

## ОБ ОДНОЙ ИЗ ПРИЧИН ОГРАНИЧЕННОЙ ПРИМЕНИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ

В.А. АРУТЮНЯН<sup>1\*</sup>, А.О. МЕЛИКЯН<sup>1</sup>, А.Р. МИНАСЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

\*e-mail: vazrud@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 января 2026 г.)

В данной работе обсуждается связь между основными параметрами, а именно, частотой гармонических колебаний  $\omega$ , параметром ангармонизма  $x$  и энергией диссоциации  $D$  для молекул водорода и его изотопов  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $HD$ ,  $HT$ ,  $DT$ . Показано, что для указанных молекул параметры, рассчитанные на основе потенциала Морзе, с высокой точностью согласуются с экспериментальными данными. Наибольшее отклонение результатов наблюдается у молекулы  $H_2$ . Особенности этих отклонений позволяют сделать вывод, что они возникают из-за нарушения адиабатичности, которое не учитывается потенциалом Морзе.

### 1. Введение

Изучение потенциальной кривой  $V(R)$  двухатомных молекул играет ключевую роль в описании их колебательных и вращательных уровней в различных электронных состояниях. В отличие от экспериментальных методов, которые, как правило, ограничены анализом определённого набора уровней, потенциальная кривая позволяет восстановить полную систему уровней, включая диссоциационный предел. Это особенно важно при расчётах термодинамических функций газов, используемых при изучении химических равновесий и кинетических процессов.

Определение формы и аналитического выражения потенциальной кривой  $V(R)$  является фундаментальной задачей молекулярной физики, начало которой было положено ещё в 1930-х годах и продолжается по настоящее время. Классическими в этой области являются работы Гайтлера и Лондона [1], Морзе [2] и Данхема [3]. Несмотря на значительный объём накопленных экспериментальных данных [4], проблема выбора такой формы  $V(R)$ , которая одинаково успешно описывала бы молекулярные постоянные  $x_e$ ,  $D$  и  $\omega$ , остаётся актуальной.

Построение потенциальной кривой на основе экспериментальных данных представляет собой самостоятельную задачу. Разные методы позволяют восстанавливать отдельные участки кривой при использовании ограниченного числа экспериментальных уровней. Однако сохраняется потребность в аналитической форме  $V(R)$ , которая одновременно обеспечивала бы хорошее согласие с экспериментом и корректное асимптотическое поведение при различных значениях межъядерного расстояния  $R$ .

Различные подходы к решению этой задачи были предложены ранее, включая обобщённые формы потенциала с введением новых координат и так называемую «бэджеровскую модель» двухатомной молекулы [5, 6]. В настоящее время становится всё более очевидным, что на потенциальную кривую  $V(R)$  могут быть наложены дополнительные ограничения, связанные с ростом объёма и точности экспериментальных данных.

В работе [7] показано, что потенциал Морзе может быть выведен из простой модели экспоненциально экранированного ядерного заряда. Энергия связи представляется как сумма электростатического и ковалентного вкладов, что естественно приводит к форме  $V(r) = D[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2$ . Параметр  $\beta$  связан с атомным экранированием, электроотрицательностью и орбитальными экспонентами, что придаёт потенциалу Морзе физический смысл вместо чисто эмпирической интерпретации.

Также в работе [8] было показано, что при аппроксимации реальных электронных термов двухатомных молекул потенциалом Морзе возникают две альтернативные модели (M1 и M2), приводящие к различным искажениям формы потенциальной кривой и вибрационной структуры. Авторы ввели функцию отклонения  $\delta(r) = U(r) - M(r)$  и эмпирическую функцию ангармоничности  $\omega_e x_e(v)$ , позволяющие количественно оценивать точность аппроксимации. Показано, что для термов с минимальными отклонениями от формы Морзе потенциал Морзе систематически искажает энергию диссоциации и число колебательных уровней, особенно в верхней части потенциальной ямы.

Целью настоящей работы является выяснение причины существенных отклонений расчетных результатов, получаемых с применением потенциала Морзе для молекулы водорода от экспериментальных данных.

## 2. Теория

Одной из наиболее широко используемых моделей межатомного взаимодействия является потенциал Морзе, который имеет вид:

$$V(x) = A(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad (1)$$

где  $A$  – глубина потенциальной ямы, а параметр  $\alpha^{-1}$  её ширина,  $x$  – расстояние между ядрами. Разложив потенциал Морзе в ряд Тейлора вблизи положения равновесия до третьего порядка, получаем:

$$V(x) \approx V(x_0) + \frac{dV}{dx}(x - x_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2}(x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3V}{dx^3}(x - x_0)^3, \quad (2)$$

что приводит к выражению:

$$V(x) = -A - 4A\alpha x + A\alpha^2 x^2 - \frac{10}{3}A\alpha^3 x^3. \quad (3)$$

Согласно [9], точное решение уравнения Шредингера для ПМ даёт энергетический спектр следующего вида:

$$E_{n,\text{Morse}} = -A \left[ 1 - \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{2mA}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 = -A + \alpha\hbar \sqrt{\frac{2A}{m}} \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha^2\hbar^2}{2m} \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (4)$$

С другой стороны, во втором порядке теории возмущений энергетические уровни ангармонического осциллятора имеют вид:

$$E_{n,\text{pert}} = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x \left( n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (5)$$

Сравнение выражений (4) и (5) позволяет установить связь между параметрами  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$  и  $x$ :

$$x = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2mA} \sqrt{\frac{2mA}{2\alpha\hbar}} = \frac{\alpha\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{2mA}} \quad (6)$$

$$\omega = \alpha \sqrt{\frac{2A}{m}} \quad (7)$$

$$x = \alpha \sqrt{\frac{2A}{m}} * \frac{\hbar}{4A} = \frac{\hbar\omega}{4A} \quad (8)$$

Учитывая, что  $A = D + \hbar\omega/2$ , где  $D$  – энергия диссоциации, получаем соотношение:

$$\frac{4x}{\hbar\omega} \left( D + \frac{\hbar\omega}{2} \right) = 1, \quad (9)$$

или

$$x \left( \frac{4D}{\hbar\omega} + 2 \right) = 1. \quad (10)$$

Эта связь может служить критерием применимости потенциала Морзе к молекулам, состоящим из изотопов водорода. Экспериментальные значения частоты гармонических колебаний  $\omega_e$ , константы ангармоничности  $\omega_e x_e$  и энергии диссоциации  $D_0^0$  приведены в табл.1 (данные заимствованы из работы [10]).

Табл.1. Экспериментальные данные для соединений водорода и его изотопов

Молекула	Частота гармонических колебаний $\omega_e, \text{см}^{-1}$	Константа ангармоничности $\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	Энергия диссоциации $D_0^0$ , ккал/моль
H <sub>2</sub>	4396.554	117.9726	103.267±0.0014
HD	3817.09	94.958	104.090±0.002
HT	3599.43	84.437	104.395±0.023
D <sub>2</sub>	3118.46	64.10	105.087±0.002
DT	2847.74	53.454	105.454±0.023
T <sub>2</sub>	2548.36	42.806	105.876±0.023

Результаты проверки соотношения (10) представлены в табл.2.

Табл.2. Результаты расчетов для соединений водорода и его изотопов

Молекула	$x \left( \frac{4D}{\hbar\omega} + 2 \right)$
H <sub>2</sub>	0.935
HD	0.999
HT	0.999
D <sub>2</sub>	1.01
DT	1.01
T <sub>2</sub>	1.01

Как видно, для всех изотопов водорода, за исключением молекулы  $H_2$ , соотношение (10) выполняется с довольно высокой точностью. В случае молекулы водорода наблюдается отклонение порядка 6.5%. На основе экспериментальных значений коэффициента ангармоничности и частоты гармонических колебаний была рассчитана энергия диссоциации и проведено сравнение с табличными данными. На основе экспериментальных значений коэффициента ангармоничности и частоты гармонических колебаний была рассчитана энергия диссоциации и проведено сравнение с табличными данными которые показаны в табл. 3

Табл.3. Сравнение экспериментальных и расчётных значений энергии диссоциации

Молекула	Энергия диссоциации $D_0^0$ , $cm^{-1}$	$\frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$	Ошибка, %
$H_2$	36141.46	40962.2	13,3
HD	36429.49	38359.52	5.2
HT	36536.24	38359.6	4.99
$D_2$	36778.42	37928.2	3.1
DT	36906.9	37928	2.7
$T_2$	37054.5	37927.7	2.3

Полученная картина аналогична предыдущей: заметное отклонение наблюдается только в случае молекулы водорода. Однако есть и другая, более важная закономерность – чем тяжелее молекула, тем меньше отклонение. Это дает основание утверждать, что отклонение вызвано нарушением адиабатичности, которое особенно сильно проявляется в легчайшей молекуле и никак не учитывается в потенциале Морзе. Для молекулы  $H_2$  разность энергий между синглетным и триплетным электронными состояниями существенно меньше частоты колебаний. Данное утверждение следует из экспериментальных данных по энергиям электронных термов синглетного и триплетного состояний [11]:

$$E_{\text{Triplet}} = 121316.7 \text{ cm}^{-1}, E_{\text{Singlet}} = 120172.27 \text{ cm}^{-1}, \quad (11)$$

$$E_{\text{Singlet}} - E_{\text{Triplet}} = 1144.43 \text{ cm}^{-1}. \quad (12)$$

Поскольку  $1 \text{ cm}^{-1} = 1.24 \times 10^{-4} \text{ эВ}$ , то энергия перехода синглет-триплет примерно в 3–4 раза меньше энергии кванта колебаний атомов в молекуле водорода, что и является причиной нарушения адиабатичности. Этот переход может реализоваться при столкновениях молекул.

В работах [12] и [13] также рассматривается потенциал Морзе для двухатомных молекул таких как  $H_2$ , HF,  $O_2$ . Используя (11) и (12) для молекул HF и HCl имеет место как ионная, так и ковалентная связь. Доля ионной связи для HF ~57.7, а для HCl ~18.7%, соответственно доля ковалентной связи для HF ~45.3, а для HCl ~81.3%. Поскольку потенциал Морзе не предназначен для описания ионной составляющей химической связи, его применение к молекулам HF и HCl не является оправданным.

### 3. Заключение

В работе благодаря соотношению (10) между параметрами  $x$ ,  $\omega$  и  $D$ , которое имеет место, если межатомное взаимодействие описывается потенциалом Морзе, показано, что для изотопов водорода ( $\text{HD}$ ,  $\text{HT}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{DT}$ ,  $\text{T}_2$ ) данное соотношение выполняется с высокой точностью, что подтверждает применимость потенциала Морзе. Однако у молекулы  $\text{H}_2$  обнаружено наибольшее отклонение для энергии диссоциации – порядка 6%. Более того, данное отклонение убывает с ростом массы атомов, входящих в состав молекулы. Здесь будет уместным напомнить, что чем меньше масса атомов, тем ближе частоты колебаний к частотам оптических переходов, что может привести к нарушению адиабатического приближения. Ярким подтверждением этого является тот факт, что разность энергий синглетного и триплетного состояний примерно в четыре раза меньше минимальной колебательной энергии [11]. Переход синглет-триплет может реализоваться вследствие столкновений молекул между собой или же со стенками сосуда. Таким образом, потенциал Морзе оказывается полезным только в тех случаях, когда адиабатическое приближение применимо. Это утверждение поддерживается тем фактом, что в формуле потенциала Морзе отсутствуют массы атомов. Полученные результаты указывают на ограничения потенциал Морзе при описании молекулы  $\text{H}_2$  и подтверждают его пригодность для более тяжёлых изотопных модификаций водорода. Кроме того, следует воздержаться от применений потенциала Морзе для описания ионной связи, так как потенциал Морзе работает только в случае нейтральных атомов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **W. Heitler.** Elementary Wave Mechanics. Oxford, USA, 1945.
2. **P.M. Morse.** Phys. Rev., **34**, 57 (1929).
3. **V.L. Dunham.** Phys. Rev., **41**, 721 (1932).
4. **Г. Герцберг.** Спектры и строение двухатомных молекул. Москва, Иностранная литература, 1949.
5. **В.И. Тюлин.** Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Москва, Изд-во МГУ, 1987.
6. **V.I. Tyulin, V.K. Matveev.** J. Phys. Chem., **71**, 502 (1997).
7. **A. Mirzanejad, S. Varganov.** Molecular Physics, **123**, e2360542 (2025).
8. **G.S. Denisov, R.E. Asfin.** Spectroscopy Lett., **57**, 553 (2024).
9. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** Квантовая механика (нерелятивистская теория). Том 3, Наука, Москва, 1989.
10. **К.С. Краснов.** Молекулярные константы неорганических соединений. Химия, Москва, 1979.
11. **А.А. Радциг, Б.М. Смирнов.** Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат, Москва, 1980.
12. **Л.В. Гурвич.** Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Москва, Наука, 1974.
13. **L. Pauling.** The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, New York, USA, 1939.

ՄՈՐՍԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼԻ ՄԱՀՄԱՆԱՓԱԿ ԿԻՐԱՌԵԼԻՈՒԹՅԱՆ  
ՊԱՏՃԱՌՆԵՐԻՑ ՄԵԿԻ ՄԱՍԻՆ

Վ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Հ. ՄԵԼԻԹՅԱՆ, Հ.Ռ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Այս աշխատանքը քննարկում է ջրածնի մոլեկուլների և դրանց  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $HD$ ,  $HT$  և  $DT$  իզոտոպների համար հիմնարար պարամետրերի, մասնավորապես՝ հարմոնիկ տատանումների հաճախականության  $\omega$ , անհարմոնիկության պարամետր  $x$ -ի և դիսոցիացիայի էներգիայի  $D$  միջև եղած կապը: Ցույց է տրվել, որ այս մոլեկուլների համար Մորզեի պոտենցիալի հիման վրա հաշվարկված պարամետրերը մեծապես համապատասխանում են փորձարարական տվյալներին: Արդյունքների ամենամեծ շեղումը դիտվում է  $H_2$  մոլեկուլի համար: Այս շեղումների բնութագրերը թույլ են տալիս եզրակացնել, որ դրանք առաջանում են ադիաբատիկության խախտման պատճառով, որը Մորզեի պոտենցիալում հաշվի չի առնվում:

ON ONE REASON FOR THE LIMITED APPLICABILITY  
OF THE MORSE POTENTIAL

V.A. HARUTYUNYAN, A.H. MELIKYAN, H.R. MINASSIAN

This work discusses the relationship between the fundamental parameters, namely the frequency of harmonic vibrations  $\omega$ , the anharmonicity parameter  $x$ , and the dissociation energy  $D$  for hydrogen molecules and its isotopes  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $HD$ ,  $HT$ , and  $DT$ . It is shown that for these molecules, the parameters calculated on the basis of the Morse potential are in high agreement with experimental data. The largest deviation of the results is observed for the  $H_2$  molecule. The characteristics of these deviations make it possible to conclude that they arise due to a violation of adiabaticity, which is not considered in the Morse potential.