

四钼酸铵结构及稳定性的量子化学计算

吴争平, 尹周澜, 陈启元, 张平民, 李 洁

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 用量子化学计算方法 RHF/3-21G 和 STO-3G 计算了 3 种可能结构的无水四钼酸铵结晶 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 的总能量和该分子中各原子的净电荷, 用分子结构最优化方法中的最速下降法, 以均方根梯度 $0.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为优化终止条件对该 3 种不同结构四钼酸铵进行了几何优化. 计算模型用 CS ChemOffice 和 HyperChem Pro 6.0 程序绘制并进行几何优化, 量子化学计算用 Gaussian 98 程序完成. 计算结果表明: 四钼酸铵的 3 种可能结构中, 基本单元 MoO_6 八面体均有不同程度的扭曲, 其中具有 8 个 MoO_6 八面体公用棱结构的四钼酸铵中, MoO_6 八面体扭曲程度最小, 总能量最低, 最稳定.

关键词: 四钼酸铵; 结构; 稳定性; 量子化学

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2001)06-0591-04

金属钼是高熔点的稀有金属, 其应用广泛^[1-6]. 目前, 我国制备金属钼粉的工厂一般以四钼酸铵为原料, 由钼酸铵溶液加无机酸中和、结晶所得, 其结晶过程比较复杂, 酸沉结晶后的产物——四钼酸铵的晶型也随结晶过程控制条件的不同而不同, 无水四钼酸铵的晶型有 3 种: α 型 β 型和微粉型^[7], 四钼酸铵的品质与钼制品的结构和性能有直接的关系^[7-10].

目前, 对于四钼酸铵的研究集中在结晶工艺和晶型对金属钼粉品质的影响等方面, 而对 3 种不同晶型的无水四钼酸铵结构研究得较少, 为此, 作者以无水四钼酸铵结晶为研究对象, 用量子化学计算方法, 研究 3 种不同结构的四钼酸铵(即 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (a), $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (b), $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (c)) 及其稳定性.

1 计算和研究方法

用量子化学计算方法 RHF/3-21G 和 STO-3G 进行计算. 各研究体系的计算模型用 CS ChemOffice 和

HyperChem Pro 6.0 程序绘制, 几何优化采用 HyperChem Pro 6.0 程序中分子结构最优化方法进行几何优化, 采用最速下降法进行运算, 以均方根梯度 $0.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为优化终止条件.

四钼酸铵是一种钼同多酸盐, 理论上基本由 MoO_6 八面体构成, 至少部分 MoO_6 八面体存在公用棱, Mo^{6+} 电荷较大, 其间斥力较大, 如果阳离子能在八面体内移动, 斥力就会减小. 换言之, 八面体的歪曲能使能量稳定. 根据多个八面体公用棱的稳定堆积方式^[11], 当满足 $n(\text{Mo}): n(\text{O}) = 4: 13$ 时, 四钼酸铵可能有 3 种以 MoO_6 八面体为主的堆积方式, 见图 1.

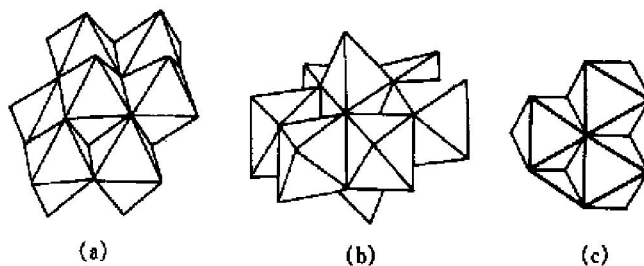


图 1 四钼酸铵的 3 种可能结构

采用量子化学计算方法对 3 种可能结构的四钼酸铵进行优化和计算.

收稿日期: 2001-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59934080)

作者简介: 吴争平(1971-), 女, 湖南长沙人, 中南大学讲师, 从事化学热力学及量子化学研究.

2 结果与讨论

2.1 计算模型和几何优化

四钼酸铵的结构(a)的几何优化模型见图2,几何优化计算的键角和键长见表1和表2.由表1可见,MoO₆八面体出现了一定程度的扭曲.∠OMoO范围大多为155°~170°,最大的偏离约为35°,说明图2中的8个MoO₆八面体本身均有一定程度的扭曲.由表2可见,端基氧的Mo-O键的键长比中心氧桥Mo-O键的长,结合没有中心氧桥Mo-O键紧密.

四钼酸铵的结构(b)的几何优化模型见图3.计算该结构的键角和键长,发现其结构中MoO₆八面体有4个十分明显的自身扭曲,最大的偏离达90°,如∠O₁₆Mo₃₁O₃₃为88.9°,∠O₅Mo₁₇O₁₆为110.1°等.同时发现O-Mo键中O₂₂-Mo₁₇键长为3.278×10⁻¹⁰m,

O₅-Mo₉键长为3.077×10⁻¹⁰m,Mo₁₂-O₃₄键长为2.857×10⁻¹⁰m,Mo₂₄-O₂₇键长为2.484×10⁻¹⁰m等,说明由于斥力较大,O偏离原来位置,这几个键结合得不牢固.

四钼酸铵的结构(c)的几何优化模型见图4.计算该结构的键角和键长,发现结构(c)中有2个MoO₆八面体本身扭曲明显,如∠O₁₅Mo₁₆O₈为149.1°,∠O₁₄Mo₁₆O₆为156.0°,∠O₃Mo₁₀O₁₂为163.1°,∠O₆Mo₁₀O₉为167.2°等,而MoO₄四面体扭曲得更严重,如∠O₇Mo₁₃O₂为70.2°,∠O₂Mo₁₃O₁为87.3°,∠O₁₅Mo₁₃O₁为74.3°等;此外,O-Mo键中O₆-Mo₁₆键长为2.536×10⁻¹⁰m,O₇-Mo₁₃键长为2.652×10⁻¹⁰m,O₈-Mo₁₀键长为2.523×10⁻¹⁰m,O₃-Mo₁₀键长为2.384×10⁻¹⁰m,说明由于斥力较大,O偏离原来位置,这几个键结合得不牢固.

表1 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(a)的键角

表1 (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ (a)的键角				α/(°)	
∠Mo ₂₇ Mo ₂₉ Mo ₂₁	89.9	∠Mo ₄ Mo ₂₉ Mo ₂₁	116.6	∠Mo ₁₁ Mo ₂₉ Mo ₂₁	115.4
∠Mo ₂₄ Mo ₂₇ Mo ₂₉	90.0	∠Mo ₂₁ Mo ₁₆ Mo ₄	115.1	∠Mo ₃₁ Mo ₁₆ Mo ₂₄	115.1
∠Mo ₂₉ Mo ₂₁ Mo ₂₄	90.1	∠Mo ₁₆ Mo ₂₇ Mo ₂₄	64.3	∠Mo ₁₁ Mo ₄ Mo ₂₇	117.2
∠Mo ₂₁ Mo ₂₄ Mo ₂₇	89.9	∠Mo ₁₆ Mo ₂₄ Mo ₂₇	64.2	∠Mo ₃₁ Mo ₁₆ Mo ₂₇	115.8
∠Mo ₁₁ Mo ₄ Mo ₁₆	89.7	∠Mo ₂₇ Mo ₁₆ Mo ₂₄	51.5	∠Mo ₂₉ Mo ₂₄ Mo ₁₆	51.9
∠Mo ₃₁ Mo ₁₁ Mo ₄	90.2	∠Mo ₃₁ Mo ₂₉ Mo ₂₁	64.1	∠Mo ₂₉ Mo ₁₆ Mo ₂₄	76.0
∠Mo ₁₆ Mo ₃₁ Mo ₁₁	89.9	∠Mo ₃₁ Mo ₂₁ Mo ₂₉	64.3	∠Mo ₂₄ Mo ₂₉ Mo ₁₆	52.1
∠Mo ₃₁ Mo ₁₆ Mo ₄	90.1	∠Mo ₂₁ Mo ₃₁ Mo ₂₉	51.6	∠Mo ₄ Mo ₂₇ Mo ₂₄	116.0
∠Mo ₃₁ Mo ₂₉ Mo ₂₄	89.7	∠Mo ₃₁ Mo ₁₆ Mo ₂₁	63.7	∠Mo ₃₁ Mo ₂₁ Mo ₁₆	51.4
∠Mo ₃₁ Mo ₂₁ Mo ₂₁	89.5	∠Mo ₁₆ Mo ₃₁ Mo ₂₁	64.9		
∠O ₁₉ Mo ₂₄ O ₂₃	164.1	∠O ₂ Mo ₄ O ₃	168.5	∠O ₅ Mo ₂₉ O ₃₀	164.0
∠O ₂₀ Mo ₂₄ O ₂₆	176.0	∠O ₅ Mo ₄ O ₁	164.5	∠O ₁₇ Mo ₂₁ O ₉	175.4
∠O ₇ Mo ₂₇ O ₂₆	167.1	∠O ₁₇ Mo ₁₆ O ₃	152.6	∠O ₁₅ Mo ₂₄ O ₈	172.3
∠O ₂₅ Mo ₂₇ O ₁₉	165.6	∠O ₅ Mo ₁₆ O ₁₅	152.7	∠O ₃ Mo ₂₇ O ₂₈	164.8
∠O ₃₄ Mo ₂₁ O ₂₀	167.3	∠O ₁₂ Mo ₁₁ O ₂	175.6	∠O ₆ Mo ₄ O ₇	175.3
∠O ₁₉ Mo ₂₁ O ₂₂	163.5	∠O ₁₁ Mo ₁₁ O ₅	166.5	∠O ₁₈ Mo ₁₆ O ₁₉	165.5
∠O ₃₄ Mo ₂₉ O ₇	155.2	∠O ₃₂ Mo ₃₁ O ₅	170.3	∠O ₁₃ Mo ₁₁ O ₁₄	176.0
∠O ₁₄ Mo ₂₉ O ₁₉	153.3	∠O ₁₇ Mo ₃₁ O ₁₂	165.8	∠O ₃₃ Mo ₃₁ O ₃₄	174.1

表2 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(a)的键长*l*

表2 (NH ₄) ₄ Mo ₈ O ₂₆ (a)的键长 <i>l</i>						<i>l</i> /10 ⁻¹⁰ m	
O ₁ -Mo ₄	1.972	O ₉ -Mo ₂₁	1.970	O ₁₉ -Mo ₂₇	1.942	O ₅ -Mo ₃₁	1.942
O ₂ -Mo ₄	1.951	O ₁₀ -Mo ₁₁	1.970	O ₁₉ -Mo ₂₉	1.943	O ₇ -Mo ₂₇	1.953
O ₂ -Mo ₁₁	1.951	Mo ₁₁ -O ₁₂	1.949	O ₂₀ -Mo ₂₁	1.952	O ₇ -Mo ₂₉	1.967
O ₃ -Mo ₄	1.952	Mo ₁₁ -O ₁₃	1.971	O ₂₀ -Mo ₂₄	1.949	O ₈ -Mo ₂₄	1.969
O ₃ -Mo ₁₆	1.954	Mo ₁₁ -O ₁₄	1.975	O ₂₃ -Mo ₂₄	1.975	O ₁₇ -Mo ₂₁	1.979
O ₃ -Mo ₂₇	1.961	O ₁₂ -Mo ₃₁	1.949	Mo ₂₁ -O ₂₂	1.974	O ₁₇ -Mo ₃₁	1.952
Mo ₄ -O ₅	1.942	O ₁₄ -Mo ₂₉	1.969	Mo ₂₁ -O ₃₄	1.962	O ₁₉ -Mo ₂₁	1.944
Mo ₄ -O ₆	1.966	O ₁₅ -Mo ₁₆	1.972	Mo ₂₄ -O ₂₆	1.951	O ₁₉ -Mo ₂₄	1.945
Mo ₄ -O ₇	1.976	O ₁₅ -Mo ₂₄	1.972	O ₂₅ -Mo ₂₇	1.971	Mo ₂₉ -O ₃	41.954
O ₅ -Mo ₁₁	1.942	Mo ₁₆ -O ₁₇	1.956	O ₂₆ -Mo ₂₇	1.949	Mo ₃₁ -O ₃₂	1.973
O ₅ -Mo ₁₆	1.947	Mo ₁₆ -O ₁₈	1.967	Mo ₂₇ -O ₂₈	1.969	Mo ₃₁ -O ₃₃	1.966
O ₅ -Mo ₂₉	1.949	Mo ₁₆ -O ₁₉	1.972	Mo ₂₉ -O ₃₀	1.965	Mo ₃₁ -O ₃₄	1.972

表 3 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(a) 的原子净电荷数

STO-3G				3-21G							
1	O	-0.203 392	28	O	-0.469 659	1	O	0.019 395	28	O	-0.7303 43
2	O	-0.356 968	29	Mo	0.789 784	2	O	-0.621 359	29	Mo	1.674 216
3	O	-0.391 265	30	O	-0.064 048	3	O	-0.759 276	30	O	0.031 289
4	Mo	0.727 185	31	Mo	0.893 611	4	Mo	1.400 929	31	Mo	1.404 496
5	O	-0.514 650	32	O	0.015 914	5	O	-1.098 506	32	O	-0.156 103
6	O	-0.236 501	33	O	0.017 759	6	O	-0.091 389	33	O	-0.335 948
7	O	-0.396 268	34	O	-0.422 261	7	O	-0.828 442	34	O	-0.834 690
8	O	-0.354 729	35	N	-0.580 458	8	O	-0.394 354	35	N	-1.036 930
9	O	-0.463 100	36	N	-0.477 208	9	O	-0.726 070	36	N	-0.992 489
10	O	-0.217 886	37	N	-0.569 049	10	O	-0.290 863	37	N	-1.008 458
11	Mo	0.818 522	38	N	-0.480 212	11	Mo	1.222 916	38	N	-1.008 007
12	O	-0.384 646	39	H	0.349 264	12	O	-0.687 193	39	H	0.677 319
13	O	-0.514 479	40	H	0.337 380	13	O	-0.743 897	40	H	0.656 595
14	O	-0.336 701	41	H	0.301 808	14	O	-0.567 322	41	H	0.599 637
15	O	-0.401 856	42	H	0.303 331	15	O	-0.632 770	42	H	0.598 537
16	Mo	0.656 976	43	H	0.284 436	16	Mo	1.124 102	43	H	0.429 330
17	O	-0.410 850	44	H	0.291 958	17	O	-0.781 702	44	H	0.460 199
18	O	-0.462 207	45	H	0.181 364	18	O	-0.632 617	45	H	0.330 311
19	O	-0.512 205	46	H	0.250 787	19	O	-1.110 746	46	H	0.372 951
20	O	-0.335 052	47	H	0.253 949	20	O	-0.609 030	47	H	0.398 901
21	Mo	0.820 983	48	H	0.231 479	21	Mo	1.099 581	48	H	0.409 560
22	O	-0.290 332	49	H	0.278 786	22	O	-0.257 592	49	H	0.412 509
23	O	-0.235 319	50	H	0.292 857	23	O	-0.129 700	50	H	0.445 596
24	Mo	0.711 353	51	H	0.176 350	24	Mo	1.319 147	51	H	0.307 470
25	O	-0.221 482	52	H	0.252 748	25	O	-0.176 423	52	H	0.399 488
26	O	-0.336 613	53	H	0.262 963	26	O	-0.588 051	53	H	0.412 917
27	Mo	0.890 561	54	H	0.247 292	27	Mo	1.238 251	54	H	0.384 626

2.2 电荷分布的计算

分别计算 3 种结构四钼酸铵的原子净电荷数。(NH₄)₄Mo₈O₂₆(a) 的原子净电荷数如表 3 所示. 可见,

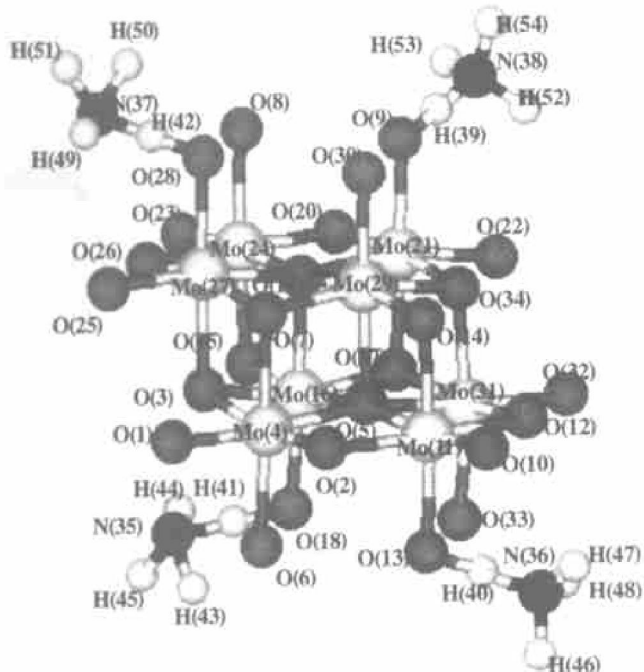


图 2 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(a) 结构模型图

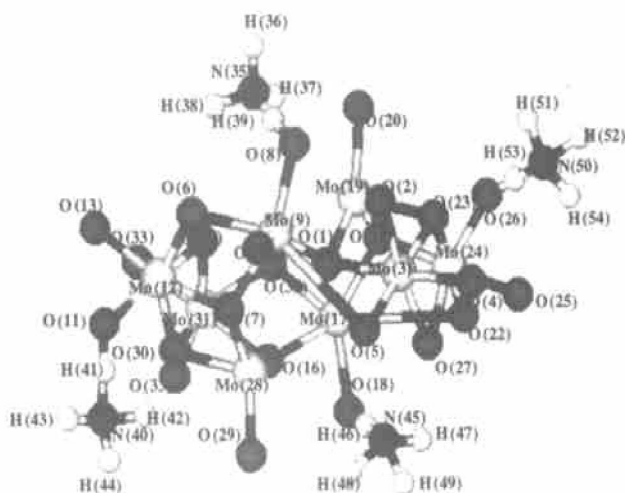


图 3 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(b) 结构模型图

(NH₄)₄Mo₈O₂₆(a) 中 8 个 Mo 所带正电荷数平均为 0.788 622 和 1.310 454 75; 通过计算 (NH₄)₄Mo₈O₂₆(b) 的原子净电荷数可知, (NH₄)₄Mo₈O₂₆(b) 中 8 个 Mo 所带正电荷数平均为 0.849 647 5 和 1.379 391 75, (NH₄)₂Mo₄O₁₃(a) 中 Mo 所带正电荷稍小于 (NH₄)₂Mo₄O₁₃(b) 中 Mo 所带正电荷, 说明

$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (a) 比 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (b) 稍稳定, 这与几何优化结论是一致的. 由 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (c) 的原子净电荷数计算结果可知, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (c) 中各原子所带正负电荷的分布较均匀, 说明其结构有一定合理性.

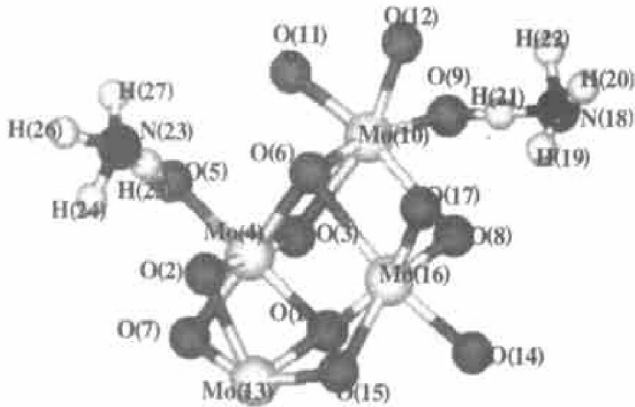


图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (c) 结构模型图

2.3 总能量的计算

3 种可能结构四钼酸铵的总能量如表 4 所示. 可见, 3 种结构的 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 的总能量关系是 $E_{(a)} < E_{(b)} < E_{(c)}$, 这一计算结果与几何优化结果相吻合^[11].

	$E/10^{-18} \text{ J}$	
	STO-3G	3-21G
$(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (a)	- 146 622. 669 2	- 147 419. 785 6
$(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ (b)	- 146 622. 450 4	- 147 419. 038 7
$2(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (c)	- 146 619. 065 1	- 147 417. 242 8

从计算结果可看出, 以 STO-3G 为函数基集计算的总能量均小于以 3-21G 为函数基集计算的总能量, 这与通常理论结果相吻合^[12].

3 结论

a. 四钼酸铵 3 个可能结构中的 MoO_6 八面体均有不同程度的扭曲, 其中以 8 个 MoO_6 八面体公用棱结构的四钼酸铵扭曲程度最小.

b. 四钼酸铵的 3 个可能结构中, 以 8 个 MoO_6 八面体公用棱的结构总能量最低, 最稳定.

参考文献:

- [1] 泽列克曼 A H, 克列茵 O E. 稀有金属金学[M]. 宋晨光, 陆雨, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 86.
- [2] Bushey G J, Eastman C I. Encyclopedia of chemical technology[M]. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1981: 670.
- [3] 岳伟, 尹周澜, 陈启元, 等. 单相五钼酸铵的制备及其化学性质[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1997, 28(2): 198.
- [4] 万长山. 稀有金属应用[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 297-331.
- [5] Elvers B, Hawkins S. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry[M]. 5th edition. Weinheim: VCH, 1985: 664.
- [6] 莫尔古诺娃 H H. 钼合金[M]. 徐克玷, 王勤, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 191.
- [7] 齐应本, 汪金发, 丁芝虎. 四钼酸铵晶型的研究[J]. 稀有金属, 1986, 10(3): 207-210.
- [8] 绪小鹏. 优质钼酸铵是钼条生产的质量保证[J]. 中国钼业, 1997, 21(2, 3): 107-108.
- [9] 荆春生, 雷治洲, 张初一, 等. β 型四钼酸铵的研究及生产[J]. 中国钼业, 1998, 22(4): 86-90.
- [10] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 48-49.
- [11] 钱逸泰. 结晶化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1988: 258-261.
- [12] Hehre W J, Radom L, Schleyer P R, et al. Ab initio molecular orbital theory[M]. New York: Wiley-Interscience, 1986.

Theoretical calculation on the structure and stability of ammonium tetramolybdate

WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, LI Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The total energy and atomic charges of ammonium tetramolybdate with three possible structures were computed with RHF/3-21G, STO-3G, and their geometrical structures were optimized using the molecular mechanics optimization method. The algorithm of optimization used in this work is steepest descent method and the termination condition is RMS (Root-mean-square) gradient of $0.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The calculation models were protracted and optimized with CS ChemOffice and HyperChem Pro 6.0 programs. All calculation work was accomplished with Gaussian 98 program. The calculated results show that the structure of ammonium tetramolybdate with eight MoO_6 is relatively stable and its contortion is the smallest.

Key words: ammonium tetramolybdate; structure; stability; quantum chemistry