

Комментарии к аппроксимации потенциальной кривой двухатомной молекулы функцией Морза.

Г.С. Денисов

Предисловие

Этот текст составлен для студентов и аспирантов оптической специальности физического факультета в качестве дополнения к курсу «Молекулярная спектроскопия». Его содержание представляет собой комментарий к традиционному разделу этого курса, описанию потенциала Морза, входящему в программы учебных планов физических и химических специальностей университетов. Особенность этого потенциала состоит в том, что несмотря на его большую популярность, применение для моделирования реальных молекул в широком круге задач, за почти столетнее существование, его свойства оставались неизученными. В настоящем пособии представлены данные о методологии аппроксимации, изложенные в нескольких публикациях сотрудников физического факультета, полученные в течение последних пяти лет. В работе участвовали Р.Е. Асфин, В.П. Булычев, И.Г. Шендерович, мы регулярно общались с И.Г. Денисовым, большой интерес и активность проявлял Х.Х. Лимбах (ФРГ), почетный профессор физического факультета СПбГУ. Мы старались показать уникальную специфику потенциала Морза, прежде всего неоднозначность аппроксимации, существование двух её вариантов, дополняющих друг друга. Подробно описана нетривиальная методика аппроксимации. По результатам аппроксимации проведена предварительная классификация термов, выделена группа простых термов, для которых ангармоничность монотонно увеличивается с ростом колебательного числа, из остальных (аномальных) отмечены несколько термов с аномальным уширением в нижней части потенциальной ямы, аномалией Герцберга. Обнаружен принцип образования термов с особой аномалией, названной инверсией ангармоничности. Для описания поведения системы колебательных уровней использовано понятие функции ангармоничности $F(v)$, характеризующей отклонение участка потенциальной ямы от гармоничности. Показано, что вид функции ангармоничности может служить признаком аномалии Герцберга и инверсии ангармоничности.

Ключевые слова: функция Морза, ангармоничность, двухатомные молекулы, колебательные частоты, электронный терм, аппроксимация

1 Введение

Потенциал межатомного взаимодействия является фундаментом молекулярной физики, он обеспечивает связь между спектральными и структурными свойствами материальных систем. В 2020-м году мы отметили 100-летие после создания первого потенциала, в обзоре [1], посвященном этому юбилею, описаны свойства 50-ти вариантов функционального представления потенциальной энергии двухатомных молекул. Потенциал Морза рассмотрен среди старейших. В работе [2] авторы количественно сравнили 21 потенциал по точности аппроксимации группы из 14 двухатомных молекул. Для трехпараметрических функций лучшие результаты получены для формулы Морза, отмечена её особая ценность из-за точного решения уравнения Шредингера. В обзоре [3]

большой массив спектров двухатомных ван дер Ваальсовых молекул в сверхзвуковом пучке проанализирован с применением потенциала Морза.

Появление ангармонического потенциала Морза с единственным коэффициентом ангармоничности x_e (или $\omega_e x_e$), открыло новые перспективы как для теории молекул, так и в прикладной спектроскопии. До этого межатомный потенциал $U(r)$ моделировался квадратичной параболой, единственный параметр которой ω_e (гармоническая частота $\omega_e = 2\pi\nu_e$) задавал квантовомеханические характеристики электронного терма, - частоту и величину колебательного кванта. Морз придумал формулу, которая позволила моделировать две главные ангармонические характеристики простейшего электронного терма двухатомной молекулы, - существование диссоциации D_e и сбегание колебательных уровней в потенциальной яме $U(r)$. Ценным достоинством этой формулы как потенциала оказалась возможность решения уравнения Шредингера с приемлемой точностью. Основное применение формулы Морза - аппроксимация потенциальных кривых двухатомной молекулы. Аппроксимацией называют описание формы потенциальной кривой $U(r)$, полученной экспериментально или теоретически, в упрощенной математической форме. Простота потенциала Морза обеспечивает хорошую аппроксимацию наиболее простых потенциальных кривых, главным образом кривых основного состояния двухатомных молекул. Это удается ценой потери однозначности, существованием двух вариантов аппроксимации $M1(r)$ и $M2(r)$, дополняющих друг друга.

2 Свойства аппроксимации Морза

Потенциал Морза (1) содержит константы «а», r_e , и D_e :

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

Главную роль играет коэффициент «а» (размерность \AA^{-1}), формально определяющий ширину потенциальной ямы, и содержащий ангармоничность $\omega_e x_e$. В решении уравнения Шредингера для ангармонического осциллятора с коэффициентами ω_e и $\omega_e x_e$ [4] параметр «а» имеет вид (2) :

$$a = (8\pi^2 \mu \omega_e x_e / h)^{1/2}, \text{ или в см}^{-1} a = 0.2454 (\mu \omega_e x_e)^{1/2}, \quad (2)$$

он включает ангармоничность $\omega_e x_e$ и приведенную массу μ .

Единственность коэффициента ангармоничности $\omega_e x_e$ означает, что в решении уравнения Шредингера с потенциалом $U(r)$ набор колебательных уровней, представленный в виде ряда (3) :

$$G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 \quad v = 0, 1, 2, \dots, v_m \quad (3)$$

не содержит слагаемого третьей и более высоких степеней. Постоянство ангармоничности характеризует набор колебательных уровней, расстояние между которыми уменьшается последовательно на одну и ту же величину $2\omega_e x_e$. После последнего уровня v_m находится асимптота D_e терма $U(r)$.

Для построения аппроксимации реального терма $U(r)$ нужно знать ангармоничность и структурные параметры молекулы – межъядерное расстояние r_e и приведенную массу μ . Ангармоничность определяется по частотам переходов между уровнями $v=0, 1, 2$ решением

системы двух уравнений с неизвестными ω_e и $\omega_e x_e$, величину r_e находят по вращательному спектру. Вычисленная по этим данным постоянная «а» задает потенциал Морза $M1(r)$, который используется для решения уравнения Шредингера. Значение энергии последнего колебательного уровня v_m определяет энергию D_e' , штрихом помечают параметры эмпирических модельных функций $M(r)$. Это амплитудный множитель в (1). Такой тип аппроксимации описан Морзом и используется для экстраполяции энергии связи.

Второй вариант аппроксимации терма $U(r)$, построение модели $M2(r)$ по известному значению энергии связи D_e , требует определения ангармоничности $\omega_e x_e'$. Для этого используется связывающее их соотношение (4):

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

(см. полезную статью [5]). Это соотношение, как и (3) верно только для модели Морза, и поскольку в природе не существует молекул с постоянным ангармонизмом, в реальных случаях оно даёт лишь приближённую оценку энергии связи. При вычислении ангармоничности нужно учитывать, что значение ω_e уже получено при вычислении D_e' модели $M1(r)$, и оно фиксировано. Параметр $\omega_e x_e'$ является характеристикой $M2(r)$ и существует одновременно с параметром $\omega_e x_e$ исходной функции $U(r)$.

3 Отклонения при аппроксимации

Для примера выбрана молекула из группы простых термов, для которых модели $M1(r)$ и $M2(r)$ не сильно отличаются от $U(r)$, подробнее о простых термах см. в статье [6]. Основной признак простых термов состоит в том, что кривые $M(r)$ идут по обе стороны от кривой $U(r)$ без пересечений. На Рис.1 показаны потенциальная кривая основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 и её аппроксимации $M1(r)$ (красная кривая) и $M2(r)$ (синяя кривая). Кривая $M1(r)$ хорошо воспроизводит реальный терм в нижней половине

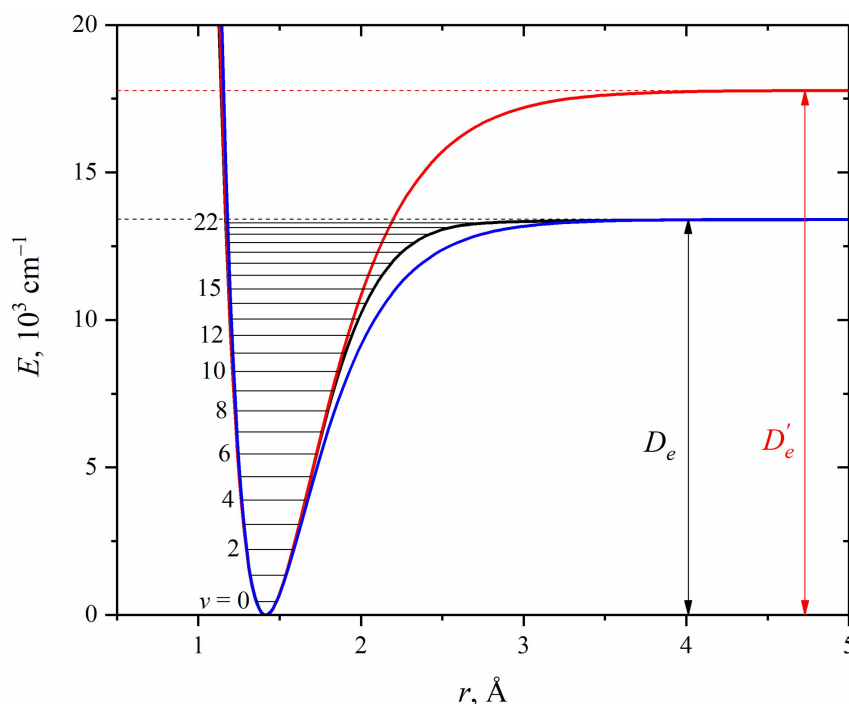


Рис.1 Терм основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 с колебательной структурой (черная кривая), и его аппроксимации $M1(r)$ (красная кривая) и $M2(r)$ (синяя кривая), построенные по данным [7].

потенциальной ямы, но далее отклонение от $U(r)$ монотонно возрастает, и экстраполируемая энергия $D_e' \sim 18$ тыс. см^{-1} (красный пунктир) на 25% превышает энергию реального терма D_e 13.3 тыс. см^{-1} . Особенность формы $M1(r)$ состоит в том, что верхняя часть кривой после пересечения с линией асимптоты $U(r)$ (черный пунктир) оказывается в области сплошного спектра, что для стационарных состояний не имеет физического смысла. Из-за меньшей ширины функции $M1(r)$ средняя плотность её колебательных уровней меньше, чем у $U(r)$ F_2 , это и является причиной уменьшения ангармоничности $\omega_e x_e$ и увеличения D_e' , вычисленного по соотношению (4).

Для кривой $M2(r)$ по определению $D_e' = D_e$, она хорошо аппроксимирует $U(r)$ в нижней части потенциальной ямы, но на меньшем участке, чем $M1(r)$, и в верхней части на небольшом участке вблизи асимптоты. Отклонение от $U(r)$ имеет куполообразную форму, оно наиболее значительно в верхней трети терма. Ширина $M2(r)$ больше, чем $U(r)$, плотность уровней выше. Это значит, что у модели $M2(r)$ ангармоничность, вычисленная по соотношению (4), оказывается больше, чем у реального терма F_2 , $\omega_e x_e' > \omega_e x_e$.

Точнее и нагляднее отклонения моделей от реального терма показывает разность $\delta(r) \equiv U(r) - M(r)$, эти кривые для терма F_2 показаны на Рис.2а. Здесь приведены также данные об их колебательной структуре. Положение колебательного уровня на кривой охарактеризовано координатой r_2 , классической внешней точкой поворота на ветви притяжения. Можно видеть, что число уровней обеих моделей $M(r)$ в пределах потенциальной ямы $U(r)$ больше, чем число реальных уровней 22. Это видно также на Рис.2б, на котором показана энергия уровней. Для $M1(r)$ (красная линия) $\delta(r) < 0$ и лежит в нижней полуплоскости.

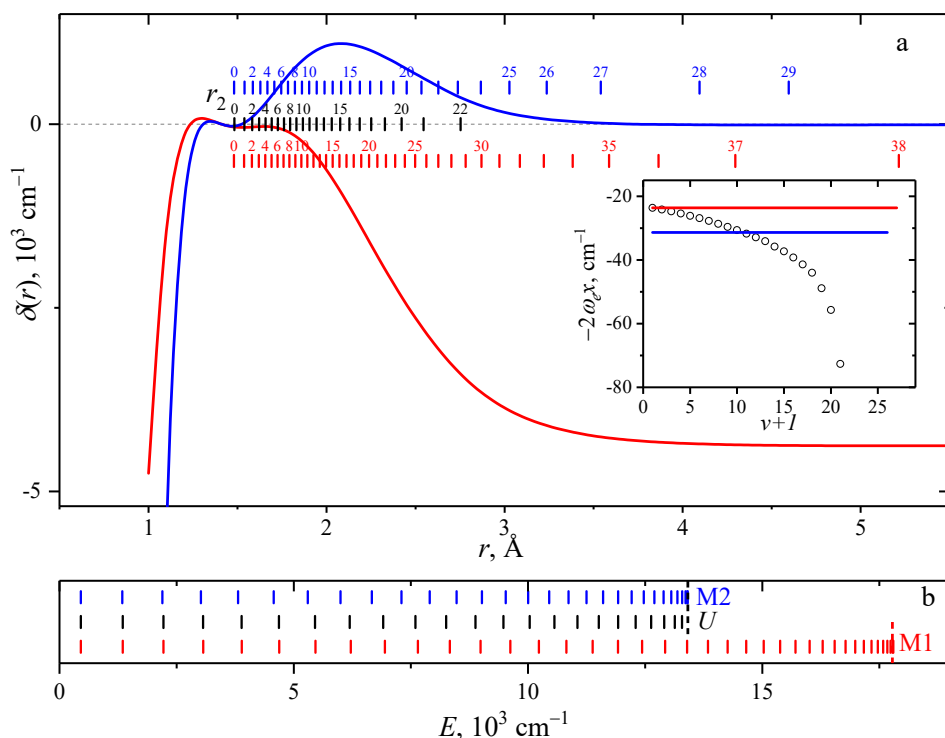


Рис.2 а. Отклонения $M1(r)$ (красная линия) и $M2(r)$ (синяя линия) от терма $X^1\Sigma_g^+$ молекулы F_2 , по данным [7]. Штрихи на шкале $\delta(r)$ указывают значения внешних классических точек поворота r_2 колебательных уровней функций $U(r)$ (черные), $M1(r)$ (красные) и $M2(r)$ (синие). Врезка – функция ангармоничности [8] терма F_2 и значения, $-2\omega_e x_e$ для $M1(r)$ (красная прямая) и $-2\omega_e x_e'$ для $M2(r)$ (синяя прямая). б. Энергии колебательных уровней $U(r)$ (черные штрихи), $M1(r)$ (красные) и $M2(r)$ (синие) от минимума потенциальной кривой

На участке ветви притяжения до $r \sim 1.7 \text{ \AA}$ (около $v=7$, $\sim 45\%$ глубины ямы) разность очень мала, и далее монотонно возрастает к асимптоте до величины $-4.5 \text{ тыс. см}^{-1}$. Для кривой $M2(r)$ функция $\delta(r)$ лежит в верхней полуплоскости, она имеет максимум при $r \sim 2.1 \text{ \AA}$, около $v=15$, где отклонение от $U(r)$ составляет $\sim 1.1 \text{ тыс. см}^{-1}$. Около $v=16$ отклонение $M1(r)$ меньше $M2(r)$, так что на участке до $\sim 2.2 \text{ \AA}$ (это 85% потенциальной ямы) модель $M1(r)$ лучше, чем $M2(r)$, аппроксимирует потенциальную функцию F_2 .

На врезке точками показана функция ангармоничности $-2\omega_e x(v)$ [8] основного терма молекулы F_2 , символ $\omega_e x(v)$ указывает участок потенциальной ямы, который сравнивается с гармоническим потенциалом.

Спектральная характеристика терма $U(r)$, функция ангармоничности, строится на основе его энергии, представленной в виде ряда (5),

$$G(v) = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + \dots \quad v=0, 1, 2, 3 \dots v_m \quad (5)$$

для которого функция первых разностей $\Delta_1 G(v)$ характеризует последовательность колебательных квантов $\omega(v, v+1)$, а вторые разности $\Delta_2 G(v)$ являются обобщением понятия ангармоничности на весь колебательный терм и называются функцией ангармоничности $F(v)$ [8]:

$$\Delta_2 G(v) \equiv F(v) = \Delta_1 G(v+2) - \Delta_1 G(v+1) = -2 \omega_e x(v), \quad v=1, 2, 3, \dots v_m \quad (6)$$

Её физический смысл в том, что она служит мерой скорости уменьшения величины колебательного кванта в потенциальной яме. Значения параметров, определенных по (5), зависят от полноты использованного ряда, и, в частности, могут несколько отличаться от значений, полученных по формуле (3) для ангармонического осциллятора Морза.

На врезке Рис.2 отрицательные значения $F(v)$ для простого терма с ростом v монотонно возрастают с ускорением, следовательно ширина потенциальной ямы возрастает по сравнению с параболой, ветвь притяжения приближается к своей асимптоте.

На Рис.3 приведены значения частот колебательных квантов $\omega(v, v+1)$ (первые разности $\Delta_1 G(v) = (\omega_e - 2\omega_e x_e) - \omega_e x_e v$) молекулы F_2 . Прямые линии показывают частоты в моделях $M1(r)$ (красная) и $M2(r)$ (синяя), точки не показаны; они соответствуют значениям v на оси абсцисс. Красная линия проведена по первым двум точкам, колебательные уровни вначале хорошо лежат на прямой, постепенно нарастает отклонение к низким частотам и

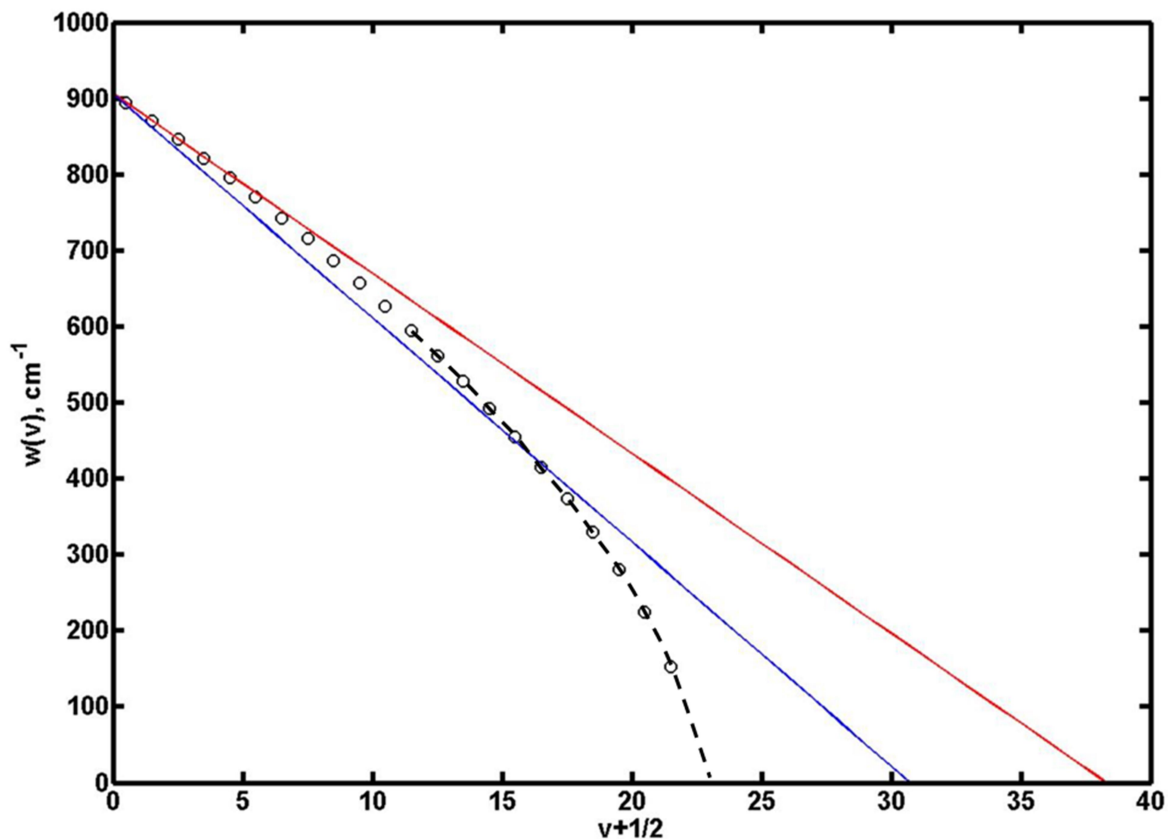


Рис.3 Частоты колебательных квантов основного терма молекулы F_2 , по данным [7]. Прямые линии показывают частоты моделей $M1(r)$ (красная) и $M2(r)$ (синяя), точки не показаны.

экстраполированное значение энергии $M1(v)$ оказывается значительно выше реального, появляются лишние колебательные уровни. Синяя линия проведена так, чтобы значение энергии совпадало с истинным, при этом терм $M2(r)$ лежит ниже $U(r)$ (см. Рис.1), потенциальная яма уширена, число уровней возросло меньше, чем у $M1(v)$. Наклон кривой определяется ангармоничностью, значение $\omega_e x_e$ у $M1(v)$ меньше, чем $\omega_e x_e'$ у $M2(v)$, поэтому синяя прямая идёт круче, чем красная. Из графика можно сделать приближенную оценку числа ложных уровней у $M1(r)$ и $M2(r)$.

Эмпирическое построение функции $\Delta_1 G(v)$ для оценки энергии диссоциации использовалось ещё до Морза (экстраполяция Берджа-Шпонер, уточненная Гейдоном [11]), при достаточном количестве имеющихся данных она может дать результат, близкий к истинному. На графике Рис.3 такая экстраполяция показана пунктирной линией. Последовательность частот на этом рисунке является индивидуальной характеристикой терма и может быть полезной для оценки особенностей его формы. Примером служат работы Райта и др. [12], [13], опубликовавших функции $\Delta_1 G(v)$ нескольких десятков однотипных комплексов и их спектральные характеристики.

4 Аномалия Герцберга

Первое сравнение реального терма с его Морзовской аппроксимацией было сделано в 1939 г Герцбергом, поместившим в книге [14] рисунок с потенциальной кривой терма молекулы водорода $\text{H}_2 \text{ X } ^1\Sigma_g^+$ и его аппроксимацией по типу $M2(r)$. Этот исторический рисунок воспроизведен в книге [15] (Рис.20.4 на стр.585), он остаётся уникальным до настоящего времени. На Рис. 4 приведена упрощенная копия Рис.1 из статьи [16], на котором показан основной терм H_2 и его модели $M1(r)$ и $M2(r)$. На ветви притяжения кривая $M2(r)$ в нижней части потенциальной ямы находится, как и кривая $M1(r)$, внутри кривой $U(r)$ и выходит наружу только около $v=5$, заметно отклоняясь от $U(r)$, а затем снова сближаясь с ней около $r \sim 4.5 \text{ \AA}$. Кривая $M1(r)$ расположена внутри ямы, она монотонно возрастает и после пересечения с асимптотой достигает оси ординат на ~ 3.4 тыс. см^{-1} выше значения энергии связи H_2 38.3 тыс. см^{-1} . Отклонение $M2(r)$ от реального терма водорода в его нижней части, - главная особенность потенциальной кривой водорода, отличающая её от

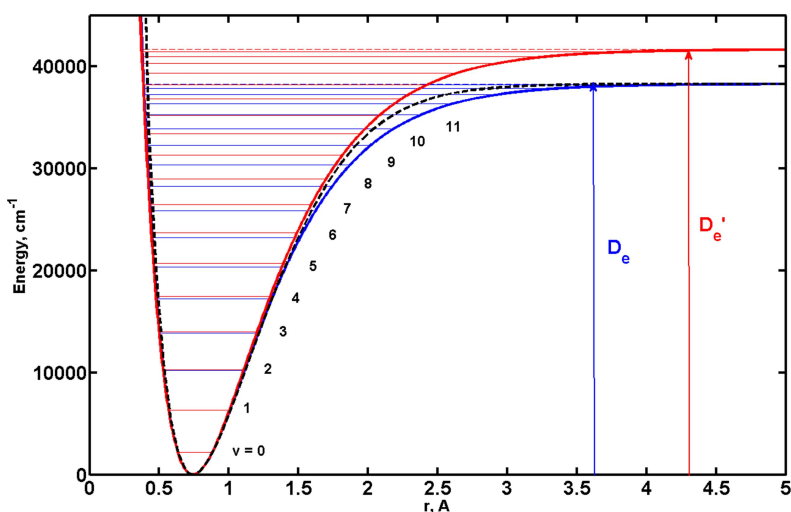


Рис.4 из статьи [16] модернизированный Рис.1 Потенциальная кривая $\text{H}_2 \text{ X } ^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 (пунктир) и её аппроксимации $M1(r)$ (красная линия) и $M2(r)$ (синяя линия)

простого терма, было подтверждено авторами [16] по анализу первых разностей частот и названо Аномалией Герцберга. Непосредственное пересечение $M2$ с $U(r)$ молекулы водорода около $v=6$, подтверждающее результат [14] по современным данным, показано в статье [9] вместе с кривыми разностей. Оно приведено на Рис.5, на врезке А. Пересечение происходит под малым углом, поэтому трудно наблюдаемо. Реально величина аномалии Герцберга оказалась значительно меньше, чем в оригинале [14], но анализ разностей $\delta(r)$ позволил получить более подробное описание аномального уширения терма водорода и изменения колебательной структуры и их проявлений на модельных термах и функции ангармоничности $F(v)$.

На Рис.5 приведены кривые разностей $\delta(r)$ терма $\text{H}_2 \text{ X } ^1\Sigma_g^+$ и его аппроксимаций $M1(r)$ (красная линия) и $M2(r)$ (синяя), построенные по данным [17]. Очевидно, кривая $M2(r)$ до $r \sim 1.35 \text{ \AA}$ находится аномально внутри потенциальной ямы H_2 (разность в нижней полуплоскости), после пересечения идет вне ямы (верхняя полуплоскость), отклонение от неё терма H_2 достигает максимума ~ 1.4 тыс. см^{-1} при $r \sim 2.1 \text{ \AA}$ и далее стремится к общей

асимптоте. Кривая разности $M1(r)$ идет в нижней полуплоскости, демонстрируя сначала уширение термина H_2 до $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ при $\sim 1.3 \text{ \AA}$ а затем его сближение с $M1(r)$ до $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ на участке между уровнями $v \sim 5$ и 9 до $\sim 1.85 \text{ \AA}$. На этом участке до 1.5 \AA , около уровня $v \sim 6$, величина отклонения $M2(r)$ меньше, чем отклонение $M1(r)$, и следовательно до $v \sim 6$ аппроксимация $M2(r)$ в среднем точнее $M1(r)$, это 60% глубины потенциальной ямы. После 1.5 \AA кривая разности $M1(r)$ проходит через максимум и монотонно движется к асимптоте. Между 1.5 \AA , и 2.4 \AA кривая $M1(r)$ точнее, чем $M2(r)$ воспроизводит терм H_2 , и выходит на асимптоту с энергией на ~ 3 тыс. см^{-1} превышающей значение D_e молекулы водорода. Обратим внимание, что вследствие аномалии Герцберга экстраполированная

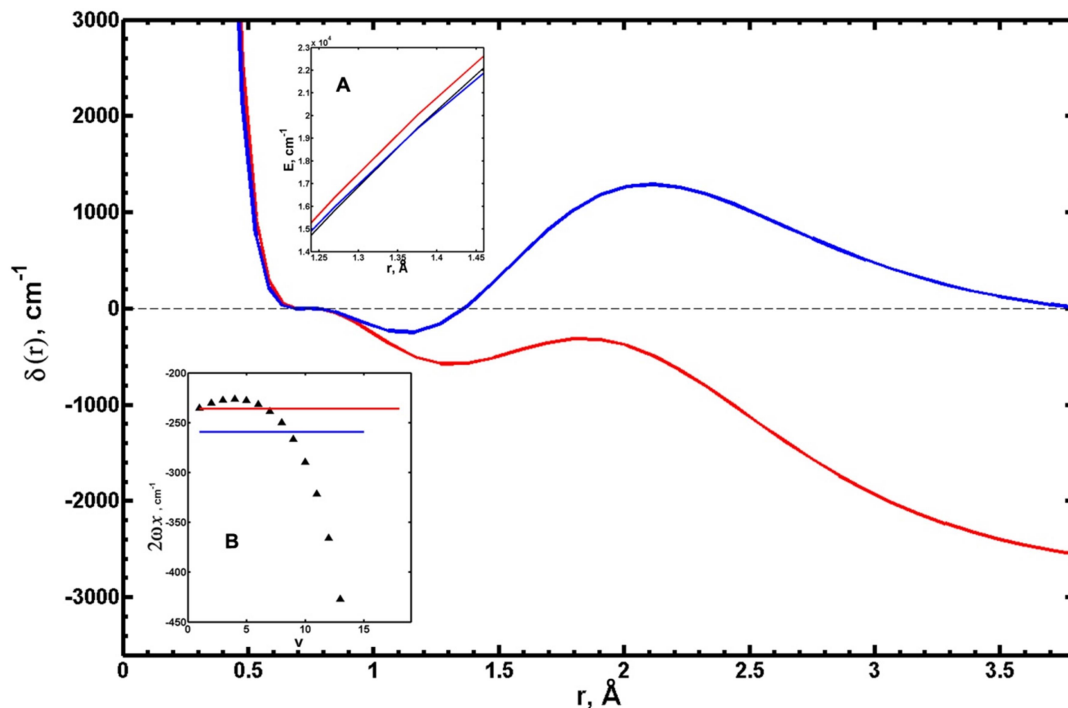


Рис.5 Отклонения $\delta(r)$ для термина $X \ ^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода H_2 и функции $M1(r)$ (красная, $r_e=0.74144 \text{ \AA}$, $\omega_e=4397.02 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e=117.65 \text{ см}^{-1}$; тогда $D_e'=41068 \text{ см}^{-1}$, $a=1.8764 \text{ \AA}^{-1}$) и $M2(r)$ (синяя, $r_e=0.74144 \text{ \AA}$, $\omega_e=4397.02 \text{ см}^{-1}$, $D_e=38285 \text{ см}^{-1}$; тогда $\omega_e x_e=126.25 \text{ см}^{-1}$, $a=1.9573 \text{ \AA}^{-1}$), по данным [17]. Врезка А – увеличенный участок потенциальных кривых с пересечением аппроксимации $M2(r)$ с кривой $U(r)$. Врезка В – функция ангармоничности $-2\omega_e x(v)$ термина H_2 (треугольники) и значения, $-2\omega_e x_e$ для $M1(r)$ (красная прямая) и $-2\omega_e x_e'$ для $M2(r)$ (синяя прямая).

энергия связи D_e' модели $M1(r)$ превышает реальное значение только на 8 %. В подписи к Рис.5 в качестве примера приведены значения всех использованных величин, как литературных, так и полученных при обработке литературных данных.

На врезке В приведены значения функции ангармоничности $F(v) \equiv \Delta_2 G(v) = -2\omega_e x(v)$ основного термина H_2 . Наличие аномалии Герцберга проявляется в уменьшении модуля ангармоничности в нижней части потенциальной ямы и образовании минимума около $v \sim 5$, начальное значение достигается при $v=7$ и далее происходит его рост с ускорением. Это означает, что до пересечения термов $M2(r)$ и $U(r)$ скорость уменьшения частоты была меньше, чем у $M2(r)$, а после пересечения она стала больше. Аналогичные результаты

были получены Герцбергом и Оуи, измерившими в 1959 году с высокой точностью спектр испускания водорода. Рисунок 8 в статье [18], на котором показана зависимость $\Delta_2 G(v)$, совпадает с графиком ангармоничности на врезке В. Авторы [18] не упоминают об ангармоничности, они понимают важность этого феномена и обращаются к теоретикам с просьбой обратить на него внимание. До сих пор это пожелание остаётся втуне, хотя аномальное уширение нижней части потенциальной ямы оказалось распространённым явлением, оно обнаружено в спектрах HF, O₂ и др.

Работа [18] ценна ещё и тем, что в ней получены результаты, рекордные по точности для дисперсионной спектроскопии. В частности, авторы приводят выражение (5) для энергии терма водорода четыре раза, с числом слагаемых (и коэффициентов ангармоничности $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, $\omega_e t_e$), от одного до четырёх, - поучительный пример для анализа сходимости результатов.

Примером терма промежуточного типа, в котором признаки аномалии Герцберга только начинают проявляться, служит основной терм X $^1\Sigma^+$ молекулы HCl. На Рис.6 приведены кривые разностей этого терма и моделей M(r), вычисленные по данным [19]. Заметное проявление аномалии на участке до $r \sim 2.2$ Å наблюдается на кривой M1(r), на которой имеется уплощённый участок с точкой перегиба, но без выраженного максимума. В интервале r от 1.1 Å до 2.1 Å (до $v=10$, примерно 70% глубины ямы) кривая U(r) не удаляется от M1(r) больше, чем на 350 см⁻¹. На этом участке модель M1(r) удовлетворительно воспроизводит реальный терм. Далее красная кривая резко идет вниз, сближаясь с асимптотой, превышающей реальное значение D_e на 5.8 тыс. см⁻¹, около 16%. Это существенно меньше, чем 25% для F₂, и других простых термов (52% для B₂, и 25% для BeH). Кривая M2(r) находится вне потенциальной ямы HCl и не имеет заметных деталей, которые могли бы быть связаны с аномалией Герцберга. Её особенностью

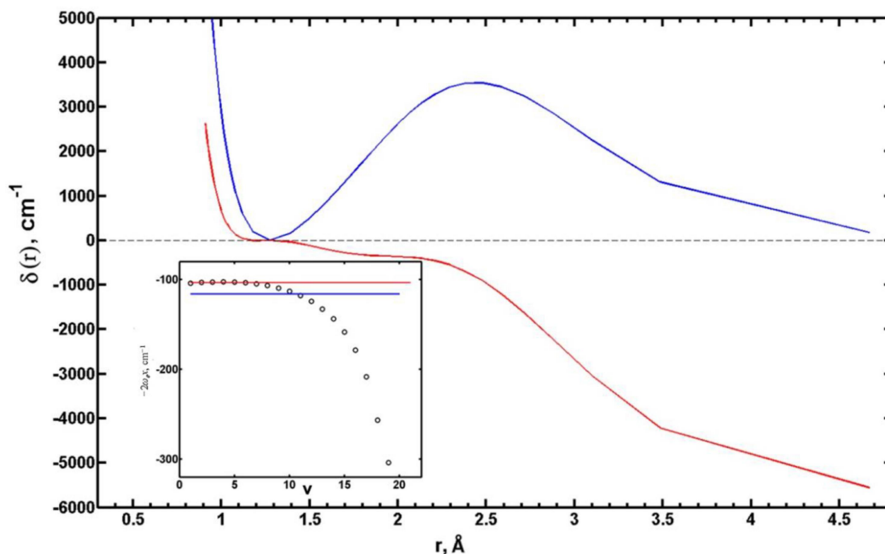


Рис.6 Отклонения моделей M1(r) (красная линия) и M2(r) (синяя) от терма X $^1\Sigma^+$ молекулы HCl по данным [19]. Вставка – функция ангармоничности $-2\omega_e x_e(v)$ (точки) и значения $-2\omega_e x_e$ для M1(r) (красная линия) и $-2\omega_e x_e$ для M2(r) (синяя линия)

является большая протяжённость, - максимальное отклонение терма HCl от модели происходит около $v=15$, на расстоянии от асимптоты $\sim 10\%$ глубины ямы.

Функция ангармоничности на врезке идет почти параллельно оси абсцисс до $v=7$ образуя слабо выраженную выпуклость около 1 см^{-1} . Этот участок составляет около 50% потенциальной ямы и вместе с функцией $M1(r)$ является признаком отклонения, типичного для аномалии Герцберга.

Из описанных примеров аппроксимации реальных термов двухатомных молекул с помощью потенциальной функции Морза видно, что она позволяет визуально обнаружить небольшие различия в форме потенциала. Так, для некоторых молекул аппроксимации $M1$ и $M2$ не пересекают реальный терм, например, $M1$ лежит внутри потенциальной кривой молекулы F_2 , а $M2$ снаружи. Напротив, для молекул H_2 (и O_2), кривая $M2$ пересекает реальную потенциальную кривую, указывая на существование аномального уширения терма в нижней его части. Эти особенности потенциальной кривой приводят к различному ходу функции ангармоничности $F(v)$, монотонному для простых молекул и немонотонному с экстремумом для молекул с Аномалией Герцберга (рис. 5 вставка В). Таким образом, аппроксимация Морза помогает анализировать форму реальных межатомных потенциалов двухатомных молекул и их ангармонизм как функцию колебательного числа v .

Большая популярность потенциала Морза объясняется его главным достоинством, интегрируемостью уравнения Шредингера, которое компенсирует сложности практического применения при обманчивой простоте формы. Преодолев шаблонное представление о единственности задачи аппроксимации потенциальной кривой двухатомной молекулы, и осознав неизбежность двух её решений $M1(r)$ и $M2(r)$, можно взамен получить возможность оптимизировать воспроизведение разных участков реального терма, а также выявить некоторые новые детали в спектральных проявлениях структурных характеристик молекулы.

Дано количественное объяснение результатам экстраполяции, согласно которому для термов, ангармоничность формы $M1(r)$ которых меньше, чем у аппроксимируемого терма $U(r)$, асимптота $M1(r)$ даёт завышенное значение энергии связи, а если ангармоничность выше, то заниженное. Вследствие завышенного значения ангармоничности, а также постоянному её значению по определению $M2(r)$, упомянутая вторая группа термов $U(r)$ обладает уширенным участком ветви притяжения в нижней части потенциальной ямы, по сравнению с моделью $M2(r)$. Это уширение обнаружено экспериментально, и названо аномалией Герцберга. Показано, что термы $M1(r)$, для которых экстраполированная энергия связи занижена, при экстраполяции ведут себя аномально, - кривая $M1(r)$ выходит за пределы потенциальной ямы $U(r)$, возможны её пересечения с $U(r)$, тогда как термы $M2(r)$ сохраняют свой вид. Это аномалия инверсии ангармоничности, она описана в препринте [20]

5 Дополнение. О профессоре Ф.М. Морзе

Американский физик Филип Морз (Philip McCord Morse, 1903-1985) предложил формулу простейшего ангармонического потенциала в 1929 году. В этом же году он защитил докторскую диссертацию – первая теория катиона водорода H_2^+ , и вышла книга

«Квантовая Механика», в его соавторстве с руководителем Комптоном (уравнение Шредингера опубликовано в 1926 году, когда аспиранту Морзу 23 года).

В дальнейшем Морз спектроскопией не занимался. Он сосредоточился на теории исследования операций, участвовал в планировании военных действий, получил медаль «За заслуги». Его книга «Методы исследования операций (статистические методы оценки эффективности боевых действий)» переведена на русский язык. Постоянно преподавал в университете, был президентом Физического общества США. Он автор книг: *Vibration and Sound; Queues, Inventories and Maintenance; Thermal Physics; Theoretical Acoustics; Methods of Theoretical Physics.*

Непростая судьба потенциала Морза в значительной степени связана с особенностями его научной биографии. На этом этапе он ещё не определился в науке, создание формулы было для него мимоходным отвлечением от главного - диссертации и написания книги в соавторстве с руководителем Комптоном. В своей автобиографии он называет формулу «математическим пасьянсом с некоторыми случайно вспомненными фактами о молекулах». Это сказалось на качестве написания статьи. В частности:

В резюме – «получено точное решение уравнения Шредингера для движения ядер в двухатомной молекуле, ... двухчленная формула весьма точно выражает экспериментальные значения» – это неверно и ведет к ошибочному выводу о точности уравнения (5) (в современном написании): $D_e = \omega_e^2 / 4\omega_e x_e$, которое до сих пор иногда используется для оценки энергии связи в двухатомных молекулах.

Неряшливости оформления: ссылка 2 дана без номера, уравнение 13 отсутствует, после 12 идет 14.

В дальнейшем Морз не возвращался к этой теме, возможно, испытывая смущение от скороспелости текста статьи.

Список литературы

- [1] J.P. Araujo, M.Y. Ballester, *Int. J. Quant. Chem.* 2021, 121:e26808
- [2] A.T. Royappa, V. Suri, J.R. McDonough, *J. Mol. Structure*, 2006, 787, 209.
- [3] J. Koperski, *Physics Reports*, 2002, 369, 177
- [4] P.M. Morse, *Phys. Rev.* 1929, 34, 57.
- [5] L. Lessinger, *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 388.
- [6] G.S. Denisov, R.E. Asfin, *Spectroscopy Letters*, 2024, 57, 553.
- [7] L. Bytautas, N. Matsunaga, T. Nagata, M.S. Gordon, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 204313.
- [8] Функция ангармоничности $F(v) \equiv -2\omega_e x_e(v)$ обобщает на весь электронный терм стандартное понятие ангармоничности $\omega_e x_e$, характеризующее нижнюю часть терма до $v=2$. Она количественно характеризует систему колебательных уровней терма $U(r)$,

показывая отклонение от гармонического потенциала на участках шириной в два колебательных уровня от $v-1$ до $v+1$ с центром $v=1$. Подробности см. в [9], [10].

[9] Г.С. Денисов, Оптика и Спектр. 2022, 130, 1306.

[10] R.E. Asfin, G.S. Denisov, Preprint 10.26434/chemrxiv-2023-v2gzl 2023

[11] А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ. 1949.

[12] W.A. Tuttle, J.P. Harris, V. Jeong, W.H. Breckenridge, T.G. Wright, J. Phys. Chem. A, 2018, 122, 7679

[13] A.R. Davies, A. Cranney, L.A. Viehland, T.G. Wright, Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 7144.

[14] Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ. 1949. G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Diatomic Molecules. New York, 1939. Fig.48.

[15] М.А. Ельяшевич, Атомная и молекулярная спектроскопия. 2001, Рис.20.4

[16] G.S. Denisov, I.G. Denisov, Spectrochimica Acta A, 2021, 262, 120111.

[17] L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 1993, 99, 1851.

[18] G. Herzberg, L.L. Howe, Can. J. Phys. 1959, 37, 636.

[19] J.A. Coxon, P.G. Hadjigeorgiou, J. Quant. Spectr. Rad. Trans. 2015, 151, 133.

[20] Г.С. Денисов, Р.Е. Асфин, 2025. Аппроксимация электронного терма двухатомной молекулы формулой Морза. Инверсия ангармоничности. PREPRINTS.RU. <https://doi.org/10.24108/preprints-3113561>