

外压对氢氧化铝晶体电子结构及谱学性质的影响

吴争平, 陈启元, 尹周澜, 李 洁

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 用 CASTEP 程序计算不同外压下氢氧化铝的电子结构与谱学性质, 分析外压对体系能带结构、态密度及光学性质的影响。计算方法选用基于密度泛函理论(DFT)的广义梯度近似(GGA)方法, 用 PBE 函数进行交换相关关系修正。能带结构计算结果表明, 在较高外压下, 如 10.0 和 20.0 GPa, 体系的能带结构较低外压下变化明显; 体系各 k-point 点的能隙值随外压的增加均呈增大的趋势, 由此也可预测外压应该对体系的光学性质有一定的影响。态密度计算结果表明, 外压对最低能组态密度最高峰值影响最明显, 其降低幅度分别达到 15%和 20%, 价带所在能组态密度最高峰值随外应力增加的减弱幅度相对较小, 而外压对最高能组态密度最高峰值几乎没有影响。光学计算结果表明, 外压对氢氧化铝的光学性质有一定影响, 其反射光谱和吸收光谱有明显变化, 随外压的增大, 体系的主要反射峰位和吸收峰位对应的能量呈变大的趋势, 对应的反射系数和吸收系数均明显增大。外压对介电函数和导电系数的影响计算结果与对吸收光谱的影响是一致的。

关键词: 氢氧化铝; 电子结构; 谱学性质; 外压

中图分类号: O 645

文献标识码: A

Electronic structure and optical properties of gibbsite crystal under different external stress

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

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

Abstract: Electronic structure and optical properties of gibbsite under different external stresses were calculated using CASTEP program. The effects of external stress on bond structure, DOS and optical properties were analyzed. The calculation results indicate that the bond structure under higher external stress, such as 10.0 and 20.0 GPa, is more different than that under lower external stress, and the energy gap of every k-point of systems is increased with augment of external stress, that is to say, the external stress may have some effect on optical properties. The effect of external stress on DOS of the lowest energy group is very distinct, and the reduction is 15% and 20% respectively. The reduction of the energy group in which valence band locates, is less than the lowest energy group relatively, and there is hardly any effect of external stress on the highest energy group. The calculation results of optical properties indicate that with the increase of external stress, the energies of the main reflectivity and absorption peaks are increased, and the corresponding reflectivity and absorption coefficient are increased distinctly. The effect of external stress on dielectric function and conductivity is consistent with the effect on absorption spectrum.

Key words: gibbsite; electronic structure; spectrum property; external stress

近年来, 铝工业的快速发展为氧化铝提供了广阔的市场。铝酸钠溶液晶种分解是生产氧化铝的关键工序, 其分解产物氢氧化铝的质量直接影响氧化铝产品

的粒度和强度。国内外对从过饱和铝酸钠溶液中析出氢氧化铝的过程进行了大量研究, 但对有关晶体强度研究的报道并不多, 并且这些研究偏重于工艺条件对

强度的影响, 未能从本质上寻找影响氧化铝强度的主要因素, 很难为砂状氧化铝生产提供理论指导^[1-4]。

本文作者通过对铝酸钠溶液分解机理的研究发现, 六配位铝酸根是过饱和铝酸钠溶液析出氢氧化铝的生长基元, 氢氧化铝晶体的成核、附聚和长大是生长基元叠合的直接结果, 要获得高强度的氧化铝, 必须控制氢氧化铝的叠合方式。通过对氢氧化铝和相应氧化铝结构的前期研究发现, 两者晶体结构相似, 不同之处在于氧化铝晶体表面出现少量裂纹。研究^[5-12]表明, 只要采用合适的煅烧工艺, 氧化铝强度主要与铝酸钠溶液分解过程中氢氧化铝晶体的强度有关。

关于氢氧化铝晶体生长微观机制及外场影响方面的理论研究, 国内外尚未见有相关报道, 仅本课题组进行了部分具有一定原创性的理论研究工作^[13-18]。

要寻找铝酸钠溶液分解过程中影响氢氧化铝强度的因素, 停留在工艺水平的研究很难揭示本质规律, 只有在分子水平、进而在介观尺度上对氢氧化铝性质进行精确描述, 才有可能通过控制氢氧化铝晶体的叠合方式, 实现高强度氢氧化铝和氧化铝的生产。因此, 本文作者拟对外压对铝酸钠溶液晶种分解产物直接相关的氢氧化铝的影响进行研究。研究基于 DFT 原理, 用 CASTEP 程序进行理论计算, 以期获得不同外压下氢氧化铝晶体的电子结构及光学性质, 获得外压对体系能带结构、态密度及谱学性质的影响规律。

1 计算方法与模型

1.1 计算方法和原理

计算方法基于密度泛函理论(density functional theory, DFT), 用 CASTEP 程序模块, 采用广义梯度近似(general gradient approximation, GGA)方法, 用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof functional)函数进行交换相关关系修正, 在不同外压力下, 对氢氧化铝晶体的结构进行优化^[6-18]。计算采用超软赝势(ultrasoft pseudopotentials, USP)处理电子-离子相互作用, 自洽精度结构优化时电子最小化方案为 Pulay 密度混合方案, 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选择 k 空间网格点, 布里渊区 k 矢取的是 $3 \times 5 \times 3$, 即 45 个 k-point 点。波函数通过 BFGS 方法进行优化, 优化收敛精度为总能 1.0×10^{-5} eV/原子, 平面波截止能量 E_{cut} 取为 340.00 eV。计算工作中南大学 C2 工作站完成。

电子结构计算中, 能带结构和 DOS(态密度)是非

常有用的数学概念。DOS 允许采用考虑电子能的积分而无需整个布里渊区的积分。另外, DOS 可以快速直观地分析电子结构, 很多性质如价带宽度、绝缘体的能隙、主要特征峰的数目和强度等对于定性地解释实验光谱数据是很有帮助的。DOS 分析也有助于理解某些因素(如外应力等)引起电子结构的变化。

CASTEP 可计算固体与电子跃迁相关的光学性质。

通常, 一束电磁波在真空和某些其它物质中传播的差别可用一个复杂的折射指标 N 来描述:

$$N = n + ik \quad (1)$$

式中 n 为实部, k 为虚部。在真空中 N 为实数, 且为整数。

虚部与吸收系数 η 有关:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad (2)$$

式中 ω 为角速度, 即光波的圆频率。

用经法线入射在一个平面上的简单方式, 通过在表面电场和磁场的匹配可获得反射系数:

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

然而, 在光学性质计算的执行中, 通常要计算出介电常数, 通过它来表明其它的, 如与谱项有关的性质。复合介电常数 $\epsilon(\omega)$ 可由下式给出:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2 \quad (4)$$

由此, 反射指标和介电常数的实部和虚部的关系则为

$$\epsilon_1 = n^2 + k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (5)$$

本文根据上述原理计算了不同外压下氢氧化铝的光学性质。

1.2 计算模型

本文选取氢氧化铝为研究对象。氢氧化铝属 $P2_1/N$ 点群, 设初始晶格参数为: $a=8.684 \text{ \AA}$, $b=5.078 \text{ \AA}$, $c=9.736 \text{ \AA}$, $\beta=94.540^\circ$, 计算模型如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 能带及态密度分析

在外压分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6,

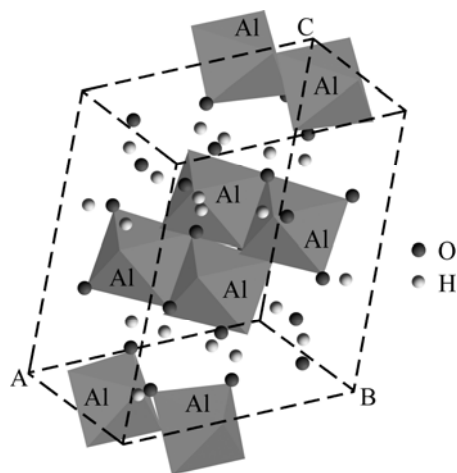


图 1 氢氧化铝的计算模型

Fig.1 Calculation model of gibbsite

0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 10.0 和 20.0 GPa 的条件下, 对氢氧化铝计算模型进行几何优化, 计算了各体系的电子结构.图 2 所示为不同外压下体系的能带及态密度图,

不同外压下体系费米能级的计算结果如图 3 所示.同时, 分别计算了外压为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 10.0 和 20.0 GPa 下 21 个 k-point 点的能隙值, 表 1 列出 0, 10.0 和 20.0 GPa 外应力下各 k-point 点的能隙值.图 4 所示为 0~1 GPa 下各 k-point 点的能隙与外压的精细变化曲线.

根据图 2, 分别计算了不同外压下三水铝石 108 条能带 21 个 k-point 点的电子能量, 其中 96 条为满带, 12 条为空带.由能带结构图可见, 氢氧化铝计算模型均分成 3 个能量区间, 满带分别位于-17~-15 eV 和 -5~-2 eV 之间, -17~-15 eV 能区有 24 条能带, -5~-2 eV 能区有 72 条能带, 其余能带为空带, 位于 7 ~ 12 eV 之间.由 DOS 图可见, 不同外应力下的研究体系均为典型的 sp 带, 且态密度也分为 3 组, 最低能区组以 s 成分为主, H 原子 1s 轨道及 O 原子的 2s 轨道贡献最大, -5~-2 eV 能区组以 p 成分为主, 由 O 原子的 2p 及 Al 原子的 3p 轨道组成, 少量的 s 成分来

表 1 外压分别为 0, 10 和 20 GPa 时体系第一布里渊区 21 个 k-point 点的能隙值(eV)

k-point for BZ sampling				External stress/GPa		
k-point number	Fractional coordinates			0	10	20
1	(0.000000	0.000000	0.500000)	6.033 777	6.304 362	6.905 405
2	(0.000000	0.000000	0.250000)	5.537 695	5.765 576	6.177 998
3	(0.000000	0.000000	0.000000)	5.332 594	5.533 404	5.868 054
4	(0.000000	0.125000	0.000000)	5.493 546	5.710 062	6.067 782
5	(0.000000	0.250000	0.000000)	5.904 356	6.146 478	6.581 346
6	(0.000000	0.375000	0.000000)	6.454 299	6.660 126	7.200 649
7	(0.000000	0.500000	0.000000)	6.986 049	7.084 861	7.682 303
8	(-0.250000	0.500000	0.000000)	7.053 465	7.136 019	7.711 371
9	(-0.500000	0.500000	0.000000)	7.133 826	7.193 923	7.798 419
10	(-0.500000	0.375000	0.000000)	6.900 743	7.046 553	7.847 479
11	(-0.500000	0.250000	0.000000)	6.527 759	6.761 431	7.711 110
12	(-0.500000	0.125000	0.000000)	6.243 393	6.528 017	7.424 453
13	(-0.500000	0.000000	0.000000)	6.143 515	6.451 438	7.152 372
14	(-0.500000	0.375000	0.250000)	6.208 798	6.384 559	7.038 727
15	(-0.500000	0.000000	0.500000)	6.368 123	6.476 889	6.787 703
16	(-0.500000	0.125000	0.500000)	6.454 318	6.525 104	6.755 609
17	(-0.500000	0.250000	0.500000)	6.700 198	6.769 263	6.890 389
18	(-0.500000	0.375000	0.500000)	7.012 849	7.043 210	7.239 069
19	(-0.500000	0.500000	0.500000)	7.226 611	7.241 728	7.637 378
20	(-0.250000	0.500000	0.500000)	7.203 998	7.233 669	7.907 650
21	(-0.000000	0.500000	0.500000)	7.184 529	7.227 334	7.919 806

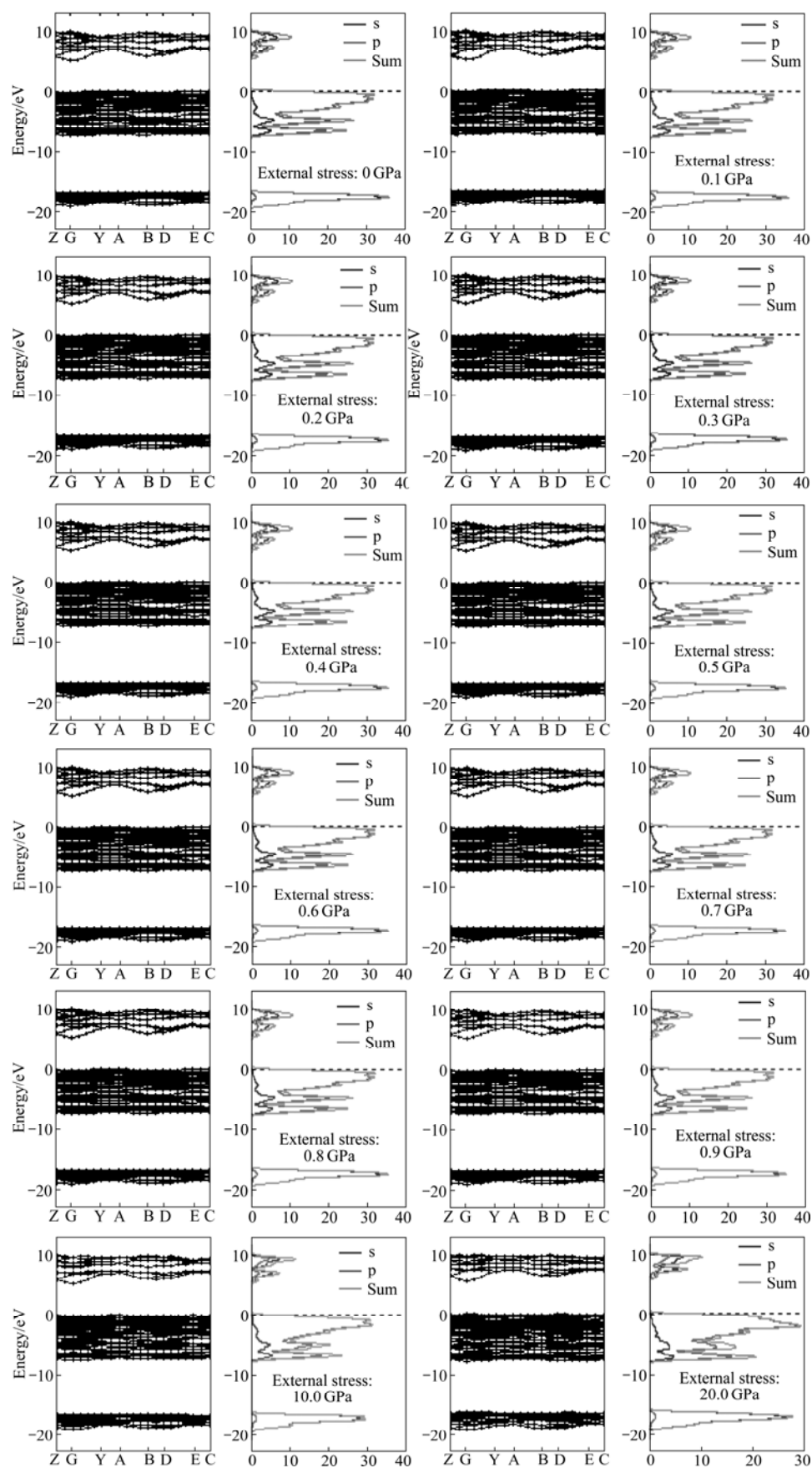


图 2 不同外压下体系的能带结构和态密度图

Fig.2 Band structure and density of state of system under different external stresses

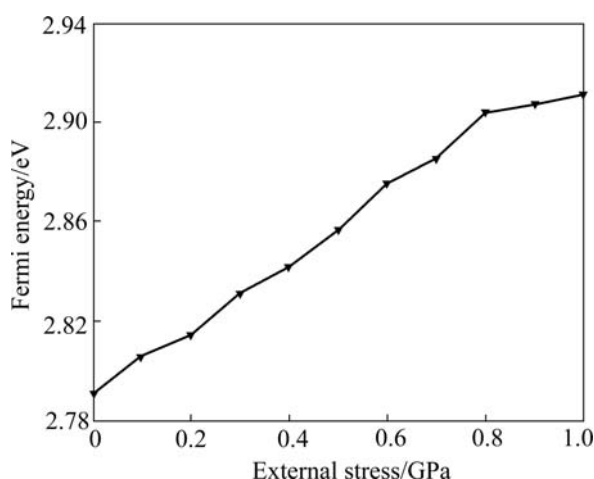


图3 不同外压下的费米能级

Fig.3 Fermi energy of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystal under different external stresses

自 Al 原子的 3s 轨道, 7~12 eV 空带能区组 s, p 成分均有一定贡献。同时, 由图 2 中 DOS 图可见, 外压对体系的态密度有影响, 在较低外压, 如 0~1.0 GPa 下, 外压对 DOS 图的影响不明显, 但在高外压下, 如 10.0 和 20.0 GPa 下外压的影响显著, 外压为 0~1.0 GPa 时, 由低到高 3 个能组的态密度最高峰值分别约为 35, 32, 11 electrons/eV, 而在外压 10.0 和 20.0 GPa 下 3 个能组分别有不同程度的减弱, 10.0 GPa 下态密度最高峰值分别约为 30, 31, 11 electrons/eV, 20.0 GPa 下态密度最高峰值分别约为 28, 30, 11 electron/eV。由此可见, 外压对最低能组态密度最高峰值影响最明显, 其降低幅度分别达到 15% 和 20%, 价带所在能组态密度最高峰值随外应力增加的减弱幅度相对较小, 而外压对最高能组态密度最高峰值几乎没有影响。

同时, 由图 2 中能带结构图可见, 在较高外压下, 如 10.0 和 20.0 GPa 下, 体系的能带结构较低外压下变化明显; 而较低外压下, 如 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 和 1.0 GPa 时, 体系的能带结构变化不明显。但由图 4 可见, 在 0~0.8 GPa 的外压下, 各 k-point 点的能隙值随外压的增加呈增大的趋势。与此增大趋势不一致的状况出现在外压为 0.8 至 1.0 GPa 时, 0.8 GPa 外压下第 3, 6, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20 和 21 个 k-point 点的能隙值反而大于 0.9, 1.0 GPa 外压下对应的各 k-point 点的能隙值, 其余 k-point 点的能隙值在 0.8, 0.9 和 1.0 GPa 下则较为接近。由表 1 所给出 0.0, 10.0 和 20.0 GPa 外压下体系

各 k-point 点的能隙值可知, 随外压的增加, 能隙值均增大。因此整体上, 体系的带隙随外压的增加而增大。一般认为, 光学性质涉及从占据态到未占据态的动量矩阵, 能隙大小对体系的光学性质有很大影响, 由此也可预测外压应该对体系的光学性质有一定的影响。同时, 由图 3 可见, 随外压的增加, 体系的费米能级升高。费米能级是指电子填到最高能量的地方, 即随外压的增加, 体系价带顶部的能级升高, 价带顶部能级的升高是有可能使体系的稳定性下降的。

上述计算结果表明, 外压对氢氧化铝的电子结构有一定程度的影响, 其能带结构和态密度图均有变化; 随外压的增大, 体系的能隙值呈变大的趋势, 且价带顶部的能级也会升高, 外压增大有可能使氢氧化铝的反应活性有所降低, 但整体的热力学稳定性却不一定增加。总之, 外压对氢氧化铝的电子结构有一定影响。

2.2 不同外压下体系的光学性质

图 5 所示为外压为 0, 10 和 20 GPa 时研究体系的光学性质的计算结果, 分别为反射光谱、吸收光谱、介电函数及导电系数。

图 5(a)所示为计算的反射光谱。由图 5(a)可知, 在 0 GPa 外压下, 3 个主要反射峰位对应的光子能量分别为 10.5 eV, 14.1 eV 和 15.8 eV, 反射系数分别为 0.076, 0.033 和 0.032; 在 10 GPa 外压下, 3 个主要反射峰位对应的光子能量分别为 11.3 eV, 14.3 eV 和 16.2 eV, 反射系数分别为 0.085, 0.045 和 0.041; 在 20.0 GPa 外压下, 只有 2 个反射峰位较明显, 其对应的光子能量分别为 12.1 eV 和 17.1 eV, 反射系数分别为 0.105 和 0.052。计算结果表明, 随外压的增大, 反射峰位对应的光子能量呈变大趋势, 且在 20.0 GPa 外压下, 能量约为 14 eV 左右的反射峰消失; 同时, 外压的增大使反射系数均明显增大, 10 GPa 较 0 GPa 下 3 个主要反射峰位吸收系数的增幅分别为 11.8%, 36.4% 和 28.1%, 20 GPa 较 0 GPa 下对应 2 个主要反射峰位吸收系数的增幅分别为 38.2% 和 62.5%。

图 5(b)所示为计算的吸收光谱。吸收光谱可根据反射光谱, 用克拉默斯-克勒尼希关系获得。由图 5(b)可知, 在 0 GPa 外压下, 3 个主要吸收峰位对应的能量分别为 10.5 eV, 13.7 eV 和 26.7 eV, 吸收系数分别为 $96\ 935.9$, $60\ 724.1$ 和 $4\ 178.3\ \text{cm}^{-1}$; 在 10.0 GPa 外应力下, 3 个主要吸收峰位对应的能量分别为 11.2 eV, 14.1 eV 和 27.1 eV, 吸收系数分别为 $110\ 714.3$,

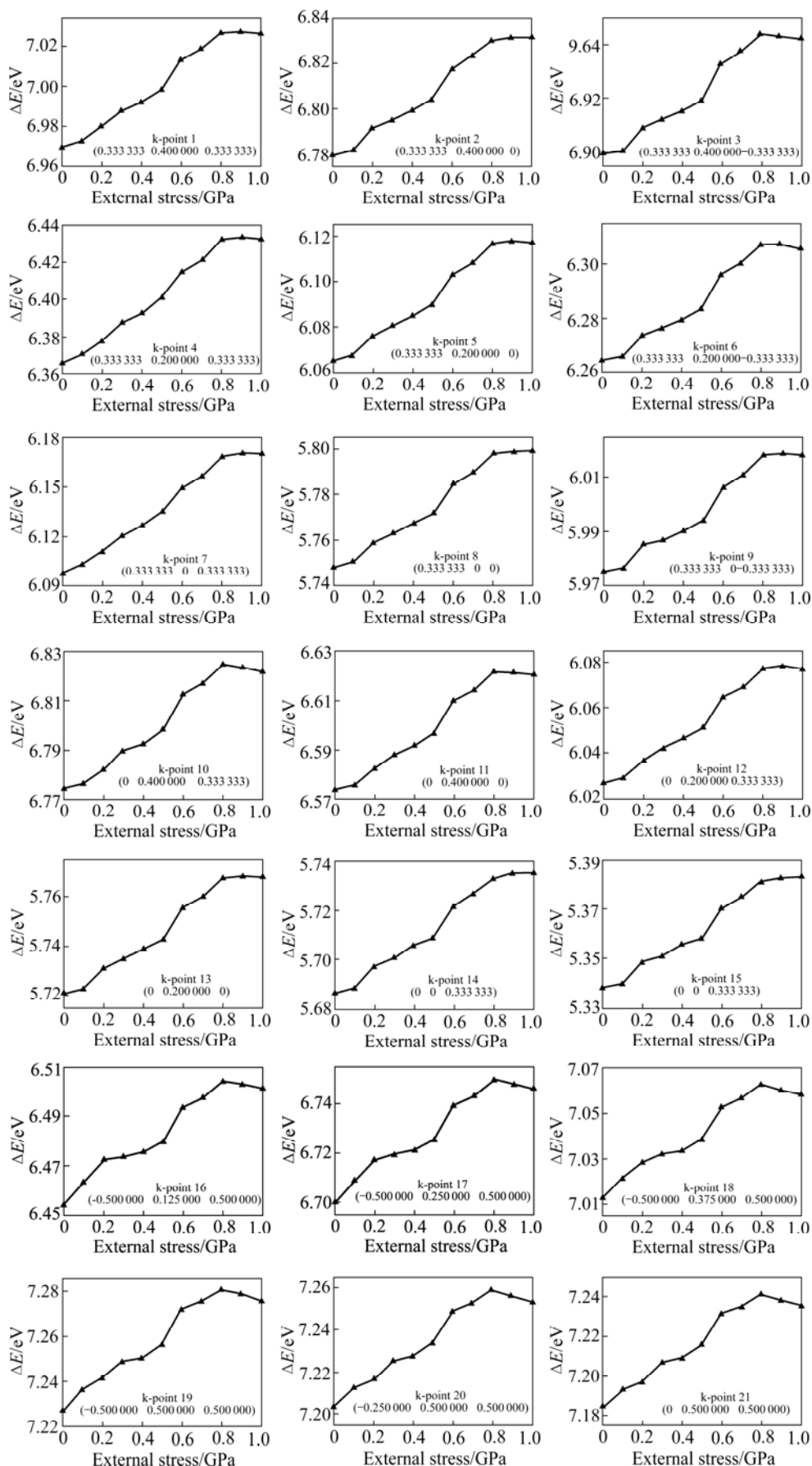


图 4 不同外压(0~1.0 GPa)下体系第一布里渊区中 21 个 k-point 点能隙的计算结果

Fig.4 Calculation results of energy gap of systems under different external stresses (0~1.0 GPa)

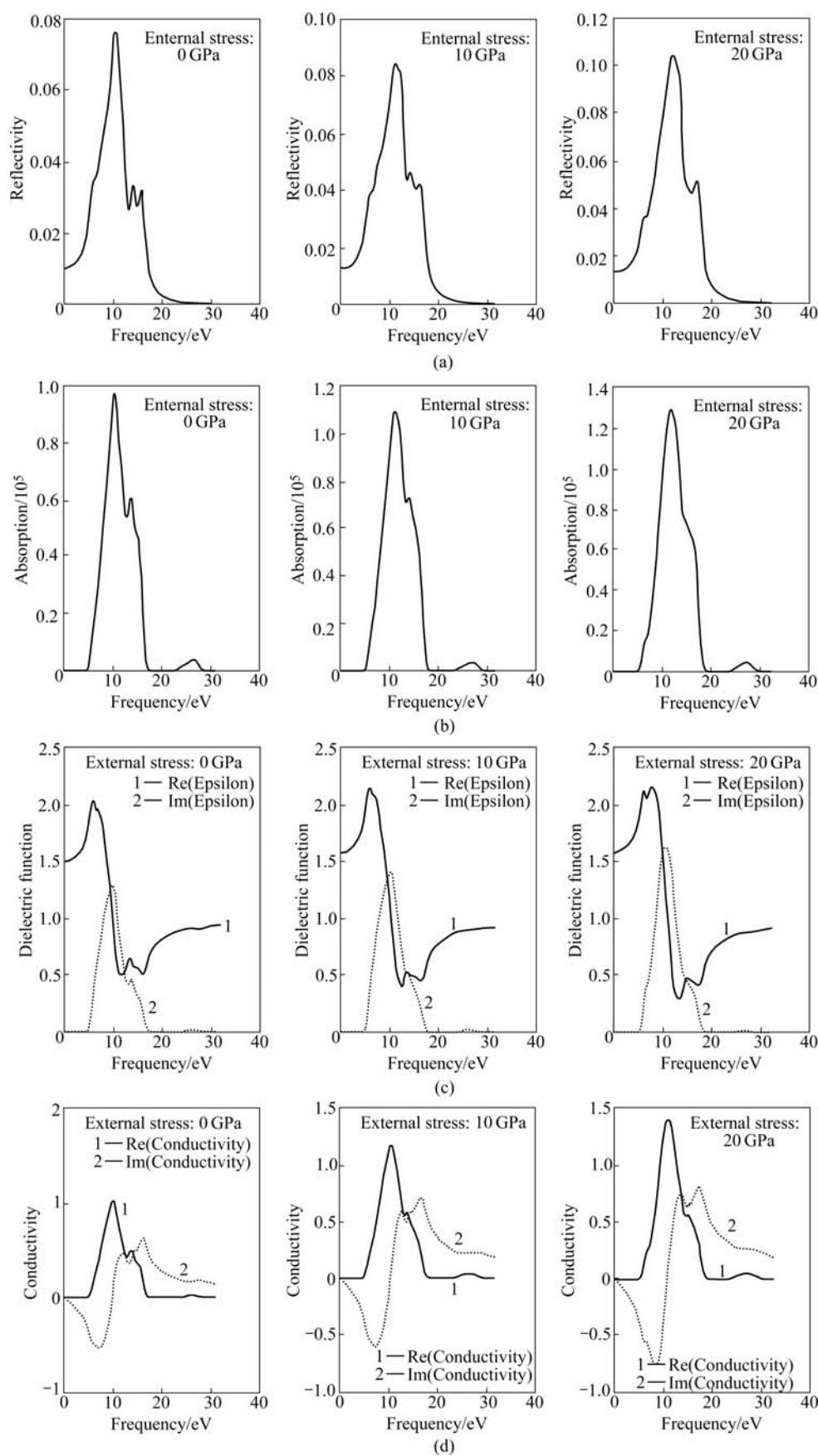


图 5 外应力为 0, 10.0 和 20.0 GPa 下体系光学性质的计算结果

Fig.5 Calculation results of optical properties of system under different external stresses

73 571.0 和 4 285.7 cm^{-1} ; 在 20.0 GPa 外压下, 只有 2 个吸收峰位较明显, 其对应的能量分别为 11.9 eV 和 27.4 eV, 吸收系数分别为 130 000 和 4 166.7 cm^{-1} 。由图 5(b)可看出, 能量约为 27 eV 处的吸收峰的吸收系数相对很小, 且带宽较大。整体上, 吸收光谱与反射光谱的计算结果是一致的, 即随外压的增大, 吸收峰位对应的能量呈变大趋势, 且在 20.0 GPa 外压下, 能量约为 14 eV 左右的吸收峰消失; 外压的增大使吸收系数均明显增大, 10 GPa 较 0 GPa 下 2 个主要吸收峰位吸收系数的增幅分别为 14.2%和 21.2%, 20 GPa 较 0 GPa 下吸收峰位能量约为 12 eV 处的吸收系数的增幅为 34.1%。

图 5(c)和 5(d)所示分别为计算的介电函数和导电系数的实部和虚部。由图 5(c)可见, 介电函数虚部谱峰的吸收峰所对应的跃迁机制与图 5(b)所示吸收光谱是一致的。同样, 由图 5(d)可见, 导电系数的实部谱峰也与吸收光谱是一致的。计算结果显示, 随外压的增大, 介电函数虚部的 Epsilon 值增大, 导电系数实部也呈相应变化趋势。

计算结果表明, 外应力对氢氧化铝的光学结构有一定影响, 其反射光谱和吸收光谱有明显变化。随外应力的增大, 体系的主要反射峰位和吸收峰位对应的能量呈变大的趋势, 对应的反射系数和吸收系数均明显增大, 外压对介电函数和导电系数计算结果的影响与吸收光谱是一致的。同时印证了本文根据能隙值计算结果获得的外应力对体系光学性质将产生影响的推测。

3 结论

1) 用 CASTEP 程序对不同外压下氢氧化铝的结构进行了几何优化, 计算了不同外压条件下体系的电子结构与光学性质, 得到体系在不同外压下的能带结构图、态密度图、反射和吸收光谱图等。结果表明, 外压对体系的电子结构和光学性质均有影响。

2) 能带结构计算结果表明, 在较高外压下, 如 10.0 和 20.0 GPa, 体系的能带结构较低外压下变化明显; 体系各 k-point 点的能隙值随外压的增加均呈增大的趋势, 由此也可预测外压应该对体系的光学性质有一定的影响。态密度计算结果表明, 外压对最低能组态密度最高峰值影响最明显, 其降低幅度分别达到 15%和 20%, 价带所在能组态密度最高峰值随外压增

加的减弱幅度相对较小, 而外压对最高能组态密度最高峰值几乎没有影响。

3) 外压对氢氧化铝的光学结构有一定影响, 其反射光谱和吸收光谱有明显变化。随外压的增大, 体系的主要反射峰位和吸收峰位对应的能量呈变大的趋势, 对应的反射系数和吸收系数均明显增大, 外压对介电函数和导电系数计算结果的影响与对吸收光谱的影响是一致的。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
YANG Zhong-yu. Alumina production technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.
- [2] STAHLIN W. Alumina morphology and particle strength [J]. Light Metals, 1985: 423-432.
- [3] PONS M N. Particle morphology: from visualization to measurement [J]. Powder Technology, 1999, 103: 44-57.
- [4] SANG J V. Factors affecting the attrition strength of alumina products [J]. Light Metals, 1987: 121-127.
- [5] FRANCES C. Particle morphology of ground gibbsite in different grinding environments [J]. Mineral Processing, 2001, 6: 41-56.
- [6] BELAROU K. Morphological characterization of gibbsite and alumina [J]. Powder Technology, 2002, 127: 246-256.
- [7] STEPHANE B. Mechanism and quantification of particle fragility by a new attrition index [J]. Attrition of Hydrargillite, 1993, 75: 49-57.
- [8] BARONI T C. Correlation between charge contrast imaging and the distribution of some trace level impurities in gibbsite [J]. Microscopy and Microanalysis, 2000, 6: 49-58.
- [9] ROBERTS K J. Predicting particle morphology on the basis of the root molecular and crystal structure [J]. Solid State and Materials Science, 1996, 1: 506-513.
- [10] SWEEGERS C. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 233: 567-582.
- [11] 钱逸泰. 结晶化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1988.
QIAN Yi-tai. Crystal chemistry [M]. Hefei: Chinese Science and Technique University Press, 1988.
- [12] 李 洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理研究[D].长沙: 中南大学, 2002.
LI Jie. Study on the structure characteristics and decomposition

- mechanism of supersaturated sodium aluminate solution [D]. Changsha: Central South University, 2001: 12.
- [13] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effects of the combination modes of the favorable growth unit of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals precipitating on Van der Waals and chemical bond force [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(4): 913–921.
- [14] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the structure and bonding orientation of the favorable growth unit $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$ of gibbsite [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 671–679.
- [15] CHEN Qi-yuan, WU Zheng-ping, YIN Zhou-lan. Bond population analysis on combination of favorable growth unit of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(1): 191–197.
- [16] WU Zheng-ping, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. DFT and AB INITIO calculation on thermochemistry of $\text{Al}_6(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x=0\sim6$), $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ and $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [J]. Light Metals, 2005, 3: 229–234.
- [17] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Application of fractal theory in studying strength of sandy alumina [J]. Light Metals, 2005, 1(1): 1280–1285.
- [18] TAN Jun, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Microstructure analysis of aluminum hydroxide and alumina [J]. Light Metals, 2005, 1(1): 111–115.

(编辑 袁赛前)