энергий колебательных уровней, Рис. 5:

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

$$\Delta_2 G(v) = \Delta_1 G(v+1) - \Delta_1 G(v).$$

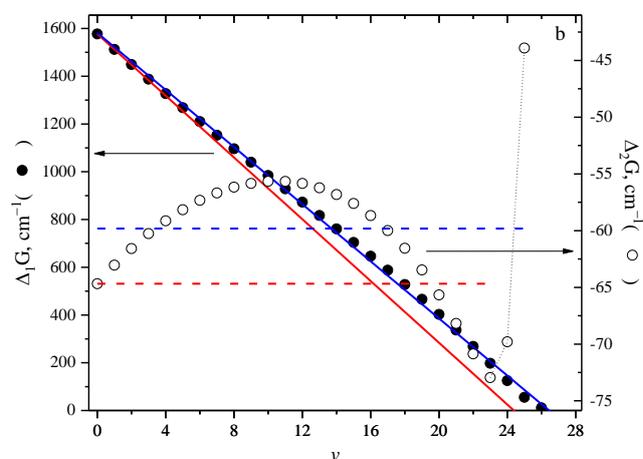


Рисунок 5. Функции $\Delta_1 G(v)$ (●) и $\Delta_2 G(v)$ (○) для терма основного состояния $X^2\Sigma_g^+$ катиона D_2^+ и их вид в приближениях $M1(r)$ (красные прямые) и $M2(r)$ (синие прямые).

$\Delta_1 G(v)$ 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 и синяя сплошные 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 $U(r)$ в первом приближении 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 см^{-1} ($v = 23$) до 43 см^{-1} ($v = 25$). Для удобства наблюдения точки соединены пунктирной линией. Такой скачок был обнаружен авторами [1] при анализе последовательности $\Delta_2 G(v)$ в основном терме молекул Li_2 и O_2 , и предположительно объяснён изменением типа межатомной 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 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 остаётся открытым, он нуждается в теоретическом анализе. Штриховые линии, параллельные оси абсцисс, показывают значение функций ангармоничности $-2\omega_e x_e$ и $-2\omega_e x_e'$ для $M1$ (красная) и $M2(r)$ соответственно.

Хорошо иллюстрируют инверсию ангармоничности потенциальная кривая основного состояния $X^2\Pi_{1/2}$ комплекса C^+-Ne [14] и её аппроксимации $M1(r)$ и $M2(r)$, Рис. 6. Экстраполированная энергия связи D_e' на 53 см^{-1} меньше реальной величины D_e . Кривая $M1(r)$ лежит значительно ниже $M2(r)$ на всём протяжении потенциальной ямы, но идёт близко к $U(r)$, и только после пересечения с ней при $r \sim 4 \text{ \AA}$ уходит на асимптоту D_e' .

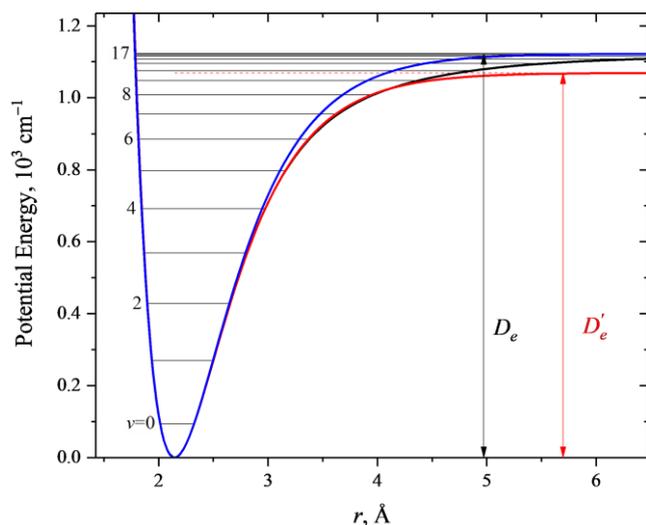


Рисунок 6. Терм основного состояния $X^2\Pi_{1/2}$ комплекса C^+-Ne [14] и его аппроксимации функциями $M1(r)$ ($D_e' = 1069 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 8.7066 \text{ cm}^{-1}$, красная кривая) и $M2(r)$ ($D_e = 1122.7 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e x_e' = 8.2926 \text{ cm}^{-1}$, синяя кривая).

Разности $\delta(r)$ для комплекса C^+-Ne демонстрируют сложное поведение, Рис. 7. Кривая $M1(r)$ вначале идет вне потенциальной ямы, но на участке от $r \sim 3 \text{ \AA}$ до пересечения при 4 \AA находится внутри неё, сигнализируя об уширении терма $U(r)$. Выше 4 \AA доминирует инверсия ангармоничности, и кривая $\delta(r)$ для $M1(r)$ монотонно устремляется к своему пределу. Функция $M2(r)$ не зависит от инверсии ангармоничности. $M2(r)$ находится внутри реального терма, $\delta(r) < 0$, 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 Аномалия–2, встречался в статье [16] на Рис.3. На примере основного терма молекулы Be_2 было показано искажение формы потенциальной функции при аппроксимации Морзе при котором кривая $M2(r)$ идет сначала вне $U(r)$ и после пересечения оказывается внутри её потенциальной ямы. Авторы объяснили это изменением типа межатомной связи с валентного на ван дер Ваальсовый. Более подробно терм Be_2 был рассмотрен ранее [1,4].

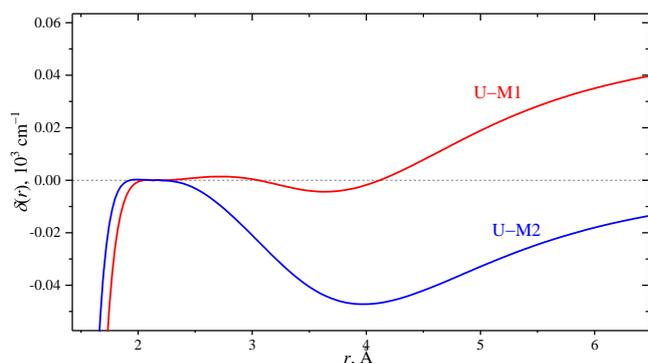


Рисунок 7. Разности $\delta(r) = U(r) - M1(r)$ (красная кривая) и $\delta(r) = U(r) - M2(r)$ (синяя кривая) для терма основного состояния $X^2\Pi_{1/2}$ комплекса C^+-Ne [14].

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 состояний $^2\Sigma^+_{1/2}$ комплексов с помощью зависимостей $\Delta_1G(v)$ (диаграммы Берджа-Шпонер). Для этих зависимостей, прямая, проведенная по первым двум точкам (прямая Берджа-Шпонер), позволяет определить спектральные константы ω_e и $\omega_e x_e$, и энергию связи D_e' [17] и также задаёт 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 $\Delta_1G(v)$.

Анализ потенциальных кривых и разностей $\Delta_1G(v)$ 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 $\omega_e x_e = 3.86 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e x_e' =$

3.25 см^{-1} , а экстраполированная энергия связи $D_e' = 1333 \text{ см}^{-1}$ на $\sim 230 \text{ см}^{-1}$ меньше истинного значения 1562.8 см^{-1} . Для этого терма кривая $M2(r)$ полностью лежит за пределами функции $U(r)$, а Аномалия–2 занимает всю потенциальную яму. Её форма похожа на функцию $M2(r)$ простого терма, т.е. функции $M2(r)$ и $U(r)$ близки друг к другу. Разность $\delta(r)$ для $M1(r)$ показывает, что эта функция не испытывает значительного влияния Аномалии–2. Влияние инверсии ангармоничности проявляется начиная с нижней части потенциальной ямы.

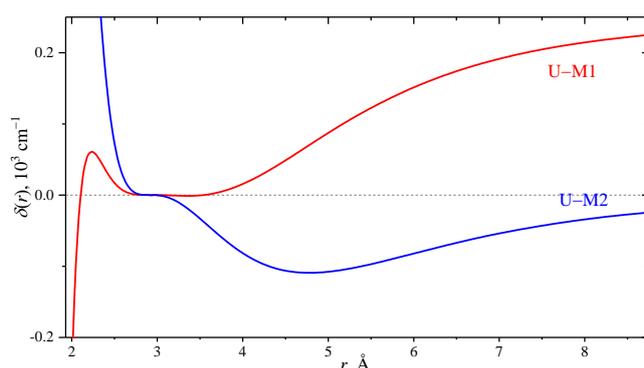


Рисунок 8. Разности $\delta(r) = U(r) - M1(r)$ (красная кривая) и $\delta(r) = U(r) - M2(r)$ (синяя кривая) для терма ${}^2\Sigma_{1/2}^+$ комплекса C^+-Kr [14].

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 $\Delta_1G(v)$ 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 $\Delta_2G(v)$. Повышение точности расчетов открывает возможности анализа контура потенциальных кривых при приближении к асимптоте диссоциации, где значительный вклад может вносить ван дер Ваальсово взаимодействие. Нуждается в накоплении данных и интерпретации эффект резкого уменьшения ангармоничности при приближении к асимптоте, обнаруженный при анализе колебательной структуры спектров в нескольких молекулах, в том числе

ван дер Ваальсового 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 частотам $0-1$ и $0-2$, и экстраполирует энергию связи D_e' , величина которой обычно больше истинного значения D_e из-за сгущения колебательных уровней в середине потенциальной ямы. Функция $M1(r)$ хорошо описывает нижнюю половину кривой $U(r)$, а 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 $x_e' = \omega_e/4 D_e'$. Она хорошо описывает верхнюю часть терма $U(r)$, а нижнюю — несколько хуже, чем $M1(r)$. Расхождение имеет куполообразный вид с максимумом в области примерно $2/3$ высоты 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 наиболее отчетливо на графике функции $\Delta_2 G(v)$ — разности координат Берджа-Шпонер.

References

- [1] G.S. Denisov, I.G. Denisov, More about properties of Morse oscillator. *Spectr. Acta A* **2021**, 262, 120111. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120111.
- [2] G.S. Denisov, E.R. Chakalov, P.M. Tolstoy, Elucidating the isotope effect in the Morse approximation of the ground state electronic term of hydrogen molecules nH_2 , $n = 1 \div 7$. Showcasing the Herzberg anomaly and anharmonicity. *Spectr. Acta A* **2025**, 327, 125410. DOI: 10.1016/j.saa.2024.125410. Preprint: arXiv preprint arXiv:2404.17328, 2014.

- [3] G.S. Denisov, K.G. Tokhadze, Implementation of Morse potential for approximation of vibrational terms of diatomic molecules. *Opt. Spectrosc.* **2022**, *130*, 2096–2102. DOI: 10.21883/EOS.2022.14.53993.2483-21.
- [4] G.S. Denisov, Empirical quality criteria for the approximation of the electronic term of a diatomic molecule by the Morse formula. *Opt. Spectrosc.* **2022**, *130*, 1058–1066. DOI: 10.21883/EOS.2022.09.54819.3590-22.
- [5] G.S. Denisov, R.E. Asfin, Approximation of the electronic terms of diatomic molecules by the Morse function. The role of anharmonicity. II. Simple terms. *Spectrosc. Lett.* **2024**, *57*, 553–564. DOI: 10.1080/00387010.2024.2385627.
- [6] P.M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57–64. DOI: 10.1103/PhysRev.34.57.
- [7] A.G. Gaydon, The determination of dissociation energies by the Birge-Sponer extrapolation. *Proc. Phys. Soc.* **1946**, *58*, 526–538. DOI: 10.1088/0959-5309/58/5/302.
- [8] A.G. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. Chapman & Hall, L. 1968.
- [9] J.R. Rumble, ed., Spectral Constants of Diatomic Molecules. In CRC Handbook of Chemistry and Physics; 103rd ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2022.
- [10] K.P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules. In *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Springer US: Boston, MA, 1979, 8–689. DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2_2.
- [11] W.D. Tuttle, J. P. Harris, V. Jeong, W. H. Breckenridge, T.G. Wright, Hybridization and Covalency in the Group 2 and Group 12 Metal Cation/Rare Gas Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 7679. DOI: 10.121/acs.jpca8b07139.
- [12] C. Fábri, G. Czakó, G. Tasi, A.G. Császár, Adiabatic Jacobi corrections on the vibrational energy levels of H_2^+ isotopologues. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134314. DOI: 10.1063/1.3097327.
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, New York, 1939.
- [14] W.D. Tuttle, R.L. Thorington, L.A. Viehland, W. H. Breckenridge, T.G. Wright, Interactions of $C^+(^2P_j)$ with rare gas atoms: incipient chemical interactions, potentials and transport coefficients, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2017**, *376*, 20170156. DOI: 10.1098/rsta.2017.0156.

- [15] A.R. Davies, A. Cranney, L.A. Viehland, T.G. Wright, Interactions of $\text{Si}^+(^2\text{P}_J)$ and $\text{Ge}^+(^2\text{P}_J)$ with rare gas atoms (He–Rn): interaction potentials, spectroscopy, and transport coefficients. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 7144. DOI: 10.1039/d1cp05710c.
- [16] J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven, Beryllium dimer – caught in the act of bonding. *Science* **2009**, *324*, 1548–1551. DOI: 10.1126/science.1174326.
- [17] L. Lessinger, Morse oscillators, Birge–Sponer extrapolation, and the electronic absorption spectrum of I_2 . *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 388–391. DIO: 10.1021/ed071p388.
- [18] W.D. Tuttle, R.L. Thorington, L.A. Viehland, T.G. Wright, Interaction potentials, spectroscopy and transport properties of $\text{C}^+(^2\text{P}_J)$ and $\text{C}^+(^4\text{P}_J)$ with helium. *Molec. Phys.* **2015**, *113*, 3767. DOI: 10/1080/00268976.2015.1061153.