

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 539.194

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ СУЛЬФИДА БАРИЯ
В НИЗКОЛЕЖАЩИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ
 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$ И $A^1\Sigma^+$

© 2020 г. А. Н. Смирнов^а, В. Г. Соломоник^{а,*}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

* e-mail: sol@isuct.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 16.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Методом связанных кластеров с включением однократных, двойных, тройных и четырехкратных возбуждений CCSDTQ с экстраполяцией к пределу полного базисного набора (CBS) и с учетом спин-орбитального взаимодействия вычислены спектроскопические константы r_e , ω_e , $\omega_e x_e$, α_e , D_e , β_e и энергия атомизации молекулы сульфида бария BaS в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$. Получено прекрасное согласие результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными: например, теоретические величины r_e и ω_e отличаются от полученных в спектроскопических экспериментах менее чем на 0.001 \AA и 1 см^{-1} соответственно. Показано, что корреляция $5s$ - и $5p$ -электронов атомного остова бария вносит очень большой вклад в величины молекулярных параметров. С использованием подхода, основанного на сочетании метода связанных кластеров в приближении CCSD(T)/CBS и многоисходного метода конфигурационного взаимодействия MRCISD+Q, впервые дано высокоточное теоретическое описание низколежащих возбужденных триплетных ($a^3\Pi$, $b^3\Sigma^+$) и синглетных ($A^1\Pi$, $A^1\Sigma^+$) электронных состояний молекулы BaS.

Ключевые слова: сульфид бария, возбужденные электронные состояния, метод связанных кластеров, спектроскопические свойства

DOI: 10.31857/S0044453720050222

Сведения о свойствах соединений щелочно-земельных металлов важны для многих отраслей науки и техники, в том числе для биохимии, материаловедения, для синтеза эффективных катализаторов и др. Наноматериалы на основе сульфидов щелочноземельных металлов, в том числе бария, находят широкое применение при производстве ряда электронных и оптических устройств [1, 2]. Между тем, имеющаяся информация о свойствах молекул этих веществ неполна, а во многих случаях и весьма неточна. Это справедливо даже для простейших двухатомных молекул сульфидов щелочноземельных металлов, в частности для молекулы сульфида бария BaS, являющейся предметом нашего исследования. Не в последнюю очередь такая ситуация объясняется не только трудностями экспериментального изучения молекул халькогенидов металлов, но и недостаточной разработанностью теоретических подходов к достаточно точному описанию свойств этих молекул.

Цели нашей работы – 1) на примере молекулы сульфида бария оценить точность описания спек-

троскопии и термохимии соединений тяжелых щелочноземельных элементов, которой можно достичь с применением современных методов неэмпирической квантовой химии. (Такую оценку мы проводим, сравнивая результаты *ab initio* расчетов характеристик основного электронного состояния $X^1\Sigma^+$ молекулы BaS с экспериментальными данными (спектроскопические константы основного состояния этой молекулы известны из опыта с высокой точностью [3])); 2) определить спектроскопические параметры низколежащих возбужденных электронных состояний $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$ и $A^1\Sigma^+$ молекулы BaS, сведения о которых, имеющиеся в литературе, далеко не полны.

Для решения этих задач мы разработали и применили “составной” метод: наиболее значимые вклады в величины молекулярных параметров вычисляем в самых высоких теоретических приближениях (с весьма полным учетом электронной корреляции в очень широких базисах), тогда как вклады, меньшие по величине, но требующие для своего определения проведения гораздо более трудоемких расчетов, вычисляем на менее высо-

ких уровнях теории. Учет электронной корреляции проводим методом связанных кластеров с одной исходной конфигурацией (вплоть до уровня CCSDTQ) или/и многоисходным (с многими исходными конфигурациями) методом конфигурационного взаимодействия, MRCISD+Q. В качестве элементов применяемой нами вычислительной схемы служат эффекты неполноты базисного набора функций, эффекты корреляции остовных электронов, вклады от спин-орбитального взаимодействия, а также корреляционные вклады от высших [относительно “золотого стандарта” CCSD(T)] электронных возбуждений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Большинство вычислений мы провели по программе MOLPRO [4] методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и с поправкой по теории возмущений на трехкратные возбуждения, CCSD(T) [5–7], а также методом взаимодействия конфигураций, одно- и двукратно возбужденных относительно многих исходных конфигураций (MRCISD) [8, 9], с включением многоконfigurационного аналога поправки Дэвидсона на квартичные возбуждения (+Q) [10]. Метод MRCISD+Q обозначаем далее сокращением MRCI. В расчетах систем с открытой электронной оболочкой, а именно возбужденных триплетных состояний $a^3\Pi$ и $b^3\Sigma^+$ молекулы BaS и основного состояния 3P атома серы, в качестве исходной для метода CCSD(T) служила конфигурация, полученная ограниченным по спину методом Хартри–Фока для открытых оболочек (ROHF) с приведением вырожденных орбиталей к симметрично-эквивалентной форме. В методе MRCI исходной была волновая функция, получаемая многоконfigurационным методом самосогласованного поля в приближении SA-CASSCF [11, 12] в полном активном пространстве, соответствующем расселению шести электронов на четырех молекулярных орбиталях (МО), в которых преобладают $6s$ -орбитали атома бария и $3p$ -орбитали атома серы. В процессе самосогласования было выполнено усреднение матрицы плотности по электронным состояниям, приближенно (в рамках ионной модели) соответствующим электронной конфигурации $Ba^{2+}S^{2-}$ (Ba $6s^0$, S $3p^6$) в случае основного состояния $X^1\Sigma^+$ и конфигурации Ba^+S^- (Ba $6s^1$, S $3p^5$) для остальных рассмотренных состояний, $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $A^1\Pi$ и $A^1\Sigma^+$.

При построении возбужденных конфигураций методами CCSD(T) и MRCI были учтены возбуждения электронов с МО, соответствующих валентным орбиталям $6s$ атома Ba и $3s$, $3p$ атома S, а также внешним областям атомных остовов бария ($5s$, $5p$) и серы ($2s$, $2p$).

В большей части расчетов для атома бария был использован релятивистский псевдопотенциал (PP), замещающий 46 электронов атомного остова ($1s-4d$) [13], в сочетании с базисными наборами трех-, четырех- и пятиэкспонентного качества, $ss-pwCVnZ-PP$ ($n = T, Q, 5$) [14]. При этом для атома S были использованы базисы $aug-ss-pwCVnZ$ ($n = T, Q, 5$) [15, 16]. Далее эти базисы обозначены сокращениями wTZ , wQZ и $w5Z$.

Величины полной энергии молекулы, получаемые методом CCSD(T) с разными базисами, были экстраполированы к пределу полного базисного набора (CBS) по формуле [17]:

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

Здесь E_n – энергия, вычисленная в базисе с главным (кардинальным) числом n (например, у базиса wQZ число $n = 4$, а у базиса $w5Z$ число $n = 5$); E_{CBS} – энергия в пределе полного базисного набора. Коэффициент B легко определяется из соотношения: $B = (E_{n+1} - E_n)/[(n + 1.5)^{-4} - (n + 0.5)^{-4}]$.

При вычислении энергии атомизации молекулы BaS вклад в энергию атома серы от спин-орбитального (SO) взаимодействия ΔE_{SO} был найден с использованием экспериментальных данных о тонкой структуре спектра атома серы [18] по формуле [19]:

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

Здесь E_J – относительные энергии компонент мультиплета основного терма атома S, характеризующихся разными величинами квантового числа полного углового момента J ; $(2J + 1)$ – степень вырождения состояния с данным значением J .

Ранее нами было показано [20], что для достаточно точного предсказания свойств соединений лантана (“соседа” бария по таблице Д.И. Менделеева) необходимо учитывать корреляцию $4d$ -электронов внешней части остова атома лантана. Поскольку в наших расчетах молекулы BaS для атома бария применялся псевдопотенциал, включающий в себя $4d$ -электроны, эффекты корреляции этих электронов мы находили с использованием для атома Ba полноэлектронного базисного набора Sapporo-DK3-QZP-2012 [21]. Этот базис мы дополнили примитивными гауссовыми функциями $3f2g1h$ с показателями экспонент $\alpha_f = 8.9785$, 3.5914 , 1.4366 ; $\alpha_g = 5.8562$, 2.3425 ; $\alpha_h = 4.1455$, полученными в результате минимизации энергии основного состояния 1S_0 атома Ba методом CISD с включением в корреляционную процедуру наряду с валентными и остовных $4d$ -электронов атома. В полноэлектронных расчетах молекулы BaS атом серы был описан базисом $aug-ss-pVQZ-DK$ [15, 22]. Полученный таким образом набор далее обозначен как QZ_S . Скалярные релятивистские эффекты были учтены с применением га-

мильтониана Дугласа–Кролла–Гесса [23–26] третьего порядка (DK3).

Влияние спин-орбитального взаимодействия второго порядка (ΔSO) на свойства основного состояния молекулы BaS было учтено в полноэлектронных расчетах по программе DIRAC [27] методом CCSD(T) с четырехкомпонентным (4с) релятивистским гамильтонианом Дирака–Кулона [28, 29], 4с-DC-CCSD(T), в базисных наборах несгруппированных гауссовых функций Дайалла $31s24p16d8f2g$ для Ba и $19s12p7d4f$ для S [27, 30], далее обозначаемых как TZ_D. В корреляционную CCSD(T)-процедуру наряду с валентными электронами были включены основные 5s- и 5p-электроны атома Ba. В пространство активных виртуальных орбиталей молекулы BaS в этих расчетах были включены все орбитали с энергией ниже +12 а.е. Чтобы выяснить роль электронной корреляции при вычислении спин-орбитальных эффектов ΔSO в молекуле BaS, результаты полноэлектронных расчетов методом 4с-DC-CCSD(T) были сопоставлены с результатами вычислений методом Хартри–Фока с гамильтонианом Дирака–Кулона, 4с-DC-HF. В расчетах методом 4с-DC-HF были использованы несгруппированные базисные наборы $35s30p19d7f5g1h$ для Ba и $25s15p8d6f4g$ для S [15, 18].

Спин-орбитальные эффекты были найдены также в расчетах с двухкомпонентным (2с) гамильтонианом [31] с использованием релятивистского псевдопотенциала остова для атома Ba [13] и 10-электронного PP остова атома серы [32]. В этих расчетах атом бария был описан расконтрактированным базисным набором функций $14s11p6d5f1g$ [14], а атом серы – несгруппированным набором примитивных функций, входящих в состав базиса aug-cc-pVQZ [15], из которого были исключены девять примитивных функций s-типа и четыре функции p-типа, обладающих самыми большими показателями экспонент (“наиболее тесно прижатых к ядру”). Исключенные функции описывают электронные оболочки атомного остова, замененные в этих расчетах псевдопотенциалом.

Эффектами высших порядков ΔHO мы называем корреляционные вклады, не учитываемые в приближении CCSD(T). Для основного электронного состояния молекулы BaS эти эффекты были вычислены вплоть до уровня CCSDTQ: $\Delta HO = CCSDTQ - CCSD(T)$. Величину ΔHO можно разбить на вклады от итерационного учета тройных возбуждений CCSDT – CCSD(T) и от учета четырехкратных возбуждений CCSDTQ – CCSDT. Далее для этих вкладов мы применяем обозначения $\Delta HO_{T-(T)}$ и ΔHO_{Q-T} соответственно. Вычисления эффектов ΔHO мы выполнили с использованием программы MRCC [33] в приближении замороженного остова. Вклады $\Delta HO_{T-(T)}$

получали с применением трехэкспонентных базисов, а вклады ΔHO_{Q-T} – с применением двухэкспонентных базисов (cc-pVnZ-PP ($n = D, T$) на атоме Ba [14] и aug-cc-pVnZ ($n = D, T$) на атоме S [15], далее обозначены как vDZ и vTZ соответственно).

Электронные состояния молекулы сульфида бария были также изучены методом MRCI в базисах wTZ и wQZ. Результаты были экстраполированы к пределу CBS по формуле (1) с $n = 3$ и 4. Наряду с триплетными состояниями $a^3\Pi$ и $b^3\Sigma^+$ этим методом были исследованы синглетные возбужденные состояния $A^1\Pi$ и $A^1\Sigma^+$.

В MRCI-расчетах SO-взаимодействие было учтено путем построения матричного представления спин-орбитального оператора H_{SO} , входящего в состав PP(Ba), в базисе чистых ΛS состояний (собственных векторов электростатического гамильтониана H_{es}), полученных методом MRCI, с последующей диагонализацией матрицы $H_{es} + H_{SO}$, представленной в этом базисе.

Расчеты спектроскопических параметров r_e (равновесное межъядерное расстояние, Å), ω_e (частота колебания), $\omega_e x_e$ (коэффициент ангармоничности), α_e (постоянная колебательно-вращательного взаимодействия), а также констант D_e и β_e (все в см^{-1}), были выполнены методом Данхэма [34] по коэффициентам разложений потенциальной функции молекулы $V(\Delta r)$ в ряд по степеням $\Delta r = r - r_e$ с использованием значений $V(\Delta r)$ в 11–13 точках r_i , близких к r_e . С использованием полученных при такой обработке минимальных энергий рассчитаны адиабатические энергии возбуждения T_e (см^{-1}) и полная энергия атомизации TAE (ккал/моль).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важнейшие вклады в свойства основного состояния молекулы сульфида бария показаны в табл. 1. Эффекты остова-валентной корреляции, ΔCV , в этой таблице разделены на компоненты, обусловленные: а) корреляцией внешне-остовных 5s- и 5p-электронов атома бария, $\Delta CV(5s5p \text{ Ba})$; б) включением в число коррелируемых электронов наряду с валентными и остоваыми 5s- и 5p-электронами атома бария еще и 2s- и 2p-электронами атома серы, $\Delta CV(2s2p \text{ S})$; в) дальнейшим увеличением количества коррелируемых электронов за счет включения в корреляционную процедуру еще и 4d-электронов атома бария, $\Delta CV(4d \text{ Ba})$. Результаты численного эксперимента с последовательным расширением базиса свидетельствуют о достаточно быстрой и, как правило, плавной сходимости величин $\Delta CV(5s5p \text{ Ba})$ и $\Delta CV(2s2p \text{ S})$ к пределу полного базиса: $wTZ \rightarrow wQZ \rightarrow w5Z \rightarrow \text{CBS}$. Видно, что учет корреля-

Таблица 1. Вычисленные методом CCSD(T) вклады в параметры r_e , ω_e и TAE молекулы BaS, $X^1\Sigma^+$, обусловленные учетом корреляции электронов атомных остовов ΔCV , спин-орбитального взаимодействия второго порядка ΔSO , корреляционных эффектов высших порядков ΔHO и нулевой колебательной энергии ΔZPE

Параметр	Базис	Δr_e , Å	$\Delta \omega_e$, см^{-1}	ΔTAE , ккал/моль
$\Delta CV(5s5p \text{ Ba})$	wTZ	-0.0982	+38.8	+2.5
	wQZ	-0.1217	+47.9	+6.8
	w5Z	-0.1320	+51.0	+9.2
	CBS(Q5)	-0.1405	+53.5	+11.2
$\Delta CV(2s2p \text{ S})$	wTZ	-0.0047	+0.6	+2.3
	wQZ	-0.0050	+0.8	+1.6
	w5Z	-0.0040	+0.6	+0.8
	CBS(Q5)	-0.0032	+0.5	+0.2
$\Delta CV(4d \text{ Ba})$	QZ_S	-0.0002	-0.2	-1.1
ΔSO	TZ_D	-0.0004	+0.2	+0.0
$\Delta HO_{T-(T)}$	vTZ	-0.0003	+0.3	-0.5
ΔHO_{Q-T}	vDZ	+0.0036	-2.8	+0.5
ΔZPE	CBS(Q5)			-0.5

ции 5s- и 5p-электронов бария приводит к очень сильному изменению величин r_e , ω_e и TAE : в CBS-пределе на 0.14 Å, 53 см^{-1} и 11 ккал/моль соответственно. Эффект корреляции остовных электронов атома серы заметно меньше, однако им не стоит пренебрегать в расчетах, претендующих на высокую точность. Учет корреляции 4d-электронов атомного остова Ba приводит к очень малым изменениям в спектроскопических постоянных, но заметно влияет на величину энергии атомиза-

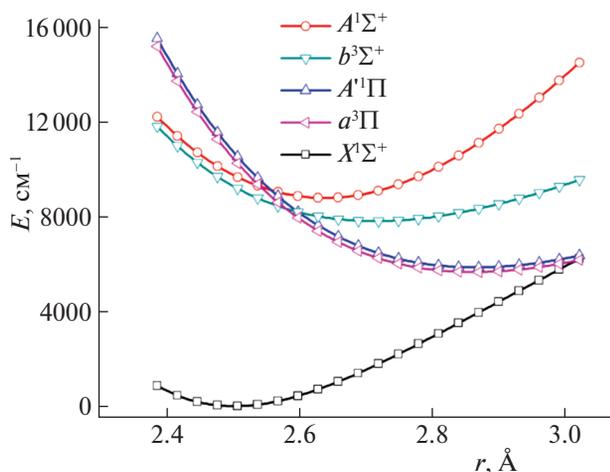


Рис. 1. Потенциальные кривые основного и низших возбужденных состояний молекулы BaS, рассчитанные в приближении MRCI/wTZ.

ции молекулы (понижает ее более чем на 1 ккал/моль).

Влияние спин-орбитального взаимодействия второго порядка на свойства молекулы BaS крайне мало. В табл. 1 представлены поправки ΔSO , рассчитанные методом 4c-DC-CCSD(T). Величины ΔSO , вычисленные в том же базисе и с тем же гамильтонианом, но без учета электронной корреляции (т.е. методом 4c-DC-HF), практически совпадают с результатами 4c-DC-CCSD(T)-расчетов. Хартри-фоковские расчеты величин r_e и ω_e с применением PP бария дают поправки ΔSO , отличающиеся от результатов полноэлектронных расчетов лишь на 0.0002 Å и 0.1 см^{-1} соответственно.

Рассмотрим корреляционные эффекты высших порядков ΔHO в молекуле BaS. В первую очередь отметим весьма заметную величину вкладов ΔHO_{Q-T} , обусловленных четырехкратными возбуждениями электронов. Кроме того, обращают на себя внимание очень малые величины поправок $\Delta HO_{T-(T)}$. Этот результат свидетельствует о высокой точности корреляционных вкладов от тройных возбуждений, вычисляемых по теории возмущений.

Кривые потенциальной энергии молекулы BaS в основном и четырех низших возбужденных электронных состояниях показаны на рис. 1. Полученные методом MRCI/wTZ спектроскопические постоянные основного состояния молекулы, $r_e = 2.5049$ Å и $\omega_e = 380.9$ см^{-1} , хорошо согласуются с результатами расчетов методом связанных кластеров и с экспериментальными данными (табл. 2). Такое согласие объясняется взаимной компенсацией ошибок в MRCI/wTZ величинах r_e и ω_e , вызванных неполнотой wTZ-базиса и недостаточно полным учетом электронной корреляции в приближении MRCI. В то же время метод MRCI существенно занижает энергии электронного возбуждения молекулы BaS: $T_e = 6000\text{--}9000$ см^{-1} (MRCI/wTZ), $7000\text{--}10000$ см^{-1} (MRCI/CBS), $12000\text{--}15000$ см^{-1} (CCSD(T)/CBS). Отметим, что расширение базиса мало меняет разности вычисляемых методом MRCI энергий возбуждения в электронные состояния с одинаковым квантовым числом Λ , но с разной мультиплетностью: $T_e(A^1\Pi) - T_e(a^3\Pi)$ и $T_e(A^1\Sigma^+) - T_e(b^3\Sigma^+)$. При переходе от базиса wTZ до CBS разность $T_e(A^1\Sigma^+) - T_e(b^3\Sigma^+)$ изменяется на 312 см^{-1} , а разность $T_e(A^1\Pi) - T_e(a^3\Pi)$ — всего лишь на 7 см^{-1} .

Рассмотрим предсказываемое теорией влияние спин-орбитального взаимодействия на характеристики возбужденных электронных состояний молекулы BaS. В первую очередь следует отметить асимметричный характер спин-орбитального расщепления энергетического уровня $a^3\Pi$. Напомним, что при “обычном”

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные параметры r_e , ω_e и T_e молекулы BaS

		$X^1\Sigma^+$	$a^3\Pi$	$A^1\Pi$	$b^3\Sigma^+$	$A^1\Sigma^+$
$r_e, \text{Å}$	MRCI/CBS	2.469	2.831	2.833	2.678	2.623
	CCSD(T)/CBS	2.5079^a	2.8199^a	2.822 ^b	2.6593^a	2.605 ^b
	Эксп.	2.5073 ^e	2.813 ^c 2.8159 ^d	2.813 ^c 2.8217 ^d		2.635 ^e 2.633 ^c
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	MRCI/CBS	405	261	261	268	350
	CCSD(T)/CBS	378.5^a	259.2^a	259 ^b	268.4^a	351 ^b
	Эксп.	379.4 ^e	259.6(5) ^c	258.9(5) ^c 261.0(4) ^d		294 ^e 287.7(1) ^c
$T_e, \text{см}^{-1}$	MRCI/CBS	0	7007	7200	9092	9765
	CCSD(T)/CBS	0	12026^a	12219 ^b	13874^a	14547 ^b
	Эксп.	0	11744(10) ^{жс} 11835(6) ^c	12186(10) ^{жс} 12095(6) ^c 12175.2 ^d		14450 ^e 14498.6(1) ^c

^a [CCSD(T) + ΔCV]/CBS + ΔHO + ΔSO для состояния $X^1\Sigma^+$, [CCSD(T) + ΔCV]/CBS для состояний $a^3\Pi$ и $b^3\Sigma^+$; ^b найдено по формуле (3); ^c [3]; ^e [37]; ^d [38]; ^e [36]; ^{жс} [35]

спин-орбитальном расщеплении триплетных электронных состояний линейных молекул с волновой функцией симметрии Π ($\Lambda = 1$) спиновая компонента Π_Ω с $\Omega = 1$ на энергетической шкале должна быть расположена посередине между двумя другими Π_Ω -компонентами с $\Omega = 0$ и 2. Совсемная ситуация имеет место в молекуле BaS. В изученном нами интервале межъядерных расстояний Ba–S (2.4–3.0 Å) компонента $a^3\Pi_1$ отстоит от компоненты $a^3\Pi_0^+$ приблизительно в 3 раза дальше, чем от компоненты $a^3\Pi_2$: $E(a^3\Pi_0^+) - E(a^3\Pi_1) \cong \cong 330 \text{ см}^{-1}$, $E(a^3\Pi_1) - E(a^3\Pi_2) \cong \cong 90 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2). Такая асимметрия тонкой структуры энергетического уровня $a^3\Pi$ является следствием сильного спинового смешивания триплетного состояния $a^3\Pi$ с близлежащим синглетным состоянием $A^1\Pi$. Наши расчеты показали, что волновая функция спин-связанного состояния молекулы BaS, обозначаемого нами символом $^3\Pi_1$, в действительности представляет собой смесь состояний – триплетного $a^3\Pi$ и синглетного $A^1\Pi$ в пропорции 75% на 25%. Соответственно, волновая функция спин-связанного состояния, обозначаемого нами символом $A^1\Pi$, лишь на 75% состоит из “спин-несвязанного” синглетного состояния $A^1\Pi$. Остальные 25% обязаны своим происхождением триплетному состоянию $a^3\Pi$. Еще одним следствием спин-смешивания состояний $a^3\Pi$ и $A^1\Pi$ является заметное (на $\sim 125 \text{ см}^{-1}$) возрастание энергии возбуждения состояния $A^1\Pi$. Энергии возбуждения остальных изученных нами электронных состояний молекулы BaS ($b^3\Sigma^+$ и $A^1\Sigma^+$) в результате учета SO-взаимодействия изменяются менее чем на 10 см^{-1} . Спин-орбитальное взаимодействие мало

влияет и на форму кривых потенциальной энергии возбужденных электронных состояний. В заключение обсуждения спин-орбитальных эффектов в молекуле BaS отметим, что асимметричность спин-орбитального расщепления электронного состояния $a^3\Pi$ этой молекулы была замечена ранее в работе [37].

Наилучшие теоретические оценки спектроскопических параметров r_e , ω_e и T_e молекулы BaS мы получили составным методом связанных кластеров для основного электронного состояния и методом CCSD(T)/CBS с включением корреляции остовных 5s- и 5p-электронов бария и 2s- и 2p-электронов серы для низших возбужденных триплетных состояний. Эти оценки выделены жирным шрифтом в табл. 2. Там же для сравнения

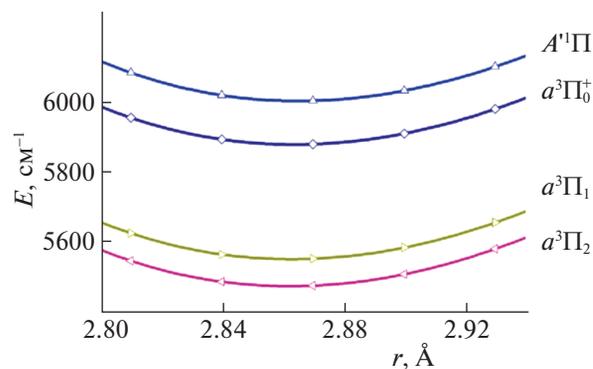


Рис. 2. Асимметрия спин-орбитального расщепления компонент $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$ и $^3\Pi_0^+$ состояния $a^3\Pi$ вследствие частичного смешивания уровней $^3\Pi_1$ и $A^1\Pi$ (приближение SO-MRCI/wTZ).

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные параметры $\omega_e x_e$, α_e , D_e и β_e молекулы BaS (см^{-1})

Состояние		$\omega_e x_e$	$\alpha_e \times 10^4$	$\beta_e \times 10^{11}$	$D_e \times 10^8$
$X^1\Sigma^+$	Теория ^a	0.88	3.11	6.49	3.08
	Опыт [3]	0.88	3.14	5.33	3.06
$a^3\Pi$	Теория ^b	0.73	3.23	2.76	3.25
	Опыт [37, 38]	0.7	3.16		
$b^3\Sigma^+$	Теория ^b	0.80	3.74	5.97	4.30

^a [CCSD(T) + ΔCV]/CBS + ΔHO + ΔSO .^b [CCSD(T) + ΔCV]/CBS.

показаны результаты расчетов в приближении MRCI/CBS, а также имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Параметры возбужденных синглетных состояний $A^1\Pi$ и $A^1\Sigma^+$ молекулы BaS, приведенные в строках “CCSD(T)”, оценены по формуле:

$$P_S(\text{CCSD(T)}) = P_T(\text{CCSD(T)}) + P_S(\text{MRCI}) - P_T(\text{MRCI}), \quad (3)$$

где P_S и P_T – величины параметра P в синглетном и триплетном возбужденных электронных состояниях, обладающих одинаковым квантовым числом Λ , т.е. состояний $A^1\Pi$ и $a^3\Pi$ с $\Lambda = 1$ и состояний $A^1\Sigma^+$ и $b^3\Sigma^+$ с $\Lambda = 0$. Вследствие недостаточности полного учета динамической электронной корреляции в методе MRCI оцененные по формуле (3) величины имеют гораздо меньшую точность по сравнению с результатами непосредственных расчетов методом CCSD(T).

Параметры основного состояния молекулы BaS, найденные составным методом, прекрасно согласуются с опытными данными: отклонения от опыта составляют 0.0006 \AA и 0.9 см^{-1} для r_e и ω_e . Теоретические энергии электронных возбуждений молекулы согласуются с экспериментом в пределах 1 ккал/моль (350 см^{-1}). Для состояния $b^3\Sigma^+$ в литературе имеется лишь оценка энергии возбуждения $13\,000 \pm 1000 \text{ см}^{-1}$ [35]. В пределах своей погрешности эта оценка совпадает с величиной, рассчитанной нами методом CCSD(T)/CBS.

Энтальпия диссоциации $D_0 = TAE - ZPE$ молекулы BaS, полученная нами составным *ab initio* методом, составила 101.7 ккал/моль . Этот результат согласуется с величиной $D_0(\text{BaS}) = 100.4 \pm 3.6 \text{ ккал/моль}$, рекомендованной в справочнике [35].

Равновесный дипольный момент молекулы BaS в основном электронном состоянии $X^1\Sigma^+$ был с высокой точностью измерен в работе [39]: $\mu_e = 10.86(2) \text{ D}$. Интересно сравнить этот результат с предсказаниями теории. Величину μ_e молекулы BaS ($X^1\Sigma^+$) мы получили в приближении

CCSD(T)/CBS при $r_e(\text{Ba-S}) = 2.5079 \text{ \AA}$ из первой производной от полной энергии молекулы по напряженности внешнего электростатического поля, вычисленной методом конечных разностей с шагом по напряженности поля $\pm 0.0005 \text{ а.е.}$. Рассчитанная нами величина $\mu_e = 10.90 \text{ D}$ прекрасно согласуется с экспериментом [39]. Численным дифференцированием μ_e по межъядерному расстоянию $r(\text{Ba-S})$ в приближении CCSD(T)/CBS при $r = r_e$ мы нашли величину первой производной дипольного момента молекулы BaS ($X^1\Sigma^+$): $d\mu/dr = 7.18 \text{ D/\AA}$.

Предсказываемые теорией спектроскопические постоянные $\omega_e x_e$, α_e , D_e и β_e молекулы BaS в основном синглетном и низших возбужденных триплетных состояниях собраны в табл. 3. Наблюдается прекрасное согласие теоретических значений констант с результатами спектроскопических экспериментов, имеющимися в литературе. Этот факт является еще одним подтверждением высокой точности результатов нашей работы.

Таким образом, впервые с использованием высокоточных методов *ab initio* вычислены спектроскопические параметры основного ($X^1\Sigma^+$) и низших возбужденных триплетных ($a^3\Pi$, $b^3\Sigma^+$) и синглетных ($A^1\Pi$, $A^1\Sigma^+$) состояний молекулы сульфида бария. Продемонстрирована очень высокая точность результатов расчетов методом связанных кластеров с учетом эффектов базиса, остовно-валентной корреляции электронов, спин-орбитального взаимодействия и корреляционных вкладов от электронных возбуждений высших порядков. Погрешность теоретического предсказания равновесного межъядерного расстояния и частоты колебания молекулы BaS в основном электронном состоянии не превышает 0.001 \AA и 1 см^{-1} соответственно; энергия атомизации и относительные энергии возбужденных электронных состояний молекулы согласуются с опытными данными в пределах 1 ккал/моль (350 см^{-1}). В целом результаты работы демонстрируют возможность неэмпирического описания спектроскопии и термодинамики соединений тяжелых щелочноземельных элементов, по своей точности не уступающего результатам прецизионных экспериментальных измерений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalpana G., Palanivel B., Rajagopalan M. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 17. P. 12318. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12318>
2. Zollweg R.J. // Phys. Rev. 1958. V. 111. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.113>

3. *Morbi Z., Bernath P.F.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171. № 1. P. 210.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1995.1113>
4. *Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G. et al.* MOLPRO, a package of ab initio programs. Version 2015.1.
<http://www.molpro.net>.
5. *Hampel C., Peterson K.A., Werner H.-J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 190. № 1–2. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)86093-W](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)86093-W)
6. *Knowles P.J., Hampel C., Werner H.-J.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 7. P. 5219; *ibid.* 2000. V. 112. № 6. P. 3106 (erratum).
<https://doi.org/10.1063/1.465990>, <https://doi.org/10.1063/1.480886>
7. *Watts J.D., Gauss J., Bartlett R.J.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 11. P. 8718.
<https://doi.org/10.1063/1.464480>
8. *Werner H.-J., Knowles P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 9. P. 5803.
<https://doi.org/10.1063/1.455556>
9. *Knowles P.J., Werner H.-J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 145. № 6. P. 514.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)87412-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)87412-8)
10. *Langhoff S.R., Davidson E.R.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1974. V. 8. № 1. P. 61.
<https://doi.org/10.1002/qua.560080106>
11. *Werner H.-J., Knowles P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 11. P. 5053.
<https://doi.org/10.1063/1.448627>
12. *Knowles P.J., Werner H.-J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 115. № 3. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)80025-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)80025-7)
13. *Lim I.S., Stoll H., Schwerdtfeger P.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 3. P. 034107.
<https://doi.org/10.1063/1.2148945>
14. *Li H., Feng H., Sun W. et al.* // *Mol. Phys.* 2013. V. 111. № 14–15. P. 2292.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2013.802818>
15. *Woon D.E., Dunning T.H.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. № 2. P. 1358.
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
16. *Peterson K.A., Dunning T.H.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 23. P. 10548.
<https://doi.org/10.1063/1.1520138>
17. *Martin J.M.L.* // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 259. № 5–6. P. 669.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00898-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00898-6)
18. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J. et al.* NIST Atomic Spectra Database.
<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
19. *Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A.* // *Theor. Chem. Acc.* 2012. V. 131. № 1. P. 1079.
<https://doi.org/10.1007/s00214-011-1079-5>
20. *Solomonik V.G., Smirnov A.N.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. № 11. P. 5240.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00408>
21. *Noro T., Sekiya M., Koga T.* // *Theor. Chem. Acc.* 2013. V. 132. № 5. P. 1363.
<https://doi.org/10.1007/s00214-013-1363-7>
22. *De Jong W.A., Harrison R.J., Dixon D.A.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 1. P. 48.
<https://doi.org/10.1063/1.1329891>
23. *Douglas M., Kroll N.M.* // *Ann. Phys.* 1974. V. 82. № 1. P. 89.
[https://doi.org/10.1016/0003-4916\(74\)90333-9](https://doi.org/10.1016/0003-4916(74)90333-9)
24. *Hess B.A.* // *Phys. Rev. A.* 1986. V. 33. № 6. P. 3742.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.33.3742>
25. *Wolf A., Reiher M., Hess B.A.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 20. P. 9215.
<https://doi.org/10.1063/1.1515314>
26. *Reiher M., Wolf A.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 22. P. 10945.
<https://doi.org/10.1063/1.1818681>
27. *Saue T., Visscher L., Jensen H.J.Aa. et al.* DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program. Release 18 (2018). <http://www.diracprogram.org>.
28. *Dyall K.G.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. № 3. P. 2118.
<https://doi.org/10.1063/1.466508>
29. *Visscher L.* // *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 98. № 2–3. P. 68.
<https://doi.org/10.1007/s002140050280>
30. *Dyall K.G.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. № 45. P. 12638.
<https://doi.org/10.1021/jp905057q>
31. *Park Y.C., Lim I.S., Lee Y.S.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 3. P. 803.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.803>
32. *Pacios L.F., Christiansen P.A.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 6. P. 2664.
<https://doi.org/10.1063/1.448263>
33. *Kállay M., Nagy P.R., Rolik Z. et al.* MRCC, a quantum chemical program suite. <http://www.mrcc.hu>.
34. *Dunham J.L.* // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. № 6. P. 721.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>
35. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Т. III. Кн. 1 / Под ред. Л.В. Гурвича. М.: Наука, 1981. 472 с.
36. *Barrow R.F., Burton W.G., Jones P.A.* // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 902.
<https://doi.org/10.1039/TF9716700902>
37. *Cummins P.G., Field R.W., Renhorn I.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 90. № 2. P. 327.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(81\)90131-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(81)90131-4)
38. *Li G., Wang J.-G., Bernath P.F.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 271. № 1. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.10.003>
39. *Melendres C.A., Hebert A.J., Street K.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 2. P. 855.
<https://doi.org/10.1063/1.1672091>