

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
АКТИНОИДОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ: МОЛЕКУЛЫ МОНОКСИДОВ ТОРИЯ И АМЕРИЦИЯ**

**А.Н. Смирнов, В.Г. Соломоник**

Александр Николаевич Смирнов, Виктор Геннадьевич Соломоник\*

Кафедра физики, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ansmirnov@isuct.ru, sol@isuct.ru\*

*Разработан релятивистский вариант составного (композиционного) ab initio вычисления спектроскопических и термодимических свойств молекул, предназначенный для высокоточного описания характеристик соединений актиноидов (An). В его основе лежит сочетание результатов расчетов квантово-химическими методами, очень полно учитывающими электронную корреляцию, например, CCSDT(Q), но принимающими во внимание только скалярные релятивистские эффекты, с результатами применения более строгих четырехкомпонентных релятивистских методов с гамильтонианом Дирака–Кулона. Очень высокая точность предложенного подхода продемонстрирована на примере молекул монооксидов тория и америция. Погрешность теоретических величин равновесного межъядерного расстояния  $r_e$ , частоты колебания  $\omega_e$  и энергии атомизации  $D_0$  молекулы ThO не превысила 0,001 Å, 2,5 см<sup>-1</sup> и 0,5 ккал/моль соответственно. Первые потенциалы ионизации молекулы AmO и атома Am, вычисленные составным методом, отличаются от экспериментальных величин всего лишь на 0,03 эВ и 1 см<sup>-1</sup> соответственно. Предложенный подход позволил впервые с высокой точностью определить параметры  $r_e$ ,  $\omega_e$  и  $D_0$  молекулы AmO и молекулярного иона AmO<sup>+</sup>, а также второй и третий потенциалы ионизации атома америция. Результаты расчетов свидетельствуют о небольшом актиноидном сжатии связей An–O при переходе слева направо в ряду молекул ThO → UO → AmO: связь Am–O на 0,0073 Å короче, чем связь Th–O. Обнаружено, что величина  $r_e(\text{An–O})$  линейно зависит от порядкового номера актиноида в периодической системе элементов. Результаты расчетов могут быть использованы в качестве эталона при параметризации и калибровке функционалов электронной плотности, применяемых при изучении An-содержащих молекул методами DFT.*

**Ключевые слова:** соединения актиноидов, метод связанных кластеров, спин-орбитальное взаимодействие, спектроскопические постоянные, термодимические свойства

**SPECTROSCOPIC AND THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF ACTINIDE-CONTAINING SPECIES FROM FIRST PRINCIPLES: THORIUM AND AMERICIUM MONOXIDE MOLECULES**

**A.N. Smirnov, V.G. Solomonik**

Alexander N. Smirnov, Victor G. Solomonik\*

Department of Physics, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetev ave. 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ansmirnov@isuct.ru, sol@isuct.ru\*

*A relativistic version of a composite ab initio treatment of molecular spectroscopy and thermochemistry is developed, focusing on high-accuracy description of the properties of actinide (An) containing species. It is based on combining the calculation results at levels of theory with sufficiently full account of electron correlation, e.g., at the CCSDT(Q) level, but tackling only scalar relativity, with those obtained from more rigorous four-component relativistic calculations with the Dirac–Coulomb Hamiltonian. High accuracy achievable via this approach is revealed taking the examples of thorium and americium monoxide molecules. The errors in ab initio values for the bond length  $r_e$ , vibrational frequency  $\omega_e$ , and atomization energy  $D_0$  of the ThO molecule did not exceed 0.001 Å, 2.5 cm<sup>-1</sup>, and 0.5 kcal/mol, respectively. The composite numerical values for the first ionization potentials of the AmO molecule and the Am atom deviate from the experimental data just by 0.03 eV and 1 cm<sup>-1</sup>, respectively. For the first time, the proposed approach enabled high-accuracy evaluation of the molecular constants  $r_e$ ,  $\omega_e$  and  $D_0$  for AmO and AmO<sup>+</sup>, as well as the second and third ionization potentials of the Am atom. The calculation results are indicative of a minor actinide contraction of the An–O bonds on going through the molecular series ThO → UO → AmO: the bond length in AmO is by 0.0073 Å shorter than that in ThO. The  $r_e(\text{An–O})$  value is shown to be linearly dependent on the actinide atomic number in the periodic table. The results obtained may be used as benchmarks for parametrizing and calibrating the DFT functionals designed for treating An-containing molecules.*

**Key words:** actinide species, coupled-cluster method, spin-orbit coupling, spectroscopic constants, thermochemical properties

**Для цитирования:**

Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. Спектроскопические и термохимические свойства соединений актиноидов из первых принципов: молекулы монооксидов тория и америция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 4–13

**For citation:**

Smirnov A.N., Solomonik V.G. Spectroscopic and thermochemical properties of actinide-containing species from first principles: thorium and americium monoxide molecules. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 2. P. 4–13

**ВВЕДЕНИЕ**

Актиноиды (An) и их соединения находят широкое применение в атомной энергетике и металлургии. Сведения о свойствах атомов An и молекул, содержащих такие атомы, нужны для прогнозирования или оптимизации физико-химических процессов, протекающих с участием газовой фазы актиноидных соединений, а также для развития теории электронного строения вещества. К сожалению, имеющиеся в литературе сведения о свойствах соединений актиноидов крайне неполны и, как правило, неточны, что связано с трудностью их изучения и экспериментальными, и теоретическими методами. Эти трудности обусловлены особенностями электронного строения актиноидов и их соединений. Наличие у атомов An незаполненных электронных оболочек 5f и 6d приводит к большому числу возможных степеней окисления, к существованию множества низколежащих электронных состояний и, как следствие, к сильным корреляционным эффектам в молекулах соединений актиноидов. Кроме того, большой заряд ядра атомов An является причиной проявления в An-содержащих молекулах очень сильных релятивист-

ских эффектов, зачастую приводящих к непригодности приближенных методов их учета, обычно применяемых в квантовой химии соединений легких элементов. Таким образом, необходимость корректного учета сильных релятивистских и корреляционных эффектов делают задачу достаточно точного вычисления молекулярных параметров соединений актиноидов из первых принципов (ab initio) чрезвычайно сложной и до сих пор до конца не решенной. Эффективные подходы к решению этой задачи до сих пор в литературе не описаны. В немногочисленных квантово-химических исследованиях этого класса соединений, опубликованных к настоящему времени, как правило, применялась теория функционала электронной плотности (DFT), которая, вследствие сильной зависимости результатов DFT-вычислений от вида используемого функционала, не способна обеспечить высокую точность теоретических предсказаний для соединений актиноидов (см. ниже).

Целью настоящей работы является построение вычислительной процедуры, нацеленной на высокоточное неэмпирическое предсказание спектроскопических свойств молекул, содержащих атомы актиноидов, и исследование с ее помощью молекул монооксидов тория и америция.

Молекула ThO представляет собой наиболее подходящий объект для тестирования новых вычислительных схем, поскольку ее спектроскопические и термодимические характеристики с высокой точностью известны из опыта [1-3]. Кроме того, опубликовано немало работ, посвященных теоретическому описанию этой молекулы с применением разнообразных методов вычислительной квантовой химии [4-8] (результаты этих работ будут обсуждены ниже). С другой стороны, спектроскопические свойства молекулы AmO и иона AmO<sup>+</sup> до сих пор не изучены ни экспериментальными, ни теоретическими методами. Имеющиеся в литературе сведения об энергии диссоциации и потенциале ионизации молекулы AmO, полученные экспериментальными [9-14] и теоретическими методами [4, 5, 15-18], очень неточны и противоречивы. В работах [9-14] эти сведения были получены косвенным образом при изучении кинетики реакций окисления ионов актиноидов методом масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием. В предыдущих теоретических исследованиях молекул AmO и AmO<sup>+</sup> [4, 5, 15-18] были использованы либо методы DFT, либо подходы *ab initio*, но весьма невысокого уровня: не выше теории возмущений второго порядка с применением базисных наборов трехэкспонентного качества. Данные о свойствах атома америция, имеющиеся в литературе, тоже неполны и в большинстве случаев неточны. С высокой точностью был измерен лишь первый потенциал ионизации (IP<sub>1</sub>) этого атома.

#### СОСТАВНОЙ МЕТОД *AB INITIO* ОПИСАНИЯ An-СОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

Ни один из ныне существующих и программно реализованных релятивистских методов *ab initio* не способен в одиночку обеспечить достижение достаточно высокой точности теоретического описания спектроскопических характеристик An-содержащих молекул. Это объясняется недостижимостью высоких уровней учета электронной корреляции с помощью современных релятивистских методов и программ. С другой стороны, общепринятые нерелятивистские подходы в принципе позволяют достичь требуемых уровней учета корреляции движения электронов в молекулах. Однако такие подходы не способны с должной степенью точности описать релятивистские эффекты в молекулах, содержащих тяжелые атомы.

Мы предлагаем при решении сформулированной выше задачи применять комплексный, составной метод, основанный на раздельном вычис-

лении вкладов в энергию молекулы, имеющих разную природу (вкладов от спин-орбитального взаимодействия, от электронных возбуждений высших порядков и др.) разными методами квантовой химии с применением базисов разного качества. Такого рода подходы широко применяются в теоретических исследованиях соединений относительно легких s-, p- и d-элементов [19]. Наиболее универсальным и гибким является базирующийся на теории связанных кластеров составной подход Феллера–Питерсона–Диксона (FPD) [20, 21]. Метод FPD обычно применяют при изучении термодимических свойств веществ, однако он может быть использован и в теоретической молекулярной спектроскопии, в частности, для высокоточного описания спектроскопических характеристик молекул, содержащих атомы d-элементов [22, 23]. Недавно нами была продемонстрирована высокая точность, достигаемая методом FPD при его применении к молекулам соединений лантаноидов [24]. Очевидно, возможность успешного применения аналогичного подхода к молекулам, содержащим еще более тяжелые атомы, в том числе атомы актиноидных элементов, нуждается в тщательной проверке, а сам подход – в модификации с учетом специфики соединений тяжелых и сверхтяжелых элементов.

Предлагаемая нами составная схема вычисления свойств An-содержащих молекул основана на совместном применении двух групп методов теории связанных кластеров. Методами первой группы приближенно учитываются лишь скалярные релятивистские эффекты, зато с очень высокой точностью определяются эффекты электронной корреляции. Методы второй группы позволяют учесть релятивистские эффекты, в том числе эффекты спин-орбитального взаимодействия, гораздо более строго и точно.

В рамках предлагаемого подхода изучаемая характеристика молекулы (обозначим ее символом P<sub>i</sub>) вычисляется по формуле (1):

$$P_i^{\text{расч}} = P_i [(CCSD(T) + CV)/CBS(TQ)] + \Delta P_i(\text{HO}) + \Delta P_i(\text{SO}). \quad (1)$$

Здесь P<sub>i</sub>[(CCSD(T) + CV)/CBS(TQ)] – результат расчета данной характеристики методом CCSD(T) с учетом остовно-валентной (CV) корреляции, экстраполированный к пределу полного базисного набора (CBS). ΔP<sub>i</sub>(HO) – вклад в величину P<sub>i</sub> от электронной корреляции, учитываемой в более высоких приближениях теории CC, чем базовое приближение CCSD(T). В настоящей работе для нахождения поправки ΔP<sub>i</sub>(HO) мы используем метод CCSDT(Q): ΔP<sub>i</sub>(HO) = P<sub>i</sub> [(CCSDT(Q)) –

$P_i$  [(CCSD(T)].  $\Delta P_i(\text{SO})$  – вклад в  $P_i$  от спин-орбитального (SO) взаимодействия. Величины вкладов HO и SO вычисляются в разных базисах, но для каждого из них, как и для первого (основного) слагаемого в правой части формулы (1), выполняется экстраполяция к CBS способами, описанными в следующем разделе.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Вычисления методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и с поправкой на трехкратные возбуждения CCSD(T) были выполнены по программе MOLPRO [25]. Исходной конфигурацией в методе связанных кластеров служил слэтеровский детерминант, в расчетах молекулы ThO получаемый методом Хартри-Фока, а в расчетах атомов Th, O, Am, молекулы AmO и их ионизированных состояний – ограниченным методом Хартри-Фока для открытых оболочек с приведением вырожденных орбиталей к симметрично-эквивалентной форме. При построении возбужденных электронных конфигураций мы учитывали возбуждения электронов с валентных орбиталей 6s, 6p, 7s, 6d атомов An и 2s, 2p атома кислорода, а также с наружных орбиталей 5s, 5p, 5d атомных остовов актиноидов. В расчетах молекулы ThO в корреляционную процедуру были включены также и 1s-электроны атома O.

Скалярные релятивистские эффекты были учтены либо с применением точного двухкомпонентного релятивистского гамильтониана X2C (eXact-2-Component) [26], либо, в случае Th и ThO, с использованием релятивистского псевдопотенциала (PP) [27], замещающего собой 60 электронов атомного остова Th (1s–4f), и наборов базисных функций cc-pwCVnZ-PP (n = T, Q) для атома Th [28] и aug-cc-pwCVnZ (n = T, Q) для атома O [29]. Далее эти базисные наборы обозначены как TZ-PP и QZ-PP. В вычислениях с гамильтонианом X2C были использованы базисы cc-pwCVnZ-X2C (n = T, Q) для атомов Th и Am [30] и aug-cc-pwCVnZ-DK для O [29,31]. Такие базисы мы обозначаем далее сокращениями TZ-X2C и QZ-X2C.

Полные энергии молекул и атомов, вычисленные с базисами TZ и QZ, были экстраполированы к пределу полного базисного набора (CBS) по формуле [32]:

$$E(n) = E(\text{CBS}) + B(n + 1/2)^{-4}. \quad (2)$$

Базисам TZ и QZ соответствуют n = 3 и 4.

Влияние спин-орбитального взаимодействия в молекулах AnO было учтено с применением программы DIRAC [33] в хартри-фовских (HF) расчетах с четырехкомпонентным (4c) гамильтонианом Дирака-Кулона (DC) [34] и с бес-

спиновым гамильтонианом Дайалла [35] в разгруппированных базисных наборах Дайалла [33,36]: Th – 26s23p17d11f3g, Am – 26s23p17d12f3g, O – 11s7p2d. Кроме того, в молекуле ThO эффекты SO-взаимодействия были изучены методами связанных кластеров CCSD(T) [37] и Fock space CCSD (FSCCSD) [38] с применением процедур, описанных в работе [39]. Спин-орбитальное взаимодействие было при этом описано с помощью спин-орбитальных компонент псевдопотенциалов атомных остовов тория [27] и кислорода [40]. На атоме Th был использован несгруппированный базис 14s13p10d8f6g из работы [27], а на атоме O – базисный набор функций, полученный путем исключения из разгруппированного базиса aug-cc-pVQZ [31] пяти s-функций с самыми большими показателями экспонент, описывающих остовную 1s-оболочку атома O. При вычислении энергии диссоциации молекулы ThO вклады SO-взаимодействия первого и второго порядка в энергию ThO и Th были вычислены методом CCSD(T). Величиной вклада SO-взаимодействия второго порядка в энергию атома O при этом пренебрегали, а SO-вклад первого порядка  $\Delta\text{SO}_1$  был найден по экспериментальным данным о тонкой структуре спектра атома кислорода [41] по формуле [19]:

$$\Delta\text{SO}_1 = -\sum_J(2J+1)E_J / \sum_J(2J+1). \quad (3)$$

Корреляционные поправки  $\Delta\text{HO}$  к результатам CCSD(T) расчетов были найдены методом CCSDT(Q) [43–46] с корреляцией валентных электронов:  $\Delta\text{HO} = \text{CCSDT}(\text{Q}) - \text{CCSD}(\text{T})$ . Расчеты  $\Delta\text{HO}$  выполнены с помощью программы MRCC [47], интегрированной с MOLPRO. Для атома Th в молекуле ThO был использован PP [27] в сочетании с базисами cc-pVnZ-PP (n = D, T) [28], а для атома O – базисы aug-cc-pVnZ (n = D, T) [29]). Экстраполяция  $\Delta\text{HO}$  к пределу полного базиса была проведена по формуле (2) с n = 2 и 3. Для соединений америция использованы полноэлектронные базисы cc-pVDZ-X2C на атоме Am [30] и aug-cc-pVDZ-DK на атоме O [31], обозначенные далее сокращением DZ-X2C.

Спектроскопические постоянные молекул – равновесное межъядерное расстояние  $r_e$  и частота гармонического колебания  $\omega_e$  – были рассчитаны методом Данхэма [48] по коэффициентам разложения потенциальной функции молекулы  $V(\Delta r)$  в ряд по степеням  $\Delta r = r - r_e$  с использованием значений  $V(\Delta r)$  в 5–7 точках  $r_i$ , близких к  $r_e$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффекты оствовно-валентной корреляции в молекуле ThO были изучены в приближении CCSD(T) с использованием PP(Th) путем последовательного увеличения числа электронов, включаемых в корреляционную процедуру. Сначала были проведены

расчеты с корреляцией только валентных электронов, затем с добавлением к валентным 5s-, 5p-, 5d-электронов тория и, наконец, с добавлением еще и 1s-электронов кислорода. Вклады остожно-валентной корреляции  $\Delta_{CV}$  в свойства молекулы ThO показаны в табл. 1. Видно, что корреляция 1s-электронов атома кислорода мало влияет на рассчитываемые характеристики ( $\Delta_{CV}$  составляет 0,001 Å, 0,6 см<sup>-1</sup> и 0,3 ккал/моль для  $r_e$ ,  $\omega_e$  и  $D_e$  соответственно), в отличие от корреляции остожных электронов атома Th.

Сравним эффекты корреляции остожных ns-, np- и nd-электронов атома металла в молекулах

ThO, X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> (n = 5) и LaO, X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> (n = 4) [24]. Такое сравнение интересно, поскольку молекула LaO является ближайшим лантаноидным аналогом моноксида тория. Оказывается, поправки  $\Delta_{CV}r_e$  и  $\Delta_{CV}\omega_e$  для ThO (−0,0043 Å и +5,6 см<sup>-1</sup>) лишь немного больше по абсолютной величине, чем для LaO (−0,0041 Å и +4,6 см<sup>-1</sup> [24]), тогда как различие в величинах  $\Delta_{CV}D_e$  велико: +2,8 ккал/моль в ThO и +0,6 ккал/моль в LaO [24]. Этот пример показывает, что в соединениях актиноидов корреляция электронов остова играет более важную роль, чем в соединениях лантаноидов.

Таблица 1

**Вычисленные методом CCSD(T) вклады остожно-валентной корреляции  $\Delta_{CV}$  в равновесное межъядерное расстояние  $r_e$  (Å), частоту колебания  $\omega_e$  (см<sup>-1</sup>) и энергию диссоциации  $D_e$  (ккал/моль) молекулы ThO (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>)**  
**Table 1. CCSD(T) calculated outer-core–valence electron correlation contributions,  $\Delta_{CV}$ , to the equilibrium bond length  $r_e$ , Å, vibrational frequency  $\omega_e$ , cm<sup>-1</sup>, and dissociation energy  $D_e$ , kcal/mol, of the ThO (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) molecule**

	$\Delta_{CV}r_e$		$\Delta_{CV}\omega_e$		$\Delta_{CV}D_e$	
	5s5p5d (Th)	1s (O)	5s5p5d (Th)	1s (O)	5s5p5d (Th)	1s (O)
TZ-PP	−0,0042	−0,0008	+6,3	+0,5	+2,2	+0,2
QZ-PP	−0,0042	−0,0009	+5,9	+0,5	+2,6	+0,3
CBS-PP	−0,0043	−0,0010	+5,6	+0,6	+2,8	+0,3

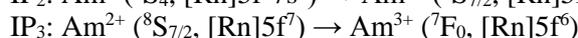
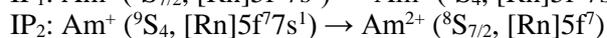
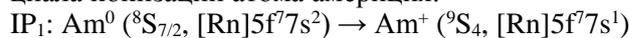
В табл. 2 представлены результаты расчетов свойств молекул ThO, AmO и AmO<sup>+</sup>, выполненных методом X2C-CCSD(T) с включением в корреляционную процедуру остожных 5s-, 5p-, и 5d-электронов атома актиноида. Сравнение этих «полноэлектронных» результатов с результатами аналогичных CCSD(T)-расчетов молекулы ThO, выполненных с применением псевдопотенциала остова атома Th, позволяет определить ошибки при определении молекулярных параметров, возникшие в результате замены остожных электронов тория модельным псевдопотенциалом, а также в результате пренебрежения в PP-расчетах скалярными релятивистскими эффектами на атоме кислорода. В общепринятых составных схемах эту ошибку обычно учитывают, исходя из результатов расчетов с трехэкспонентными базисами. В случае ThO эта ошибка (которую далее мы обозначаем символом  $\Delta_{PP}$ ) оказалась большой и сильно зависящей от размера базиса:  $\Delta_{PP}r_e = 0,0019$  Å (TZ), −0,0008 Å (CBS);  $\Delta_{PP}\omega_e = -8,8$  см<sup>-1</sup> (TZ), −5,2 см<sup>-1</sup> (CBS);  $\Delta_{PP}D_e = -3,1$  ккал/моль (TZ), −2,7 ккал/моль (CBS). Поэтому включение в составную схему описания An-содержащих соединений методов, основанных на применении псевдопотенциалов атомных остовов актиноидов, по-видимому, является не вполне оправданным, особенно в тех случаях, когда отсутствует возможность провести экстраполяцию величин  $\Delta_{PP}$  к пределу полного базиса. Более предпочтительным является использование в составных схемах лишь результатов полноэлектронных расчетов. Именно так мы и сделали в наших исследованиях молекулы AmO и иона AmO<sup>+</sup>.

Таблица 2

**Сходимость по размеру базиса (TZ-X2C → QZ-X2C → CBS) свойств молекул ThO (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>), AmO (X<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>) и AmO<sup>+</sup> (X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>), вычисленных методом X2C-CCSD(T) с учетом корреляции 5s-, 5p- и 5d-электронов внешней части остова атома актиноида: равновесное межъядерное расстояние  $r_e$  (Å), частота колебания  $\omega_e$  (см<sup>-1</sup>) и энергия диссоциации  $D_e$  (ккал/моль)**  
**Table 2. Basis set convergence (TZ-X2C → QZ-X2C → CBS) of the molecular properties of ThO (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>), AmO (X<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>), and AmO<sup>+</sup> (X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>) calculated at the X2C-CCSD(T) level with correlating the actinide outer-core electrons (5s, 5p, 5d): equilibrium bond length  $r_e$ , Å; vibrational frequency  $\omega_e$ , cm<sup>-1</sup>; dissociation energy  $D_e$ , kcal/mol**

		ThO	AmO	AmO <sup>+</sup>
QZ-TZ	$r_e$	−0,0050	−0,0049	−0,0043
CBS-QZ		−0,0029	−0,0028	−0,0025
CBS		1,8407	1,8158	1,7737
QZ-TZ	$\omega_e$	+5,0	+6,9	+3,3
CBS-QZ		+2,9	+3,7	+2,0
CBS		896,8	853,0	909,7
QZ-TZ	$D_e$	+3,4	+1,7	+2,1
CBS-QZ		+2,0	+1,0	+1,2
CBS		218,4	121,8	113,7

Нами были рассчитаны первые три потенциала ионизации атома америция:



Результаты расчетов сопоставлены с литературными данными в табл. 3. Первый потенциал ионизации (IP<sub>1</sub>) атома америция, рассчитанный в

нашей работе, практически совпадает с данными высокоточных спектроскопических экспериментов [41]: отличие теории от опыта составляет менее  $1 \text{ см}^{-1}$  ( $0,0001 \text{ эВ}$ ). Отметим, что величины  $IP_1$ , предсказанные ранее методами конфигурационного взаимодействия MRCI [30] и усредненного функционала связанных пар ACPF [49], имеют погрешность более  $0,2 \text{ эВ}$  ( $2000 \text{ см}^{-1}$ ). Столь же велики ошибки опубликованных ранее теоретических величин  $IP_2$  и  $IP_3$ : около  $1700 \text{ см}^{-1}$  [49] (метод ACPF); более  $1300 \text{ см}^{-1}$  и  $500 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [30] (процедура FPD, основанная на методе MRCI). Очевидно, полученные в нашей работе потенциалы ионизации атома Am существенно превосходят по точности результаты всех предыдущих квантово-химических расчетов.

**Таблица 3**

**Найденные ab initio потенциалы ионизации атома америция и их сравнение с литературными данными**

**Table 3. Ab initio ionization potentials of the americium atom and their comparison to the literature data**

Am <sup>0</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> ) → Am <sup>+</sup> ( <sup>9</sup> S <sub>4</sub> ) → Am <sup>2+</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> ) → Am <sup>3+</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> ) [Rn]5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup> → 5f <sup>7</sup> 7s <sup>1</sup> → 5f <sup>7</sup> → 5f <sup>6</sup>			
	IP <sub>1</sub>	IP <sub>2</sub>	IP <sub>3</sub>
Наши расчеты			
CCSD(T)/TZ	47538	95577	186041
QZ-TZ	159	146	1308
CBS-QZ	92	84	754
ΔНО/DZ-X2C	95	1	8
ΔSO	299	308	-9636
Итог, см <sup>-1</sup>	48182	96116	178474
эВ	5,9738	11,9169	22,1280
Опыт [47]	5,9738(2)		
Предыдущие расчеты	5,7189 [30] 5,71 [49]	11,7482 [30] 11,71 [49]	22,0611 [30] 22,34 [49]

В табл. 4 собраны параметры рассматриваемых нами молекул, вычисленные составным методом, а также величины использованных в этих вычислениях поправок ΔSO и ΔНО. Указана энергия диссоциации (D<sub>0</sub>) молекул, находящихся на нулевом колебательном уровне (D<sub>0</sub> = D<sub>e</sub> - 0,5ħcω<sub>e</sub>). Представлены также и результаты предыдущих исследований этих молекул.

Во всех рассмотренных молекулах учет SO-взаимодействия приводит к изменению частоты колебания на 3-4 см<sup>-1</sup>. Вклад ΔSO в межъядерное расстояние в молекуле ThO не превышает 0,001 Å. Вклады ΔSO в свойства молекулы ThO, вычисленные четырехкомпонентным методом DC-HF, хорошо согласуются с результатами, получен-

ными двухкомпонентным методом CCSD(T) с использованием псевдопотенциалов (последние приведены в табл. 4). Отметим, что вклад ΔSO в энергию атомизации ThO может быть найден альтернативным путем. Суть его такова. Все эффекты SO-взаимодействия второго порядка вычисляются методом FSCCSD. Вклады SO-взаимодействия первого порядка в энергию атомов Th и O определяются по формуле (3) с использованием спектроскопических данных о тонкой структуре спектров этих атомов [41, 42]. Рассчитанный таким образом суммарный спин-орбитальный вклад в энергию диссоциации молекулы ThO составляет -8,71 ккал/моль, отличаясь от полученной методом CCSD(T) величины ΔSO всего лишь на 0,01 ккал/моль. Напомним, что у молекулы ThO, обладающей закрытой электронной оболочкой, основной вклад в поправку Δ<sub>SO</sub>D<sub>e</sub> вносит спин-орбитальная стабилизация основных термов атомов тория и кислорода, т.е. эффекты SO-взаимодействия первого порядка. Следовательно, полученное нами прекрасное согласие двух методов расчета спин-орбитальной поправки к энергии диссоциации ThO доказывает пригодность формулы (3) для достаточно точной оценки эффектов SO-взаимодействия первого порядка в атомах таких тяжелых элементов, как торий. Этот вывод не подтверждает высказываемых в литературе (например, в [19]) опасений о неприменимости формулы (3) для нахождения вклада ΔSO<sub>1</sub> в энергию атомов тяжелых элементов, в спектрах которых наблюдается перекрывание тонкой структуры энергетических термов основного и низколежащих возбужденных электронных состояний. Такое перекрывание наблюдается и в спектре атома Th [42].

У соединений америция спин-орбитальные поправки к межъядерному расстоянию и энергии диссоциации заметно больше, чем у молекулы ThO, причём основной вклад в величину этих поправок вносит понижение энергии молекул AmO и AmO<sup>+</sup>, а не атома америция.

Для качественной оценки точности описания свойств молекул методом связанных кластеров CCSD(T) наиболее часто используют критерий  $T_1 = \|t_1\|/N^{1/2}$  [50], где  $\|t_1\|$  – модуль вектора амплитуд однократно возбужденных конфигураций, N – количество коррелируемых электронов. Кроме того, нередко применяют критерий %TAE(T) =  $100 \times [D_0(\text{CCSD(T)}) - D_0(\text{CCSD})]/D_0(\text{CCSD(T)})$ , вклад (в процентах) трехкратных возбуждений, учитываемых по теории возмущений, в полную энергию атомизации (TAE) молекулы [51, 52]. Для диагностики превалирования в волновой функции молекулы лишь одной конфигурации Ли и Тэйлор [50] предложили использовать пороговую величину

$T_1 \leq 0,02$ . Для соединений переходных металлов авторы работы [53] рекомендовали менее строгий порог  $T_1 \leq 0,05$ , а на основе критерия %TAE(T) предложена следующая классификация молекул: %TAE < 2% – молекулы с доминированием динамической корреляции, %TAE = 2-5% – влияние нединамической корреляции незначительно, %TAE = 5÷10% – влияние нединамической корреляции весьма заметно, %TAE > 10% – влияние нединамической корреляции очень велико. В одной из наших недавних работ [24], где были изучены двухатомные молекулы, содержащие атомы лантаноидов, в т.ч. монооксиды, была обнаружена корреляция между величиной  $T_1$  и корреляционными вкладами высших порядков  $\Delta\text{НО}$  в предсказываемые свойства молекул. Для молекул ThO, AmO и AmO<sup>+</sup> критерии  $T_1$  в наших расчетах составили 0,020, 0,034 и 0,026, а величины %TAE(T) – 3,9, 5,1 и 7,6 соответственно. Величины  $T_1$  и %TAE(T) для молекулы ThO показывают, что влияние нединамической корреляции в этой молекуле незначительно. Следовательно, для ThO следует ожидать небольшую величину поправок  $\Delta\text{НО}$ . Заметно большие величины критериев  $T_1$  и %TAE(T) для AmO и AmO<sup>+</sup> предсказывают большие величины вкладов  $\Delta\text{НО}$  для этих молекул. Как видно из табл. 4, эти ожидания полностью подтверждаются результатами расчетов: у AmO и AmO<sup>+</sup> вклады возбуждений высших порядков в 3-4 раза превышают аналогичные поправки в молекуле ThO. Интересно отметить, что величины вкладов  $\Delta\text{НО}$  в молекулах ThO и LaO весьма близки: +0,0025 Å, -8,6 см<sup>-1</sup> и -1,3 ккал/моль в ThO, +0,0026 Å, -8,4 см<sup>-1</sup> и -1,6 ккал/моль в LaO [24].

Сравнение вычисленных нами свойств молекулы ThO с экспериментальными данными показывает, что отличие теории от опыта не превышает 0,001 Å в равновесном межъядерном расстоянии  $r_e$ , 2,5 см<sup>-1</sup> в частоте колебания  $\omega_e$  и 0,5 ккал/моль в энергии диссоциации  $D_0$ . Очень хорошее согласие с опытом полученных нами теоретических характеристик молекулы ThO и атома Am (табл. 3) дает основание полагать, что теоретические предсказания, полученные тем же составным методом для молекул AmO и AmO<sup>+</sup>, тоже весьма точны. По самой скромной оценке, погрешность теоретических величин межъядерных расстояний, частот колебаний и энергий диссоциации AmO и AmO<sup>+</sup> не превышает 0,005 Å, 15 см<sup>-1</sup> для частот колебаний и 5 ккал/моль для энергий диссоциации.

Сравнивая результаты наших вычислений с данными предыдущих теоретических исследований молекулы ThO высокого уровня [7, 8], отметим, что в своих расчетах авторы работ [7] и [8]

тоже использовали составной подход FPD на основе метода CCSD(T), сочетаемого с процедурой экстраполяции к пределу полного базиса. Однако поправки к результатам CCSD(T)/CBS, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием, эффектами электронной корреляции высших порядков и эффектами квантовой электродинамики, были учтены в работе [8] лишь в расчетах энергии атомизации молекулы. Величина  $\Delta_{\text{SoDe}} = -9,06$  ккал/моль, рассчитанная в работе [8], в пределах 0,3 ккал/моль согласуется с результатом наших расчетов (табл. 4). Энергия диссоциации  $D_0(\text{ThO})$ , рассчитанная в работе [8], отличается от нашего результата всего лишь на 0,1 ккал/моль. Предсказанная в [7] величина  $r_e(\text{Th-O})$  (табл. 4) тоже очень близка к соответствующей величине, полученной нами методом CCSD(T)/CBS (отличие в 0,0002 Å обусловлено использованием в работе [7] отдельной экстраполяции к CBS хартри-фоковской и корреляционной энергий молекулы). Полученная нами частота колебания  $\omega_e$  молекулы ThO отличается от данных спектроскопического эксперимента [2] всего лишь на 2,5 см<sup>-1</sup>, превосходя по точности результаты всех предыдущих теоретических исследований. Спектроскопические характеристики ThO, получаемые методом CASPT2 [4, 5], имеют весьма невысокую точность: их отличие от экспериментальных величин достигает 0,02 Å в  $r_e$  и превышает 15 см<sup>-1</sup> в  $\omega_e$ .

Отметим, что предсказанные в нашей работе энергии диссоциации AmO и AmO<sup>+</sup> согласуются с имеющимися экспериментальными данными в пределах погрешности последних. Рассчитанный нами составным методом потенциал ионизации молекулы монооксида америция IP(AmO) = 6,23 эВ прекрасно согласуется с экспериментальной величиной 6,2±0,2 эВ [14]. В то же время оценки потенциала ионизации молекулы AmO, сделанные в работе [18] методом DFT с применением различных вариантов функционала электронной плотности, сильно зависят от типа используемого функционала, изменяясь в пределах 0,8 эВ (от 5,77 эВ до 6,59 эВ) и в большинстве случаев сильно отличаясь от рассчитанной нами величины. Аналогичная картина наблюдается и для DFT-предсказания [16] энергии диссоциации молекулы AmO с применением популярного функционала B3LYP: величина  $D_0(\text{AmO}) = 117,6$  ккал/моль [16] более чем на 20 ккал/моль отличается от результатов наших ab initio расчетов и от опытных данных [14] (табл. 4). В то же время DFT-расчет с функционалом PBE0 [17] дал величину  $D_0(\text{AmO}) = 131,7$  ккал/моль, находящуюся в пределах погрешности измерения  $D_0(\text{AmO})$  в работе [14]. Эти примеры показывают, что теория DFT в ее современном виде не способна

обеспечить надежное предсказание свойств молекул, содержащих атомы актиноидов. Полученные ранее методом CASPT2 [15] энергии диссоциации  $\text{AmO}$  и  $\text{AmO}^+$  отличаются от рассчитанных нами и величин на  $\sim 40$  ккал/моль. Столь большая ошибка метода CASPT2 говорит о том, что второй порядок теории возмущений плохо описывает эффекты динамической корреляции электронов в An-содержащих молекулах.

**Таблица 4**

**Рассчитанные ab initio параметры  $r_e$  (Å),  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) и  $D_0$  (ккал/моль) молекул ThO, AmO и  $\text{AmO}^+$ , вклады в эти величины от спин-орбитального взаимодействия ( $\Delta\text{SO}$ ) и возбуждений высших порядков ( $\Delta\text{HO}$ ), а также имеющиеся в литературе экспериментальные данные и результаты предыдущих ab initio исследований**

**Table 4. Ab initio calculated molecular properties  $r_e$ , Å,  $\omega_e$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0$ , kcal/mol, of ThO, AmO, and  $\text{AmO}^+$ , relevant spin-orbit coupling ( $\Delta\text{SO}$ ) and higher-order ( $\Delta\text{HO}$ ) contributions, as well as the experimental values and previously reported ab initio results available in the literature**

	$r_e$	$\omega_e$	$D_0$
<b>ThO (<math>X^1\Sigma^+</math>)</b>			
CCSD(T)/CBS <sup>a</sup>	1,8397	897,4	217,2
$\Delta\text{HO}/\text{CBS}$	+0,0025	-8,6	-1,3
$\Delta\text{SO}$	-0,0010	+4,5	-8,7
<b>Теория, итог</b>	<b>1,8412</b>	<b>893,3</b>	<b>207,2</b>
CASPT2/VTZP	1,863 [4]		
CASPT2/VTZP	1,861 [5]	878,9 [5]	
CCSD(T)/TZ	1,845 [6]	898,7 [6]	
CCSD(T)/CBS	1,8399 [7]	901,2 [7]	207,1 [8]
Опыт	1,8402 [1]	895,8 [2]	207,5±2,4 [3]
<b>AmO (<math>X^8\Sigma^-</math>)</b>			
CCSD(T)/CBS	1,8158	853,0	121,8
$\Delta\text{HO}/\text{DZ-X2C}$	+0,0091	-32,4	+1,5
$\Delta\text{SO}$	+0,0090	-3,7	+21,0
<b>Теория, итог</b>	<b>1,8339</b>	<b>816,9</b>	<b>144,3</b>
CASPT2/VTZP	1,801 [4]		
CASPT2/VTZP	1,800 [5]	872,2 [5]	
CASPT2/VTZP	1,803 [6]	917 [6]	106,5 [6]
Опыт			139±8 [14]
<b>AmO<sup>+</sup> (<math>X^7\Sigma^-</math>)</b>			
CCSD(T)/CBS	1,7737	909,7	113,7
$\Delta\text{HO}/\text{DZ-X2C}$	+0,0077	-28,0	+1,7
$\Delta\text{SO}$	+0,0087	-2,9	+21,0
<b>Теория, итог</b>	<b>1,7901</b>	<b>878,8</b>	<b>136,4</b>
CASPT2/VTZP	1,782 [4]		
CASPT2/VTZP	1,776 [5]	964,9 [5]	
CASPT2/VTZP	1,758 [6]	924 [6]	94,8 [6]
Опыт			134±7 [14]

<sup>a</sup> включены эффекты корреляции 1s-электронов атома кислорода, полученные в расчетах с использованием PP(Th)  
<sup>a</sup> including the O 1s electron correlation correction obtained from calculations using PP(Th)

**Таблица 5**

**Зависимость свойств молекул AnO (An = Th, U, Am) от заряда ядра актиноида Z(An):  $r_e$  – Å,  $\omega_e$  –  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0$  – ккал/моль**

**Table 5. Dependence of the molecular constants of AnO (An = Th, U, Am) on the actinide nuclear charge Z(An):  $r_e$ , Å,  $\omega_e$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_0$ , kcal/mol**

Z(An)	AnO	$r_e$	$\omega_e$	$D_0$
90	ThO <sup>a</sup>	1,8412	893,3	207
92	UO <sup>b</sup>	1,8383	846,5	181
95	AmO <sup>a</sup>	1,8339	816,9	144

<sup>a</sup> параметры молекул ThO и AmO получены ab initio в данной работе

<sup>b</sup>  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы UO из работы [54], а  $D_0$  – из работы [14]

<sup>a</sup> the molecular constants of ThO and AmO were obtained ab initio in this work

<sup>b</sup>  $r_e$  and  $\omega_e$  of UO from [54], and  $D_0$  from [14]

Рассчитанные нами константы молекул ThO ( $X^1\Sigma_0^+$ ) и AmO ( $X^8\Sigma_{1/2}^-$ ) сопоставлены друг с другом и с известными из опыта параметрами молекулы UO ( $X^5I_4$ ) в табл. 5. Эти данные свидетельствуют о закономерном убывании равновесных межъядерных расстояний  $r_e(\text{An-O})$  с ростом заряда ядра атома актиноида, т.е. при переходе слева направо в ряду актиноидов в периодической системе элементов: ThO → UO → AmO. Теория предсказывает, что актиноидное сжатие при переходе от оксида тория к оксиду америция составляет 0,0073 Å. Интересно отметить близкую к линейной зависимость величин  $r_e$  от порядкового номера актиноида в периодической системе элементов (рисунок).

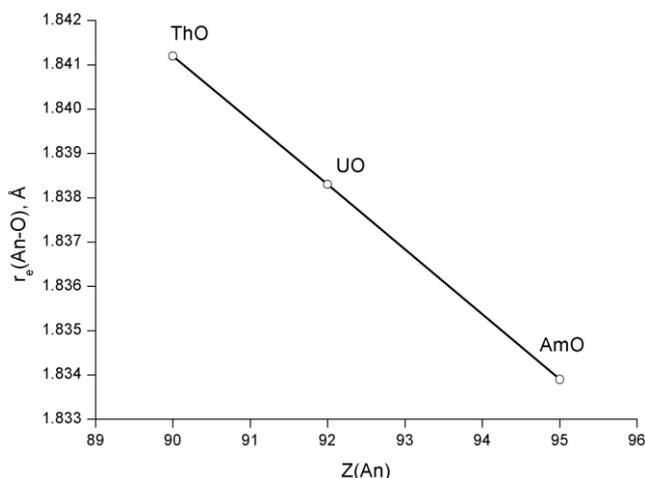


Рис. Зависимость равновесных межъядерных расстояний в молекулах AnO (An = Th, U, Am) от заряда ядра актиноида Z(An)

Fig. Dependence of equilibrium internuclear distances in the AnO molecules (An = Th, U, Am) on the actinide nuclear charge Z(An)

## ВЫВОДЫ

Разработан релятивистский вариант составного метода *ab initio* вычисления спектроскопических и термодимических параметров молекул. На примере монооксида тория показано, что предложенный метод обеспечивает возможность прецизионного определения молекулярных параметров актиноидсодержащих соединений при небольших вычислительных затратах. Впервые с высокой точностью рассчитаны спектроскопические характеристики молекул  $\text{AmO}$  и  $\text{AmO}^+$ , потенциал ионизации  $\text{AmO}$ , а также второй и третий потенциалы ионизации атома америция. Эти результаты могут быть использованы в качестве эталона при параметризации и калибровке функционалов электронной плотности, применяемых при изучении актиноидсодержащих молекул методами DFT.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

ЛИТЕРАТУРА  
REFERENCES

- Dewberry C.T., Etchison K.C., Cooke S.A. The pure rotational spectrum of the actinide-containing compound thorium monoxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 35. P. 4895–4897. DOI: 10.1039/b709343h.
- Edvinsson G., Selin L.-E., Åslund N. On the band spectrum of ThO. *Ark. Fys.* 1965. V. 30. P. 283–319.
- Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука. 1982. 623 с. Gurvich L.V., Veitz I.V., Medvedev V.A. Thermodynamic properties of individual substances. V. 4. Book 1. M.: Nauka. 1982. 623 p. (in Russian).
- Infante I., Kovács A., La Macchia G., Rehman Moughal Shahi A., Gibson J.K., Gagliardi L. Ionization energies for the actinide mono- and dioxides series, from Th to Cm: theory versus experiment. *J. Phys. Chem. A* 2010. V. 114. N 19. P. 6007–6015. DOI: 10.1021/jp1016328.
- Kovács A., Konings R.J.M. Computed vibrational frequencies of actinide oxides  $\text{AnO}^{0/+2+}$  and  $\text{AnO}_2^{0/+2+}$  (An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm). *J. Phys. Chem. A* 2011. V. 115. N 24. P. 6646–6656. DOI: 10.1021/jp202538k.
- Buchachenko A.A. Communication: Electric properties of the ThO ( $X^1\Sigma^+$ ) molecule. *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. N 4. P. 041102. DOI: 10.1063/1.3459888.
- Gibson J.K., de Jong W.A. Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry. Chichester: Wiley & Sons. 2018. 520 p. DOI: 10.1002/9781119115557.
- Cox R.M., Citir M., Armentrout P.B., Battey S.R., Peterson K.A. Bond energies of  $\text{ThO}^+$  and  $\text{ThC}^+$ : A guided ion beam and quantum chemical investigation of the reactions of thorium cation with  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}$ . *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. N 14. P. 184309. DOI: 10.1063/1.4948812.
- Santos M., Marçalo J., Leal J.P., Pires de Matos A., Gibson J.K., Haire R.G. FTICR-MS study of the gas-phase thermochemistry of americium oxides. *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 228. N 2–3. P. 457–465. DOI: 10.1016/S1387-3806(03)00138-6.
- Gibson J.K., Haire R.G., Marçalo J., Santos M., Pires de Matos A., Leal J.P. Determination of the ionization energy of  $\text{NpO}_2$  and comparative ionization energies of actinide oxides. *J. Nuc. Mater.* 2005. V. 344. N 1–3. P. 24–29. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.010.
- Gibson J.K., Haire R.G., Santos M., Marçalo J., Pires de Matos A. Oxidation studies of dipositive actinide ions,  $\text{An}^{2+}$  (An = Th, U, Np, Pu, Am) in the gas phase: synthesis and characterization of the isolated uranyl, neptunyl, and plutonyl ions  $\text{UO}_2^{2+}(\text{g})$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}(\text{g})$ , and  $\text{PuO}_2^{2+}(\text{g})$ . *J. Phys. Chem. A* 2005. V. 109. N 12. P. 2768–2781. DOI: 10.1021/jp0447340.
- Gibson J.K., Marçalo J. New developments in gas-phase actinide ion chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. N 7–8. P. 776–783. DOI: 10.1016/j.ccr.2005.09.011.
- Gibson J.K., Haire R.G., Marçalo J., Santos M., Leal J.P., Pires de Matos A., Tyagi R., Mrozik M.K., Pitzer R.M., Bursten B.E. FTICR/MS studies of gas-phase actinide ion reactions: fundamental chemical and physical properties of atomic and molecular actinide ions and neutrals. *Eur. Phys. J. D* 2007. V. 45. N 1. P. 133–138. DOI: 10.1140/epjd/e2007-00151-4.
- Marçalo J., Gibson J.K. Gas-phase energetics of actinide oxides: an assessment of neutral and cationic monoxides and dioxides from thorium to curium. *J. Phys. Chem. A* 2009. V. 113. N 45. P. 12599–12606. DOI: 10.1021/jp904862a.
- Kovács A., Konings R.J.M., Raab J., Gagliardi L. A theoretical study of  $\text{AmO}_n$  and  $\text{CmO}_n$  ( $n = 1, 2$ ). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10. N 8. P. 1114–1117. DOI: 10.1039/b714853d.
- Kovács A., Pogány P., Konings R.J.M. Theoretical study of bond distances and dissociation energies of actinide oxides  $\text{AnO}$  and  $\text{AnO}_2$ . *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. N 8. P. 4841–4849. DOI: 10.1021/ic300275y.
- Zaitsevskii A., Mosyagin N.S., Titov A.V., Kiselev Y.M. Relativistic density functional theory modeling of plutonium and americium higher oxide molecules. *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. N 3. P. 034307. DOI: 10.1063/1.4813284.
- Averkiev B.A., Mantina M., Valero R., Infante I., Kovács A., Truhlar D.G., Gagliardi L. How accurate are electronic structure methods for actinoid chemistry? *Theor. Chem. Acc.* 2011. V. 129. N 3–5. P. 657–666. DOI: 10.1007/s00214-011-0913-0.
- Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. Chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy: current strategies and future challenges. *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. N 1. P. 1079. DOI: 10.1007/s00214-011-1079-5.
- Feller D., Peterson K.A., Dixon D.A. A survey of factors contributing to accurate theoretical predictions of atomization energies and molecular structures. *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. N 20. P. 204105. DOI: 10.1063/1.3008061.
- Dixon D.A., Feller D., Peterson K.A. A practical guide to reliable first principles computational thermochemistry predictions across the periodic table. *Ann. Rep. Comput. Chem.* 2012. V. 8. P. 1–28. DOI: 10.1016/B978-0-444-59440-2.00001-6.
- Hill J.G., Mitrushchenkov A.O., Peterson K.A. *Ab initio* rovibrational spectroscopy of the group 11 cyanides:  $\text{CuCN}$ ,  $\text{AgCN}$ , and  $\text{AuCN}$ . *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. N 13. P. 134314. DOI: 10.1063/1.4798638.
- Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S. Composite vibrational spectroscopy of the group 12 difluorides:  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ , and  $\text{HgF}_2$ . *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. N 14. P. 144307. DOI: 10.1063/1.4945449.
- Solomonik V.G., Smirnov A.N. Toward chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy of lanthanide compounds: assessing core-valence correlation, second-order spin-orbit coupling, and higher order effects in lanthanide diatomics. *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. N 11. P. 5240–5254. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00408.

25. MOLPRO, a package of ab initio programs. Version 2015.1. <http://www.molpro.net>.
26. Peng D., Reiher M. Exact decoupling of the relativistic Fock operator. *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. N 1. 1081. DOI: 10.1007/s00214-011-1081-y.
27. Weigand A., Cao X., Hangele T., Dolg M. Relativistic small-core pseudopotentials for actinium, thorium, and protactinium. *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. N 13. P. 2519–2530. DOI: 10.1021/jp500215z.
28. Peterson K.A. Correlation consistent basis sets for actinides. I. The Th and U atoms. *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. N 7. P. 074105. DOI: 10.1063/1.4907596.
29. Peterson K.A., Dunning T.H. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. N 23. P. 10548–10560. DOI: 10.1063/1.1520138.
30. Feng R., Peterson K.A. Correlation consistent basis sets for actinides. II. The atoms Ac and Np–Lr. *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. N 8. P. 084108. DOI: 10.1063/1.4994725.
31. De Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A. Parallel Douglas–Kroll energy and gradients in NWChem: Estimating scalar relativistic effects using Douglas–Kroll contracted basis sets. *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. N 1. P. 48–53. DOI: 10.1063/1.1329891.
32. Martin J.M.L. Ab initio total atomization energies of small molecules – towards the basis set limit. *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 259. N 5–6. P. 669–678. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00898-6.
33. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release 18 (2018), <http://www.diracprogram.org>.
34. Visscher L. Approximate molecular relativistic Dirac–Coulomb calculations using a simple Coulombic correction. *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 98. N 2–3. P. 68–70. DOI: 10.1007/s002140050280.
35. Dyllal K.G. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. N 3. P. 2118–2127. DOI: 10.1063/1.466508.
36. Dyllal K.G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the actinides Ac–Lr. *Theor. Chem. Acc.* 2007. V. 117. N 4. P. 491–500. DOI: 10.1007/s00214-006-0175-4.
37. Visscher L., Lee T.J., Dyllal K.G. Formulation and implementation of a relativistic unrestricted coupled-cluster method including noniterative connected triples. *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. N 19. P. 8769–8776. DOI: 10.1063/1.472655.
38. Visscher L., Eliav E., Kaldor U. Formulation and implementation of the relativistic Fock-space coupled cluster method for molecules. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 115. N 21. P. 9720–9726. DOI: 10.1063/1.1415746.
39. Park Y.C., Lim I.S., Lee Y.S. Two-component spin-orbit effective core potential calculations with an all-electron relativistic program DIRAC. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. N 3. P. 803–808. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.3.803.
40. Pacios L.F., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar. *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. N 6. P. 2664–2671. DOI: 10.1063/1.448263.
41. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database, ver. 5.6.1 (online), <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>. DOI: 10.18434/T4W30F.
42. Blaise J., Wyart J.F. Selected constants, energy levels, and atomic spectra of Actinides. <http://web2.lac.u-psud.fr/lac/Database/Contents.html>.
43. Bomble Y.J., Stanton J.F., Kállay M., Gauss J. Coupled-cluster methods including noniterative corrections for quadruple excitations. *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N 5. P. 054101. DOI: 10.1063/1.1950567.
44. Kállay M., Gauss J. Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory. *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N 21. 214105. DOI: 10.1063/1.2121589.
45. Kállay M., Gauss J. Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory. II. Extension to general single-determinant reference functions and improved approaches for the canonical Hartree–Fock case. *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. N 14. P. 144101. DOI: 10.1063/1.2988052.
46. Kállay M., Surján P.R. Higher excitations in coupled-cluster theory. *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. N 7. P. 2945–2954. DOI: 10.1063/1.1383290.
47. MRCC, a quantum chemical program suite. <http://www.mrcc.hu>.
48. Dunham J.L. The energy levels of a rotating vibrator. *Phys. Rev.* 1932. V. 41. N 6. P. 721–731. DOI: 10.1103/PhysRev.41.721.
49. Cao X., Dolg M. Theoretical prediction of the second to fourth actinide ionization potentials. *Mol. Phys.* 2003. V. 101. N 7. P. 961–969. DOI: 10.1080/0026897021000046807.
50. Lee T.J., Taylor P.R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1989. V. 36. N S23. P. 199–207. DOI: 10.1002/qua.560360824.
51. Karton A., Rabinovich E., Martín J.M.L., Ruscic B. W4 theory for computational thermochemistry: in pursuit of confident sub-kJ/mol predictions. *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. N 14. P. 144108. DOI: 10.1063/1.2348881.
52. Karton A., Daon S., Martín J.M.L. W4-11: a high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles W4 data. *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 510. N 4–6. P. 165–178. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.05.007.
53. Jiang W., DeYonker N.J., Wilson A.K. Multireference character for 3d transition-metal-containing molecules. *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. N 2. P. 460–468. DOI: 10.1021/ct2006852.
54. Kaledin L.A., McCord J.E., Heaven M.C. Laser Spectroscopy of UO: characterization and assignment of states in the 0- to 3-eV range, with a comparison to the electronic structure of ThO. *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 164. N 1. P. 27–65. DOI: 10.1006/jmsp.1994.1055.

Поступила в редакцию 19.06.2019  
Принята к опубликованию 30.12.2019

Received 19.06.2019  
Accepted 30.12.2019