

理论研究 IIB 族金属二氢化物分子的基态性质

张志鹏¹, 杨培龙¹, 涂喆研¹, 李仁忠²

(1. 西安工程大学 理学院, 西安 710048; 2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘要: 基于小核能量一致性相对论赝势, 采用密度泛函理论和耦合簇理论, 分别在标量和二分量水平上计算研究了 MH_2 ($M = Zn, Cd, Hg, Cn$) 分子的平衡键长和振动频率. 计算结果显示, HgH_2 和 CnH_2 的自旋轨道耦合效应较为明显. 采用的 8 种泛函总体较好地评估了自旋轨道耦合效应. 耦合簇理论计算的 ZnH_2 、 CdH_2 、 HgH_2 的键长和 Σ_u 振动频率与实验值偏差略大, 这可能是由于其多参考态特性较明显. 二分量 PBE 泛函计算的键长和 Σ_u 振动频率与实验值最接近. 目前最重的 CnH_2 相关研究未见报道, 研究给出了其键长和振动频率的理论值.

关键词: 金属二氢化物; 密度泛函理论; 耦合簇理论; 标量相对论; 自旋轨道耦合

中图分类号: O561

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.031001

Theoretical investigation of the ground state properties of Group IIB metal dihydride molecules

ZHANG Zhi-Peng¹, YANG Pei-Long¹, TU Zhe-Yan¹, LI Ren-Zhong²

(1. School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Based on the small-core energy-consistent relativistic pseudopotentials, the relativistic density functional theory and coupled-cluster theory (including scalar and two component) were used to calculate the bond lengths and vibrational frequencies of MH_2 ($M = Zn, Cd, Hg, Cn$) molecules. The computational results indicate that the spin-orbit coupling effects are more pronounced in HgH_2 and CnH_2 molecules. The spin-orbit coupling effects are basically well assessed by the adopted eight functionals. The coupled-cluster calculations for the bond lengths and the Σ_u vibrational frequencies of ZnH_2 , CdH_2 , and HgH_2 showed slightly larger deviations in comparison with the experimental values, which could be attributed to the multireference character of these molecules. The bond lengths and Σ_u vibrational frequencies computed by the two component PBE functional are closest to the experimental values. For the heaviest CnH_2 , there is no experimental or theoretical report available to date. Therefore, this work provides the theoretical values for the bond length and vibrational frequencies of CnH_2 .

Key words: Metal dihydride; Density functional theory; Coupled-cluster theory; Scalar relativity; Spin-orbit coupling

1 引言

科学家们从上世纪就已经开始研究 IIB 族金

属元素氢化物^[1]. Urban 等人^[2]通过可调谐二极管激光光谱法获得了气相 ZnH 和 CdH 的基态同位素光谱数据. 但是更稳定的金属二氢化物长期被

收稿日期: 2023-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(21503153); 陕西省自然科学基金(2023-JC-YB-086)

作者简介: 张志鹏(1999—), 男, 甘肃临夏人, 硕士研究生, 在读, 主要研究领域为理论与计算化学. E-mail: 1508089680@qq.com

通信作者: 涂喆研. E-mail: tuzheyanyan@126.com

忽视. 直到2005年, Bernath 团队^[3]通过激发态的 Zn、Cd、Hg 原子与氢气分子的气相反应合成了气态的 ZnH_2 、 CdH_2 、 HgH_2 分子, 并且利用高分辨率红外发射光谱研究了这三种二硫化物的振动频率以及平衡键长. 另外, 有学者通过理论计算研究了这三个分子体系的光谱信息. Greene 等人^[4]基于20价电子赝势, 采用耦合簇(Coupled cluster, CC)理论对 ZnH_2 和 CdH_2 的振动光谱开展了理论计算. Sebald 等人^[5]基于小核相对论赝势在 CCSD(T) 水平上计算研究了 CdH_2 及其同位素分子的精确势能面和光谱性质. Botschwina 等人^[6]基于小核相对论赝势, 使用耦合簇理论研究了 HgH_2 及其同位素的振动跃迁和跃迁偶极矩.

在理论预测含重原子分子物化性质时, 必须考虑相对论效应^[7-9]产生的影响. 相对论效应分为标量相对论效应(Scalar relativity, SR)和自旋轨道耦合效应(Spin-orbit coupling, SOC). SOC 效应一般认为在闭壳层分子中较弱, 但是对含第六或第七周期的(超)重元素闭壳层体系的影响仍然较大. 如 Wang 等人^[10]报道了 SOC 效应使闭壳层 NhH 分子的平衡键长缩短了 0.218\AA . SR 效应和 SOC 效应既可以由全电子哈密顿量(如 Exact two-component, X2C)描述, 也可以由相对论赝势(Pseudopotentials, PPs)描述^[11]. 后者是兼顾计算精度和成本的有效途径, 它将赝化电子的相互作用、赝化电子与未赝化电子的相互作用用 PPs 参数描述, 计算时仅考虑未赝化电子的相关. 值得一提的是, 在开发超重原子的赝势时, Dolg 等人甚至考虑了量子电动力学(QED)效应^[12].

密度泛函理论(Density functional theory, DFT)^[13]是目前十分流行的电子结构计算方法. 密度泛函理论相较于其它量子化学方法, 优势在于计算成本较低, 其计算精度主要取决于所选取的交换相关泛函. 目前流行的泛函在计算轻原子体系时有着良好的表现, 但是计算含重元素体系的表现依然值得探索和讨论. 有研究报道使用密度泛函理论计算(超)重元素分子体系的物化性质时可以得到可靠的结果. 如 Wang 等人^[14]采用相对论密度泛函理论计算了111至118号超重元素单氢和单卤化物的键长、力常数和解离能等物化性质, 其中 PBE0 泛函在 SR 水平上计算的键长与 SR-CCSD(T) 键长的平均无符号误差为 0.006\AA .

CC 理论是高精度的描述电子相关的方法. CCSD(T) 水平上的理论计算被认为是量子化学中

的“黄金标准(Golden standard)”. 基于 $2c-PPs$, Wang 等人开发了闭壳层含 SOC 的 CC 理论^[15]及其解析能量梯度^[16], 其中 SOC 仅在后自洽场(post Hartree Fock, post-HF)即 CC 计算中考虑. 该计算方案比在 HF 中考虑 SOC 效应提升了效率同时又保证了精度. Wang 等人^[17]还开发了该闭壳层 $2c-CC$ 方法的空间对称性和时间反演对称性进一步减少了计算量. Tu 等人^[18]用该 $2c-CC$ 理论计算得到了高精度的 Ba-RG(RG = Kr, Xe, Rn)的基态光谱常数.

Greene 等人^[4]对 ZnH_2 和 CdH_2 的理论研究是基于准相对论赝势(Quasirelativistic pseudopotentials), 相对论效应的考虑可能不是特别充分. Sebald 等人^[5]和 Botschwina 等人^[6]采用“两步法”对 CdH_2 和 HgH_2 开展了理论计算, 第一步是基于小核能量一致性赝势开展 SR 计算, 第二步是采用双群自旋-轨道组态相互作用(Double-group spin-orbit configuration interaction, SO-CI)方法做 SOC 校正. 该“两步法”是可以得到较高精度的理论结果, 但如果在第一步中就考虑 SOC 将更加方便和高效. 本文正是采用“一步法”, 基于小核相对论赝势和与之匹配的赝势基组, 采用考虑相对论效应更高效的 $2c-CC$ 理论^[15, 16]和相对论 DFT 方法, 分别在 SR 和二分量水平上研究 MH_2 ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Cn}$) 的键长和振动频率. 本文的研究目的是: (1) 评估 SOC 效应对 MH_2 键长和振动频率的影响; (2) 报道 CnH_2 分子键长和振动频率的理论值; (3) 分析采用的 8 种泛函用于研究 MH_2 分子基态的计算精度.

2 计算细节

对 Zn、Cd、Hg、Cn 原子使用 Stuttgart/Cologne 团队所开发的小核能量一致性赝势(Small-core energy-consistent pseudopotentials). 这些赝势均包含了 Breit 贡献, 而且超重原子 Cn 的赝势还包含了 QED 效应. Zn 原子使用的赝势为 ECP10MDF^[19], 它的 $1s^2 2s^2 p^6$ 轨道上共 10 个电子用相对论赝势参数描述; Cd 原子使用的赝势为 ECP28MDF^[19], 它的 $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10}$ 轨道上共 28 个电子用相对论赝势参数描述; Hg 原子使用的赝势为 ECP60MDF^[19], 它的 $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ 轨道上共 60 个电子用相对论赝势参数描述; Cn 原子使用的是 ECP92MDFQ^[12] 赝势, 它的 $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ 轨道上共 92 个

电子用相对论赝势描述.

对 Zn, Cd, Hg 原子使用与赝势匹配的 aug - cc - pVQZ 基组^[20]. Cn 原子的 SOC 效应最为显著, 采用的是 Dolg 等人开发的包含 QED 效应的标量和二分量水平的 VQZ 基组^[21]. 对 H 原子使用的是全电子基组 aug - cc - pVQZ^[22].

几何优化的计算是基于解析能量梯度, 在此基础上的二阶数值梯度用于振动频率计算. 本文选取的泛函有 GGA 泛函 (BP86^[23]、PBE^[24])、meta - GGA 泛函 (TPSS^[25])、杂化泛函 (B3LYP^[26]和 PBE0^[27])、明尼苏达泛函 (M06^[28]、M06L^[29]和 M06 - 2X^[28]). 相对论 DFT 计算均使用 Gaussain16 程序包^[30]完成. SR 和二分量水平上的 CCSD、CCSD(T)计算均使用 CFOUR 程序包^[31]完成.

表 1 标量(SR)和二分量(2c)水平计算得到的 M - H 的键长(Å), 圆括弧中的数值为二分量和 SR 计算结果的差值
Table 1 The theoretical bond lengths(in Å) of M - H by SR and two component calculations. The values in the parentheses are the differences of SR and two component calculations.

Methods	ZnH ₂		CdH ₂		HgH ₂		CnH ₂	
	SR	SOC	SR	SOC	SR	SOC	SR	SOC
B3LYP	1.5289	1.5289(0.0000)	1.6772	1.6767(-0.0005)	1.6521	1.6449(-0.0072)	1.6654	1.6338(-0.0316)
BP86	1.5300	1.5300(0.0000)	1.6758	1.6753(-0.0005)	1.6542	1.6465(-0.0077)	1.6729	1.6409(-0.0320)
M06	1.5268	1.5267(-0.0001)	1.6872	1.6867(-0.0005)	1.6668	1.6592(-0.0076)	1.6699	1.6388(-0.0311)
M06L	1.5254	1.5253(0.0001)	1.6845	1.6840(-0.0005)	1.6611	1.6542(-0.0069)	1.6713	1.6424(-0.0289)
M062X	1.5587	1.5587(0.0000)	1.6937	1.6931(-0.0006)	1.6407	1.6313(-0.0094)	1.6402	1.6039(-0.0363)
PBE	1.5320	1.5319(-0.0001)	1.6778	1.6773(-0.0005)	1.6543	1.6465(-0.0078)	1.6715	1.6392(-0.0323)
PBE0	1.5300	1.5300(0.0000)	1.6737	1.6732(-0.0005)	1.6452	1.6375(-0.0077)	1.6562	1.6238(-0.0324)
TPSS	1.5287	1.5286(-0.0001)	1.6760	1.6755(-0.0005)	1.6529	1.6465(-0.0064)	1.6695	1.6386(-0.0309)
CCSD	1.5207	1.5206(-0.0001)	1.6679	1.6660(-0.0019)	1.6360	1.6197(-0.0163)	1.6392	1.6094(-0.0298)
CCSD(T)	1.5171	1.5169(-0.0002)	1.6651	1.6632(-0.0019)	1.6364	1.6200(-0.0164)	1.6415	1.6118(-0.0297)
Expt. ^[3]	1.5353		1.683		1.6465			

径, 因而 $R(\text{Cd} - \text{H}) > R(\text{Zn} - \text{H})$. 考虑 SOC 效应后, 四个分子键长大小顺序变为 $R(\text{Cd} - \text{H}) > R(\text{Hg} - \text{H}) > R(\text{Cn} - \text{H}) > R(\text{Zn} - \text{H})$, 这是由于 CnH₂的 SOC 效应较 HgH₂更明显, 更大程度地缩短了 $R(\text{Cn} - \text{H})$. SOC 效应不同程度地缩短了 MH₂的键长, 对 Zn - H 和 Cd - H 键长的影响可以忽略. 虽然相较于开壳层分子, 闭壳层分子的 SOC 效应更弱, 但 CC 方法的计算显示 SOC 效应对 $R(\text{Hg} - \text{H})$ 的缩短量接近 0.02 Å, 对 $R(\text{Cn} - \text{H})$ 的缩短量约为 0.03 Å.

将二分量水平的计算键长与 ZnH₂、CdH₂、HgH₂的实验键长相比, M062X 泛函的偏差最大, 均超过 0.01 Å. M06 和 M06L 泛函计算得到的

3 结果与讨论

3.1 键 长

MH₂ (M = Zn, Cd, Hg, Cn)是对称性为 D_{∞h}的线性分子. SR 和二分量水平上计算得到的 M - H 的键长列于表 1 中, 圆括弧中的数值为二分量和 SR 计算结果的差值, 表示 SOC 效应对键长的影响. 除 M062X 泛函, SR 水平上的所有计算键长显示 $R(\text{Cd} - \text{H}) > R(\text{Cn} - \text{H}) > R(\text{Hg} - \text{H}) > R(\text{Zn} - \text{H})$. 虽然 Hg 和 Cn 的原子半径均大于 Cd, 但是由于更强的 SR 相对论效应使 $R(\text{Hg} - \text{H})$ 和 $R(\text{Cn} - \text{H})$ 均小于 $R(\text{Cd} - \text{H})$. ZnH₂和 CdH₂的 SR 相对论效应较弱, 且 Zn 原子半径小于 Cd 原子半

CdH₂的键长与实验值的偏差均小于 0.004 Å, 而计算得到的 ZnH₂和 HgH₂的键长与实验值相差偏大, 约为 0.01 Å. 二分量 BP86、PBE、TPSS 和 B3LYP 泛函计算的 ZnH₂、CdH₂、HgH₂分子的键长与实验值误差均在 0.008 Å 以内. 二分量 PBE0 泛函计算的 CdH₂和 HgH₂分子的键长与实验值误差接近 0.01 Å, 但计算的 ZnH₂分子键长与实验值误差仅为 0.005 Å. 由于 CnH₂分子实验键长目前未见报道, 本文使用 CCSD(T)水平的计算结果作为参考. SR 和二分量水平上 M062X 泛函计算的键长与 SR - CCSD(T)和 SOC - CCSD(T)计算的键长最为接近, 分别相差 0.0013 Å 和 0.0079 Å.

在 SR - CC 和 SOC - CC 的计算中, CCSD 和

CCSD(T) 水平计算的键长相差均小于 0.004 Å, 这说明三重激发“(T)”的引入对键长计算的影响很微弱. CC 计算的结果与实验值相差较大, 均超过 0.01 Å, 原因可能是 MH₂ 分子的多参考态特性较明显. 虽然 CCSD(T) 方法中的“(T)”能考虑到一些多参考态特性, 但可能不是特别充分.

3.2 振动频率

MH₂ 分子有 4 个振动模式, 其中 2 个是分子轴向的对称伸缩振动(Σ_g)和反对称伸缩振动(Σ_u), 另外 2 个是简并的弯曲振动(Π_u). SR 和

二分量水平上计算得到的 4 个振动模式列于表 2, 圆括弧中的数值为二分量和 SR 计算结果的差值, 表示 SOC 效应对频率的影响. 4 种振动模式 Σ_g 频率最大, Π_u 频率最小. DFT 和 CC 的计算结果显示, SOC 效应对 ZnH₂ 和 CdH₂ 的 4 个振动频率的影响并不明显, 均未超过 12 cm⁻¹. 对于更重的 HgH₂ 和 CnH₂, SOC 效应的影响较明显. CCSD(T) 水平的计算结果显示 SOC 效应使 HgH₂ 的 Π_u 振动频率减小了 41.55 cm⁻¹ (5.37%), 使 CnH₂ 的 Σ_u 振动频率增加了 121.19 cm⁻¹ (5.57%).

表 2 标量(SR)和二分量(2c)水平计算得到的 MH₂ 振动频率(cm⁻¹), 圆括弧中的数值为 SOC 和 SR 计算结果的差值
Table 2 The theoretical vibrational frequencies(in cm⁻¹) of MH₂ by SR and two component calculations. The values in the parentheses are the differences of SR and two component calculations.

Methods	Modes	ZnH ₂		CdH ₂	
		SR	SOC	SR	SOC
B3LYP	Π_u	660.49	660.68(0.19)	638.49	638.99(0.5)
	Σ_g	1932.35	1932.69(0.34)	1822.81	1824.03(1.22)
	Σ_u	1927.54	1927.44(-0.1)	1809.49	1810.02(0.53)
BP86	Π_u	658.94	659.23(0.29)	641.64	641.88(0.24)
	Σ_g	1911.66	1911.83(0.17)	1808.14	1809.27(1.13)
	Σ_u	1905.22	1905.5(0.28)	1793.53	1794.29(0.76)
M06	Π_u	663.77	663.83(0.06)	623.25	623.57(0.32)
	Σ_g	1968.58	1968.51(-0.07)	1808.61	1809.61(1)
	Σ_u	1965.58	1965.5(-0.08)	1803.13	1803.98(0.85)
M06L	Π_u	680.83	681.02(0.19)	639.83	639.66(-0.17)
	Σ_g	1969.21	1969.29(0.08)	1809.59	1810.79(1.2)
	Σ_u	1957.66	1957.67(0.01)	1799.15	1799.51(0.36)
M062X	Π_u	625.38	625.45(0.07)	602.91	603.68(0.77)
	Σ_g	1875.01	1875.07(0.06)	1757.15	1758.53(1.38)
	Σ_u	1877.93	1878(0.07)	1737.15	1738.46(1.31)
PBE	Π_u	655.42	655.5(0.08)	638.58	639.02(0.44)
	Σ_g	1908.03	1908.21(0.18)	1802.77	1804.07(1.3)
	Σ_u	1901.38	1901.55(0.17)	1788.31	1789.44(1.13)
PBE0	Π_u	656.88	657.14(0.26)	639.01	639.54(0.53)
	Σ_g	1938.85	1939.02(0.17)	1843.28	1844.66(1.38)
	Σ_u	1932.55	1932.42(-0.13)	1827.21	1827.82(0.61)
TPSS	Π_u	663.26	663.36(0.1)	645.51	645.94(0.43)
	Σ_g	1943.42	1943.64(0.22)	1837.71	1838.87(1.16)
	Σ_u	1934.77	1934.9(0.13)	1823.5	1824.64(1.14)
CCSD	Π_u	664.50	668.46(3.96)	641.88	645.92(4.04)
	Σ_g	1970.38	1970.68(0.30)	1861.93	1869.36(7.43)
	Σ_u	1971.46	1971.97(0.52)	1855.93	1864.26(8.32)
CCSD(T)	Π_u	669.85	662.14(-7.71)	645.71	633.79(-11.93)
	Σ_g	1976.75	1977.05(0.30)	1861.98	1869.57(7.59)
	Σ_u	1977.74	1978.26(0.51)	1857.00	1865.35(8.35)
Expt ^[3]	Σ_u		1889.43		1771.53

(continued)

Methods	Modes	HgH ₂		CnH ₂	
		SR	SOC	SR	SOC
B3LYP	Π_u	798.20	824.50(26.30)	961.69	937.49(−24.20)
	Σ_g	2036.50	2056.30(19.80)	2245.51	2334.37(88.86)
	Σ_u	1921.83	1945.61(23.78)	1983.18	2105.35(122.17)
BP86	Π_u	793.47	819.21(25.74)	946.44	924.15(−22.29)
	Σ_g	2009.85	2030.78(20.93)	2187.57	2278.12(90.55)
	Σ_u	1899.38	1924.45(25.07)	1951.11	2065.80(114.69)
M06	Π_u	775.45	802.20(26.75)	951.42	935.48(−15.94)
	Σ_g	1999.54	2011.70(12.16)	2231.10	2287.68(56.58)
	Σ_u	1894.57	1911.11(16.54)	1939.18	2029.24(90.06)
M06L	Π_u	809.06	834.71(25.65)	975.45	966.54(−8.91)
	Σ_g	2048.40	2071.97(23.57)	2200.81	2266.33(65.52)
	Σ_u	1942.69	1971.59(28.90)	1937.49	2025.10(87.61)
M062X	Π_u	802.44	833.51(31.07)	1001.15	949.129(−52.03)
	Σ_g	2047.91	2081.60(33.69)	2392.77	2463.60(70.83)
	Σ_u	1898.78	1941.62(42.84)	2103.55	2237.59(134.04)
PBE	Π_u	792.51	818.37(25.86)	946.92	925.69(−21.23)
	Σ_g	2008.58	2029.59(21.01)	2191.10	2285.41(94.31)
	Σ_u	1896.47	1921.46(24.99)	1949.26	2069.34(120.08)
PBE0	Π_u	806.26	833.84(27.58)	978.27	950.62(−27.65)
	Σ_g	2070.19	2092.26(22.07)	2299.00	2393.74(94.74)
	Σ_u	1948.10	1974.41(26.31)	2022.20	2157.45(135.25)
TPSS	Π_u	807.04	833.57(26.53)	973.94	953.63(−20.31)
	Σ_g	2038.19	2053.30(15.11)	2222.40	2317.17(94.77)
	Σ_u	1924.17	1944.05(19.88)	1969.40	2093.05(123.65)
CCSD	Π_u	817.75	810.22(−7.53)	1010.03	965.22(−44.80)
	Σ_g	2110.44	2177.23(66.79)	2368.01	2458.57(90.57)
	Σ_u	1983.98	2017.19(33.21)	2065.18	2193.98(128.79)
CCSD(T)	Π_u	814.81	773.26(−41.55)	1000.06	978.48(−21.58)
	Σ_g	2098.68	2166.83(68.16)	2339.20	2432.58(93.38)
	Σ_u	1976.91	2010.33(33.42)	2052.93	2174.12(121.19)
Expt. ^[3]	Σ_u	1912.81			

ZnH₂、CdH₂ 和 HgH₂ 分子的 4 个振动模式仅 Σ_u 振动频率有实验值报道. DFT 计算整体而言, 二分量 PBE 泛函计算得到的 Σ_u 振动频率与实验值最接近, 偏差均未超过 18 cm^{−1}. CC 理论计算均高估了 Σ_u 振动频率, 与实验值误差均大于 4%, 这仍然可能归因于 ZnH₂、CdH₂ 和 HgH₂ 分子的多参考态特性.

四个分子的振动频率计算结果显示, SR 水平上 TPSS 泛函的 Π_u 振动频率与 SR – CCSD(T) 计算值的平均绝对误差最小, 为 10.17 cm^{−1}; 二分量水平上 M06 泛函的 Π_u 振动频率与 SOC – CCSD(T) 计算值的平均绝对误差最小, 为 20.96 cm^{−1}. SR 和二分量水平上 PBE0 泛函的 Σ_g 振动频率与

SR – CCSD(T) 和 SOC – CCSD(T) 计算值的平均绝对误差最小, 分别为 36.123 cm^{−1} 和 44.09 cm^{−1}. 对于最重的 CnH₂, SR 和二分量水平上 PBE0 泛函的 Σ_u 振动频率与 SR – CCSD(T) 和 SOC – CCSD(T) 计算值的误差最小, 分别为 30.73 cm^{−1} 和 16.67 cm^{−1}.

4 结 论

本文基于小核能量一致性相对论赝势^[12, 19], 使用(meta –)GGA 泛函、杂化泛函、明尼苏达泛函共 8 种泛函和耦合簇理论, 分别在 SR 和二分量水平上计算研究了 MH₂ (M = Zn, Cd, Hg, Cn) 分子的平衡键长和 4 个振动频率. 本文结论如下:

(1) ZnH_2 和 CdH_2 的 SOC 效应很弱, SOC 缩短键长不足 0.002 \AA , 对振动频率影响小于 12 cm^{-1} . HgH_2 和 CnH_2 的 SOC 效应较为明显, 对最重的 CnH_2 , SOC 缩短了键长约 0.03 \AA , 增加了 Σ_u 振动频率约 120 cm^{-1} . 对比耦合簇的结果, 8 种泛函总体较好地评估了 SOC 效应.

(2) ZnH_2 、 CdH_2 和 HgH_2 在 SR-CC、SOC-CC 水平上计算的键长与实验值偏差大于 0.01 \AA , 计算的 Σ_u 振动频率与实验值的偏差大于 80 cm^{-1} , 这可能是由于这些分子多参考态特性较明显. 二分量 PBE 泛函计算的键长和 Σ_u 振动频率与实验值最接近.

(3) 最重的 CnH_2 分子目前未见相关理论和实验报道, 本文给出了基于单参考态方法最精确的 CnH_2 分子平衡键长和振动频率的理论结果.

参考文献:

- [1] Mulliken R. Systematic relations between electronic structure and band-spectrum structure in diatomic molecules. II. The ZnH , CdH and HgH molecules and their spectra [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1926, 12: 151.
- [2] Urban R D, Magg U, Bike H, *et al.* The ground state infrared spectra of several isotopic forms of the CdH and ZnH radicals [J]. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92: 14.
- [3] Shayesteh A, Yu S, Bernath P F. Gaseous HgH_2 , CdH_2 , and ZnH_2 [J]. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11: 4709.
- [4] Greene T M, Brown W, Andrews L, *et al.* Matrix infrared spectroscopic and *ab initio* studies of ZnH_2 , CdH_2 , and related metal hydride species [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 7925.
- [5] Sebald P, Oswald R, Botschwina P. Accurate potential energy surface and calculated spectroscopic properties for CdH_2 isotopomers [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113: 11772.
- [6] Botschwina P, Sebald P, Figgen D, *et al.* Calculated spectroscopic properties of HgH_2 [J]. *Mol. Phys.*, 2007, 105: 1193.
- [7] Saue T. Relativistic hamiltonians for chemistry: a primer [J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12: 3077.
- [8] Autschbach J. Perspective: relativistic effects [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 150902.
- [9] Liu W J. Advances in relativistic molecular quantum mechanics [J]. *Phys. Rep.*, 2014, 537: 59.
- [10] Gao D D, Cao Z L, Wang F. Spin-orbit effects in closed-shell heavy and superheavy element monohydrides and monofluorides with coupled-cluster theory [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120: 1231.
- [11] Dolg M, Cao X Y. Relativistic pseudopotentials: their development and scope of applications [J]. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 403.
- [12] Hangele T, Dolg M. Accuracy of relativistic energy-consistent pseudopotentials for superheavy elements 111-118: molecular calibration calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 044104.
- [13] Burke K. Perspective on density functional theory [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 150901.
- [14] Guo M G, Cao Z L, Wang Z F, *et al.* Properties of closed-shell superheavy element hydrides and halides using coupled-cluster method and density functional theory with spin-orbit coupling [J]. *J. Chem. Phys.*, 2018, 148: 044304.
- [15] Wang F, Gauss J, van Wüllen C. Closed-shell coupled-cluster theory with spin-orbit coupling [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 064113.
- [16] Wang F, Gauss J. Analytic energy gradients in closed-shell coupled-cluster theory with spin-orbit coupling [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 174110.
- [17] Tu Z Y, Yang D D, Wang F, *et al.* Symmetry exploitation in closed-shell coupled-cluster theory with spin-orbit coupling [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135: 034115.
- [18] Xian W Q, Zhang Z P, Tu Z Y, *et al.* Theoretical study of the spectroscopic constants of the ground state of the diatomic Ba-RG ($\text{RG} = \text{Kr, Xe, Rn}$) based on the coupled cluster theory with spin-orbit coupling [J]. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2023, 56: 115102.
- [19] Figgen D, Rauhut G, Dolg M, *et al.* Energy-consistent pseudopotentials for group 11 and 12 atoms: adjustment to multi-configuration Dirac-Hartree-Fock data [J]. *Chem. Phys.*, 2005, 311: 227.
- [20] Peterson K A, Puzarini C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements [J]. *Theor. Chem. Acc.*, 2005, 114: 283.
- [21] Hangele T, Dolg M, Hanrath M, *et al.* Accurate relativistic energy-consistent pseudopotentials for the superheavy elements 111 to 118 including quantum electrodynamic effects [J]. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136: 214105.

- [22] Kendall R A, Dunning T H, Harrison R J. Electron affinities of the firstrow atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96: 6796.
- [23] Becke A D. Density – functional exchange – energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 38: 3098.
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 3865.
- [25] Tao J M, Perdew J P, Staroverov V N, *et al.* Climbing the density functional ladder: nonempirical meta – generalized gradient approximation designed for molecules and solids[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 146401.
- [26] Hertwig R H, Koch W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke – 3 – LYP? [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 268: 345.
- [27] Adamo C, Cossi M, Barone V. An accurate density functional method for the study of magnetic properties; the PBE0 model [J]. *J. Mol. Struct. : Theochem*, 1999, 493: 145.
- [28] Zhao Y, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements; two new functionals and systematic testing of four M06 – class functionals and 12 other functionals[J]. *Theor. Chem. Acc.*, 2007, 120: 215.
- [29] Zhao Y, Truhlar D G. A new local density functional for main – group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions[J]. *J. Chem. Phys.*, 2006, 125: 194101.
- [30] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 16, Rev. A. 03[Z]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [31] Matthews D A, Cheng L, Harding M E, *et al.* Coupled – cluster techniques for computational chemistry: The CFOUR program package[J]. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152: 214108.