

## Mo<sub>2</sub>分子的 *ab initio* 研究

马忠新 戴树珊\*

(云南大学化学系, 昆明)

金属原子之间存在多重键, 而对于钼-钼之间的相互作用, 有着特殊的意义。Becker 和 Schürgers 已在光谱中发现了 Mo<sub>2</sub> 分子<sup>[1]</sup>。所以, 在理论上研究它, 预测它的成键性质, 也可以对含钼-钼键的分子的电子结构有进一步的了解。虽然 Cotton 等人用 *x<sub>α</sub>* 方法研究了含钼-钼键的分子, 给出了比较好的结果<sup>[2]</sup>。但是, 这类分子的电子相关能比较大, 而 *x<sub>α</sub>* 法则无法予以考虑。本文应用相对论赝势 *ab initio* 方法, 分别在 SCF 和 CI 水平上研究了 Mo<sub>2</sub> 分子的势能曲线及其电子结构。计算方法见文献<sup>[3,4]</sup>。

Mo 原子的基态为  $^7S(4d^55s^1)$ , 相互作用形成 Mo<sub>2</sub> 分子的基态为

$$^1\Sigma_g^+; 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^2 2\sigma_g^2$$

$1\sigma_g$  主要是 Mo 原子的  $4d_{z^2}$  形成的  $\sigma_d$  成键轨道,  $5s$  有少量参与。 $1\pi_u$  主要是由  $4d_{xz}$  和  $4d_{yz}$  形成的  $d-d\pi$  成键轨道,  $5p_x$  和  $5p_y$  参与的很少。 $1\delta_g$  是  $4d_{z^2}$  和  $4d_{xy}$  构成的弱成键轨道。 $2\sigma_g$  主要是由  $5s$  构成的  $\sigma_s$  成键轨道。由图 1 可以看出, 随原子间距离  $R$  的变化, 分子轨道发生不同的变化。当  $R$  减小时,  $1\pi_u$  和  $1\delta_g$  轨道成键能力增强; 而  $1\sigma_g$  轨道先是增强, 而当  $R$  小于  $3.0a.u.$  后, 其成键作用又开始下降, 这是由于  $4d_{z^2}$  轨道的正相与另一 Mo 原子上的  $4d_{z^2}$  轨道中部的负相部分开始重叠;  $2\sigma_g$  变化幅度比较小, 随  $R$  的减小, 成键作用持续增强, 这是由于  $5s$  轨道比较弥散的缘故。在  $R > 3.7a.u.$  以后, 有  $\epsilon_{1\sigma_g} < \epsilon_{1\pi_u} < \epsilon_{1\delta_g} < \epsilon_{2\sigma_g}$  的正常顺序。随  $R$  的增大, 这六个占据轨道趋于两组,  $2\sigma_g$  轨道趋于 Mo 的  $5s$  原子轨道, 而余下的五个轨道则趋于  $4d$  轨道。

图 2 给出了 Mo<sub>2</sub> 分子的势能曲线。随着原子间距离增大, 相关能迅速增大, 即该分子的静态相关比较大。在 SCF 水平上优化出的键长为  $3.3a.u.$  ( $1.75 \text{ \AA}$ ), 而在 CI 水平上为  $3.8a.u.$  ( $2.01 \text{ \AA}$ ), 与双核原子簇中 Mo-Mo(四重键)键长  $2.13 \text{ \AA}$  相近<sup>[2]</sup>。由 SCF 给出 Mo<sub>2</sub> 分子的离解能为  $10.3eV$ , 加入 CI 后, 仅约为 SCF 的 50%, 为  $5.2eV$ 。这是由于在这类分子中, 基态与其它组态的能量相差较小, 而且随着键长的增大, 表现得更为突出。下面列出几个键长的组态波函数(略去了系数小于 0.1 的值):

$$\begin{aligned} R = 3.0a.u., & \quad \Psi = 0.93\Phi_0 - 0.12\Phi_1 \\ R = 4.0a.u., & \quad \Psi = 0.84\Phi_0 - 0.21\Phi_2 - 0.15\Phi_3 \\ R = 5.0a.u., & \quad \Psi = 0.70\Phi_0 - 0.22\Phi_2 - 0.18\Phi_3 - 0.12\Phi_4 \end{aligned}$$

其中,  $\Phi_0 \sim \Phi_4$  单组态波函数为

$$\Phi_0: 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^2 2\sigma_g^2 \quad \Phi_1: 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^2 2\sigma_g^2 2\pi_u^2$$

$$\Phi_2: 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^2 \quad \Phi_4: 1\sigma_g^2 1\pi_g^2 1\delta_g^4 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$$

$$\Phi_3: 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^2 2\sigma_g^2 1\pi_g^1 1\sigma_u^1$$

从多组态波函数  $\Psi$  可以看出, 随着键长  $R$  的增大, 基态波函数  $\Phi_0$  所占的成份迅速下降。在  $R$  比较小时, 由于  $2\pi_u(5p_x/5p_y)$  的成键作用, 使得  $\Phi_1$  组态对多组态波函数有一定的贡献, 其它组态的作用均比较小。随着  $R$  的增大,  $1\pi_g$  和  $\sigma_u$  的反键作用减弱, 所以, 其组态  $\Phi_2 \sim \Phi_4$  的贡献增大。除  $\Phi_4$  组态外,  $\Phi_1$ 、 $\Phi_2$  和  $\Phi_3$  组态均由弱成键的  $1\delta_g$  轨道上的电子激发到空轨道构成的。 $\Phi_4$  则是由  $1\pi_u$  轨道上的电子激发到  $2\sigma_u$  轨道形成的组态, 这是由于  $R$  比较大时,  $1\pi_u$  的成键作用迅速下降而引起的(见图1)。

从势能曲线(图2)及多组态波函数可以看出, 对于象  $\text{Mo}_2$  这类分子, 只有在 CI 的水平上才能得出比较可靠的结果。

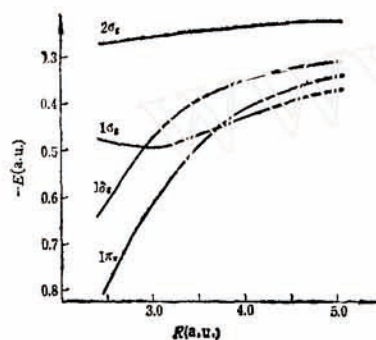


图1 分子轨道随键长的变化图

Fig.1 The molecular orbital correlation diagram

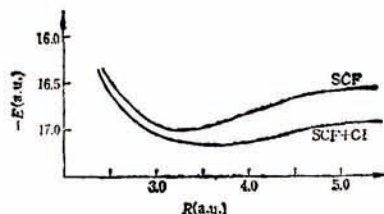


图2  $\text{Mo}_2$  分子的势能曲线

Fig.2 The potential curve of molecule  $\text{Mo}_2$

### 参 考 文 献

- [1] Becker, K. H., Schürgers, M., *Z. Naturf.*, 1971, 26a, 2072.
- [2] Colton, F. A., Hubbard, J. L., Lichtenberger, D. L. and Shim, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 679.
- [3] 戴树珊、马忠新, 化学物理学报, 待发表.
- [4] 马忠新、戴树珊, 化学学报, 待发表.

## *ab initio* CALCULATION OF $\text{Mo}_2$

Ma Zhongxin      Dai Shushan\*

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming)

### ABSTRACT

We have investigated the electronic structure and potential energy curve of molecule  $\text{Mo}_2$  using ECP *ab initio* method at SCF and CI levels. Relativistic effective core potential have been used for molybdenum. It is found that the ground state of  $\text{Mo}_2$  is

$${}^1\Sigma_g^+; 1\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\delta_g^4 2\sigma_g^2.$$

It is predicted that the bond length are 1.75 Å and 2.01 Å at SCF and SCF + CI, respectively, and dissociation energy are 10.3eV and 5.2eV. As bond length increase, the correlation energy increase rapidly, and got a reasonable dissociation procedure at SCF + CI level.