

文章编号: 1004-0609(2004)04-0670-06

一水硬铝石(α -AlOOH) 及其(010) 表面的密度泛函研究^①

冯其明¹, 陈远道^{1, 2}, 卢毅屏¹, 陈 云¹, 欧乐明¹, 张国范¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;

2. 湖南文理学院 化学化工系, 常德 415000)

摘 要: 采用基于密度泛函-赝势的量子化学方法研究了一水硬铝石(α -AlOOH) 晶体及其(010) 表面的原子和电子结构。研究表明: GGA-PBE 几何优化得到的晶体结构参数与实验测定数据相符; 通过体相原子间重叠布局分析确定了 α -AlOOH(010) 表面最容易解理的位置; 通过一系列测试计算选择原子层数为 4, 真空层厚度为 7.5 Å 的 slab 模型模拟 α -AlOOH(010) 表面, 结果表明表面原子发生弛豫, 且弛豫表面的表面能为 0.491 J/m²; 根据表面态密度分析、表面原子排布情况和前线轨道理论推测, 阴离子捕收剂很难与一水硬铝石(010) 的表面 Al 原子间发生化学作用, 却容易与水硬铝石(010) 的表面 H 原子相互作用。

关键词: 密度泛函理论; 一水硬铝石(α -AlOOH); 体相; (010) 表面

中图分类号: O 641

文献标识码: A

Density functional theory study of diaspore (α -AlOOH) bulk and (010) surface

FENG Qiming¹, CHEN Yuandao^{1, 2}, LU Yiping¹,

CHEN Yun¹, OU Leming¹, ZHANG Guofan¹

(1. School of Resource Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering,

Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China)

Abstract: Geometry and electron structure of diaspore(α -AlOOH) bulk and (010) surface were studied by DFT-pseudopotential Method. The calculated bulk structural parameters of GGA-PBE methods are found to be in good agreement with experimental value. The possible cleavage position is determined according to overlap population. α -AlOOH (010) surface is simulated with a four layers thickness and 7.5 Å vacuum width slab model through test calculating. Relaxation are found on α -AlOOH (010) surface, the relaxed surface energy is calculated to be 0.491 J/m². According to the surface atom configuration, density of state analysis and frontier orbital theory, it is assumed that anion collectors such as sodium oleate would react with surface hydrogen atoms through H-bond of α -AlOOH(010) surface rather than chemically react with aluminum atoms of α -AlOOH(010) surface.

Key words: density functional theory; diaspore(α -AlOOH); bulk; (010) surface

铝土矿是生产氧化铝的主要原料。我国铝土矿资源丰富, 绝大多数属一水硬铝石-高岭石沉积型

铝土矿, 其特点是高铝、高硅、低铁, 铝硅比低(60% 的矿石 $m(\text{Al})/m(\text{Si})$ 为 4~6)。要经过预先

① 基金项目: 国家重大基础研究发展规划资助项目(G199064901)

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2003-11-27

作者简介: 冯其明(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

通讯作者: 陈远道, 博士研究生; 电话: 13687377631; E-mail cyd1118@163.com

脱除部分 SiO_2 提高 $m(\text{Al})/m(\text{Si})$ 才能满足拜耳法生产氧化铝工艺对矿石原料铝硅比的要求^[1]。泡沫浮选是铝土矿脱硅的有效方法之一^[2]。

泡沫浮选的基本原理是根据矿石中各种矿物表面疏水性的差异, 从矿浆中借助气泡的浮力分选矿物。捕收剂能够选择性地吸附在上浮矿物表面, 从而增大有价矿物和脉石矿物表面的疏水性差异, 提高分选效率^[3]。量子化学理论的计算可以从原子水平上认识矿物的晶体结构、表面性质及其与捕收剂的作用机理, 获得一些实验中难以得到的微观信息, 从而能更快、更好地筛选和设计高效浮选捕收剂, 并能节省大量人力物力。

一水硬铝石(α -AlOOH) 属斜方晶系, 空间点群为 D_{2h}^{16} -Pbnm, 单胞中含 16 个原子(4 个 Al、8 个 O、4 个 H)。氧原子做稍微变形的六方最紧密堆积, 铝原子分布于八面体空隙中^[4]。Hill^[5] 用半经验的扩展休克尔分子轨道(EHMO) 计算了晶体中的原子净电荷(net atomic charges)。Winkler 等采用密度泛函理论(DFT) 计算了 α -AlOOH 的电子结构和总能量^[6], 以及不同外界压力条件下晶体结构的变化情况^[7]。 α -AlOOH 晶体(010) 表面的原子几何及电子结构的理论计算还未见文献报道。本文作者采用 DFT 方法研究了 α -AlOOH 晶体的原子及电子结构, 确定了(010) 表面最容易解理的位置, 研究了 α -AlOOH(010) 表面的原子几何位置的弛豫情况, 并对比分析了 α -AlOOH 体相和(010) 表面的电荷分布、原子间的重叠布局和前线轨道的电子态密度, 为进一步研究 α -AlOOH(010) 表面的吸附和表面反应奠定了一些基础。

1 计算方法

许多氧化物晶体表面的研究(如 MgO 、 Al_2O_3 、

SnO_2 、 TiO_2 等) 表明^[8], 基于密度泛函-赝势(DFT-pseudopotential) 的量子化学方法能很好地模拟氧化物晶体及其表面的电子结构, 广义梯度近似(GGA) 计算结果比局域密度近似(LDA) 更符合实验测定结果^[9]。因此本文计算采用 DFT-GGA 方法。

α -AlOOH 及其表面的几何结构优化和电子结构计算用 Cerius2 图形工作站的 CASTEP^[10] 程序完成。交换-相关势采用 Perdew 等提出的广义梯度近似^[11] (GGA-PBE), 有效离子势用 Ultrasoft 赝势^[12], 布里渊区 k -point 取样栅格采用 Monkhorst-Pack^[13] 提出的方法。首先用实验结构参数^[14] 建立 α -AlOOH 晶体的结构模型, 通过一系列测试计算选择适当的平面波截断能量(E_{cut}) 和布里渊区 k -point 取样栅格, 然后进行晶格参数和原子几何位置的充分优化和电子结构计算, 根据优化的晶体结构建立 α -AlOOH(010) 表面合适的 slab 模型并进行几何结构优化和电子结构计算。

2 结果与讨论

2.1 α -AlOOH 体相几何及电子结构

用不同平面波截断能量(E_{cut}) 和布里渊区 k -point 取样栅格进行 α -AlOOH 体相总能量(E_{total}) 计算, 结果见表 1。一般来说, E_{cut} 和 k -point 取得越大, 计算结果就越准确, 但同时计算量也会更大, 计算时间越长。综合考虑结果的准确性和计算量, E_{cut} 选取 600 eV (该条件下计算出的体相总能量和 800 eV 相比, 误差仅为 0.003 5%), k -point 取样栅格选为 $4 \times 2 \times 6$, 其计算结果和取样栅格为 $5 \times 2 \times 7$ 几乎一样。用前面确定的计算参数进行体相晶体结构的完全优化, 优化后的晶格参数和原子分数坐标和实验测定的数据^[14] 基本一致(见表 2)。

表 1 α -AlOOH 体相总能量与平面波截断能量及 k -point 取样密度的关系

Table 1 Total energy as a function of plane-wave cutoff energy of bulk α -AlOOH and density of k -point sampling

k point sampling grid	Total energy of bulk α -AlOOH/eV				
	$E_{\text{cut}}=400\text{ eV}$	$E_{\text{cut}}=500\text{ eV}$	$E_{\text{cut}}=600\text{ eV}$	$E_{\text{cut}}=700\text{ eV}$	$E_{\text{cut}}=800\text{ eV}$
$3 \times 2 \times 5$	—	—	- 3 820.026	—	—
$4 \times 2 \times 6$	- 3 819.577	- 3 819.738	- 3 820.028	- 3 820.143	- 3 820.164
$5 \times 2 \times 7$	—	—	- 3 820.028	—	—

表 2 α -AlOOH 晶格常数及原子分数

坐标的理论计算和实验值比较

Table 2 Comparison of theoretical calculating (Calc.) with experimental(Exp.) values for lattice parameters and fractional coordinate of diaspore*

Lattice parameters	Fractional coordinate	Calc. ^a	Exp. ^b	Deviation
$a(\text{Å})$		4.367 1	4.399 5	- 0.032 4
$b(\text{Å})$		9.334 2	9.427 0	- 0.092 8
$c(\text{Å})$		2.807 8	2.844 2	- 0.036 4
Al	x	0.045 0	0.045 1	- 0.000 1
	y	0.855 9	0.855 4	0.000 5
	z	0.250 0	0.250 0	0.000 0
O(1)	x	0.711 8	0.712 0	- 0.000 2
	y	0.198 8	0.198 9	- 0.000 1
	z	0.250 0	0.250 0	0.000 0
O(2)	x	0.196 4	0.197 0	- 0.000 6
	y	0.054 4	0.053 2	0.001 2
	z	0.250 0	0.250 0	0.000 0
H	x	0.414 3	0.409 5	0.004 8
	y	0.090 6	0.087 6	0.003 0
	z	0.250 0	0.250 0	0.000 0

* : a—Experimental; b—Reference[14]; Deviation= Calc.^a - Exp.^b.

由此可见, 计算方法是可靠的。

α -AlOOH 晶体中有两种构型的氧原子, 一种与 3 个铝原子相连, 记为 O(1); 另一种除了与 3 个铝原子配位外, 还和一个氢原子相连, 记为 O(2)。铝原子为六配位, 分别与 3 个 O(1) 和 3 个 O(2) 相连。Miniken 布局分析得到的原子净电荷(见表 3), 除 O(2) 原子外, 其他原子和 Hill 通过 X-射线衍射分析得到“实验结果”基本一致。Hill^[5] 的实验结果表明四配位的 O(2) 原子的电荷几乎只有三配位的 O(1) 原子的一半, 而本文密度泛函理论计算结果表明两原子的电荷相差不大, 且和 Hill 本人的 EHMO^[5] 计算结果相似。Winkler^[7] 等也曾对该实验结果提出质疑, 认为可能是实验方法的局限性造成的。

从表 3 可以看出 α -AlOOH 晶体中铝、氧原子的原子净电荷的绝对值远小于它们的形式电荷(+3 和-2), 铝、氧原子并未完全离子化, 二原子间的成键具有一定的共价键性质, 原子键重叠布局(见表 4)也能说明这一点。 α -AlOOH 晶体中原子的 z

坐标均为 0.25 或 0.75, z 坐标不同的邻近铝氧原子间的重叠布局都较大(0.5 以上), 表明它们之间成键较强, 而 z 坐标相同的邻近铝氧原子间的重叠布局相对较小, 尤其 Al-O(2') 重叠布局为 0.21, 成键最弱, 而且其成键方向几乎垂直于(010)平面, 因此, α -AlOOH 晶体沿(010)方向解理时, z 坐标相同的邻近 Al-O(2') 原子间的成键最易断裂, 并且此时没有其他键断裂, 晶体断键数最少。所以, 一水硬铝石(α -AlOOH)沿(010)方向完全解理, (010)面是其最主要的解理面^[4]。

表 3 α -AlOOH 体相和(010)表面的原子净电荷**Table 3** Net atomic charges in diaspore bulk and (010) surface*

Atom	Bulk		(010) Surface	
	Exp. ^a	EHMO ^a	GGA	GGA
Al	+ 1.47	+ 2.09	+ 1.72	+ 1.80
O(1)	- 1.08	- 1.45	- 1.11	- 1.16
O(2)	- 0.59	- 1.13	- 0.99	- 1.07
H	+ 0.20	+ 0.39	+ 0.38	+ 0.45

* : a—From reference[5]

表 4 α -AlOOH 体相和(010)表面的键长和重叠布局**Table 4** Bond length and overlap population in diaspore bulk and (010) surface*

Bonds	Bulk		(010) Surface	
	Len. ^a	Pop. ^b	Len. ^a	Pop. ^b
Al-O(1)	1.833	0.76	1.833	0.77
Al-O(1')	1.846	0.33	1.777	0.32
Al-O(2)	1.945	0.50	1.874	0.59
Al-O(2')	1.967	0.21	-	-
O(2)-H	1.010	0.58	0.978	0.57

* : a—Bond length; b—Overlap population

2.2 α -AlOOH(010)表面的 slab 模型

体相电子结构计算结果表明, (010)表面是 α -AlOOH 最主要的解理面, 要进一步研究该表面的几何及电子结构, 必须首先建立适当的表面模型。本文采用具有周期性边界条件的 slab 模型模拟半无穷晶体表面, 即取一定厚度原子层和一定厚度真空层在垂直于该二维方向周期性重复排列将含有 Al-O(1)-O(2)-H 的原子且为(010)方向的单元定义为一层。首先不考虑表面原子的弛豫, 用不同原子层数(n)和不同真空层厚度(L)的 slab 模型进行总能量计算, 然后根据其表面能选择合适的原子层数和

真空层厚度, 以消除上下表面和镜像表面之间的相互作用对表面 slab 模型计算的影响。表面能 E_{surf} (n, L) 按照 Bates 等^[9] 定义方法按下式计算:

$$E_{\text{surf}}(n, L) = \frac{E_{\text{tot}}(n, L) - E_{\text{tot}}(n, 0)}{A}$$

式中 $E_{\text{tot}}(n, L)$ 和 A 分别表示 slab 模型中重复单元的总能量和总表面积; A 为上下表面积之和, 即为单个表面积的两倍; $L = 0$ 表示体相晶体。

表 5 所列是不同真空层厚度下, 4 层原子的 slab 模型的表面能。可以看出, 当真空层大于 7.5 $\text{\AA}$ 之后, 表面能趋于稳定, 即镜像表面之间的相互作用可以忽略, 所以表面模型的真空层取 7.5 $\text{\AA}$ 。真空层为 7.5 $\text{\AA}$ 的 slab 模型的表面能在原子层数大于 3 之后基本稳定(表 6), 但是奇数层原子和偶数层原子的表面能稳定值不同, 分别约为 1.801 J/m^2 和 1.135 J/m^2 。这种差异是由于两种模型的上下表面不同造成的, 偶数层原子模型的上下表面相同, 都是 z 坐标相同的邻近 $\text{Al-O}(2')$ 原子间的成键断裂; 而奇数层原子模型的上下表面不同, 有一个表面是 z 坐标相同的邻近 $\text{Al-O}(1')$ 原子间的成键断裂, 因而奇数层模型(表面能较高)不如偶数层模型稳定。但偶数层模型在原子层数大于 4 以后表面能趋于稳定, 基本消除了上下表面间的相互作用的影响。故我们选择 4 层原子和 7.5 $\text{\AA}$ 真空层的 slab 模型进行(010) 面的几何优化(见图 1)。

表 5 α -AlOOH(010) 表面能与真空层厚度的关系

Table 5 Surface energy of α -AlOOH(010) as a function of vacuum width

Vacuum width/ $\text{\AA}$	Surface energy/($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
2.5	0.969
5.0	1.130
7.5	1.134
10.0	1.134

表 6 α -AlOOH(010) 表面能与原子层数的关系

Table 6 Surface energy of α -AlOOH(010) as a function of slab thickness

Slab thickness/ layer	Surface energy/($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
2	1.104
3	1.799
4	1.134
5	1.801
6	1.135
7	1.802
8	1.135

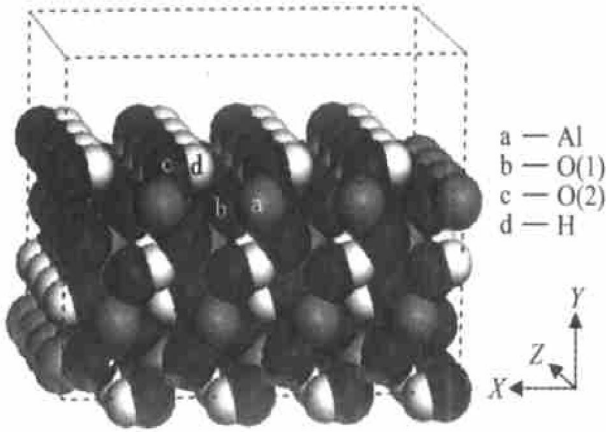


图 1 α -AlOOH (010) 弛豫表面示意图

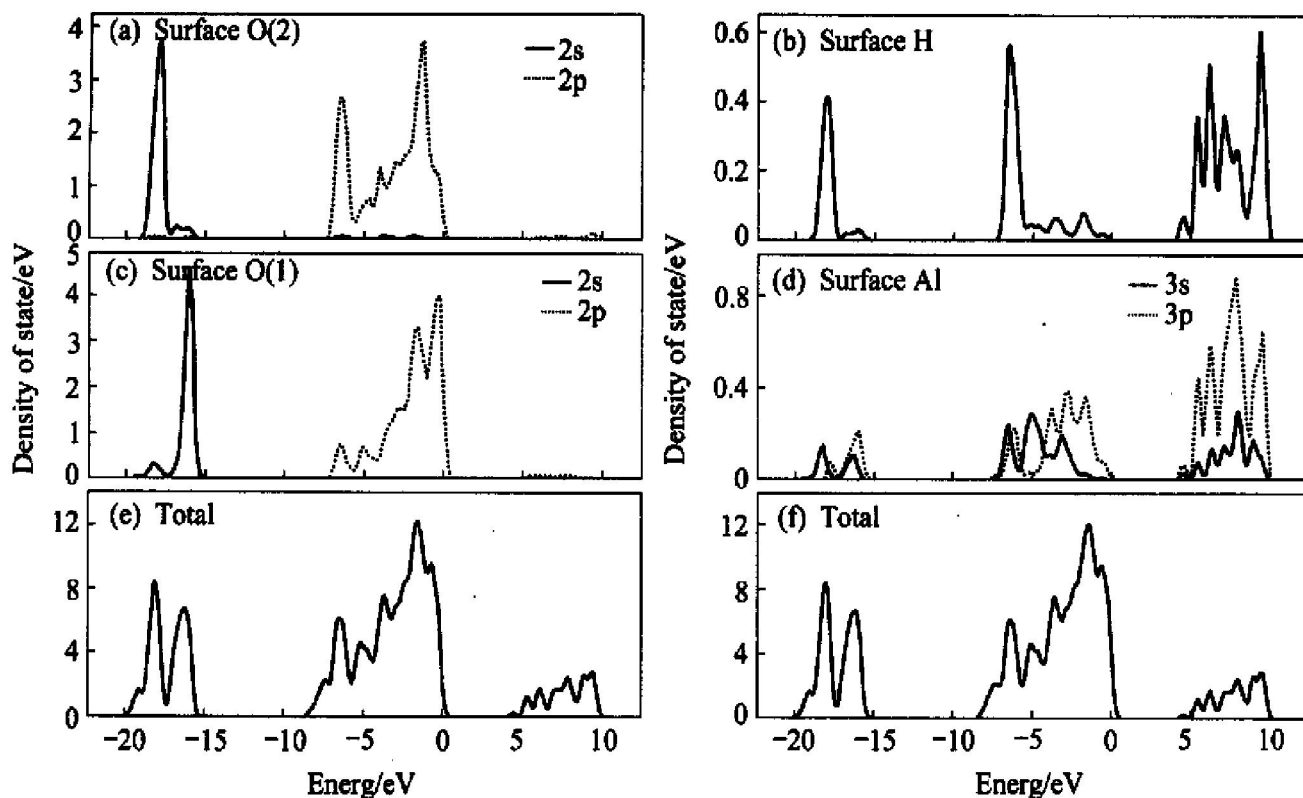
Fig. 1 Unit cell scheme of relaxed α -AlOOH(010) surface(4×4)

2.3 α -AlOOH(010) 表面几何及电子结构

α -AlOOH (010) 表面是经 z 坐标相同的 $\text{Al-O}(2)$ 键断裂形成, 这样表面 Al 原子和 $\text{O}(2)$ 原子分别由原来的六配位和四配位变成五配位和三配位, 势必会产生弛豫现象。几何优化后的结果表明: 表面原子的确发生了弛豫, 其中 $\text{O}(1)$ 、 $\text{O}(2)$ 和 H 原子沿(010) 方向向外伸展, 位移幅度分别为 0.004 $\text{\AA}$ 、0.113 $\text{\AA}$ 和 0.657 $\text{\AA}$; 而 Al 原子则是沿(010) 方向向内稍有压缩, 位移幅度为 0.08 $\text{\AA}$ 。经弛豫之后, α -AlOOH (010) 面的表面能降低为 0.491 J/m^2 。

由于化学键断裂, 表面原子的电荷也会重新分布。从表 3 可以看出, 表面 Al 原子和 H 原子的正电荷分别增加 0.08 和 0.07, 而表面 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(2)$ 原子的负电荷分别增加 0.05 和 0.08。(010) 表面的键长和原子间重叠布局列于表 4, 和体相结构相比较, $\text{Al-O}(1)$ 和 $\text{O}(2)\text{-H}$ 键长基本没有变化, 而 $\text{Al-O}(1')$ 和 $\text{Al-O}(2)$ 键长有所减小。但从重叠布局来看, 只有 $\text{Al-O}(2)$ 键的强度有所增加(重叠布局增加 0.09), 而其他键的强度都没有明显变化。

态密度分析(见图 2)表明, 最高占据轨道(HOMO) 主要由表面 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(2)$ 原子的 2p 轨道组成, 最低空轨道(LUMO) 主要是表面 Al 原子和 H 原子的贡献。根据前线轨道理论, 亲电试剂(如阳离子捕收剂) 主要进攻 HOMO, 亲核试剂(如阴离子捕收剂) 主要进攻 LUMO。因此, 阴离子捕收剂(如油酸钠) 有可能与一水硬铝石(010) 表面上的 Al 原子或 H 原子作用而发生吸附。但是从晶体表面示意图(见图 1) 来看, (010) 表面上的 Al 原子并没有直接暴露在表层, 因而推测: 油酸钠与一水硬铝石

图 2 α -AlOOH (010) 表面的态密度Fig. 2 DOS and PDOS of α -AlOOH (010) surface

(010) 表面 Al 原子较难发生化学反应, 而可能容易与表面 H 氢原子作用, 如通过氢键方式产生特性吸附。张国范^[15]的半经验量子化学计算和红外光谱研究也表明, 油酸钠与一水硬铝石表面铝原子的化学作用需要克服一个很高的能垒, 在高于 40 °C 的条件下才能观测到化学吸附。

3 结论

1) 用 DFT-pseudopotential 方法研究一水硬铝石(α -AlOOH) 晶体, 理论计算所得晶格参数和原子分数坐标与实验测定的数据基本一致。

2) α -AlOOH 在沿(010)方向解理时只有 z 坐标相同的 Al, O 原子间断键, 4 层原子和 7.5 Å 真空层的 slab 模型能很好地模拟 α -AlOOH(010) 表面。

3) α -AlOOH 表面原子发生弛豫, 其中 O(1)、O(2) 和 H 原子沿(010)方向向外伸展, 位移幅度分别为 0.004 Å、0.113 Å 和 0.657 Å, 而 Al 原子则是沿(010)方向向内稍有压缩, 位移幅度为 0.08 Å; 经弛豫之后, α -AlOOH(010) 面的表面能为 0.491 J/m²。

4) 根据态密度分析、表面原子排布情况以及前线轨道理论推测: 阴离子捕收剂与 α -AlOOH

(010) 表面 Al 原子的化学反应不容易发生, 而可能更容易通过氢键与表面 H 原子相互作用。

REFERENCES

- [1] Hu Y, Liu X, XU Z H. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite[J]. Min Eng, 2003(16): 219-227.
- [2] 冯其明, 刘广义, 卢毅屏. 90 年代铝土矿选矿除杂研究现状与展望[J]. 轻金属, 1998(4): 9-13.
FENG Qir-ming, LIU Guang-yi, LU Yir-ping. 1990s' research progress on concentration and impurity removal of bauxite[J]. Light Metal, 1998(4): 9-13.
- [3] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994. 1.
WANG Diann-zuo. Flotation Reagents-Fundamentals and Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. 1.
- [4] 王 濮, 潘兆鲁, 翁玲宝, 等. 系统矿物学[M]. (上册). 北京: 地质出版社, 1982. 597.
WANG Pu, PAN Zhao-lu, WENG Ling-bao, et al. Systematic Mineralogy [M]. Beijing: Geological Press, 1982. 597.
- [5] Hill R J. Crystal structure refinement and electron density distribution in diaspore[J]. Phys Chem Minerals,

- 1979(5): 179 - 200.
- [6] Winker B, Milman V, Hennion B, et al. Ab initio total energy study of brucite, diaspore and hypothetical hydrous wadsleyite[J]. Phys Chem Minerals, 1995(22): 461 - 467.
- [7] Winker B, Hytha M, Pickard C, et al. Theoretical investigation of bonding in diaspore[J]. Eur J Mineral, 2001(13): 343 - 349.
- [8] Gillan M J, Kantorovich L N, Lindan P J D. Modeling of oxide surface[J]. Current Opinion in SolidState & Material Science, 1996(1): 820 - 826.
- [9] Bates S P, Kresse G, Gillan M J. A systematic study of the surface energetics and structure of TiO_2 (110) by first-principles calculations[J]. Surf Sci, 1997, 385: 386 - 394.
- [10] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Cond Matt, 2002, 14(11): 2717 - 2743.
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865 - 3868.
- [12] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev, 1990, B41: 7892 - 7895.
- [13] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev, 1976, B13: 5188 - 5192.
- [14] Busing W R, Levy H A. A single crystal neutron diffraction study of diaspore, $\text{AlO}(\text{OH})$ [J]. Acta Cryst, 1958(11): 798 - 803.
- [15] 张国范. 铝土矿浮选脱硅基础理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学资源加工与生物工程学院, 2001. 74 - 78.
- ZHANG Guofan. Theory and Technology of Flotation on Bauxite Desilicate[D]. Changsha: School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, 2001. 74 - 78.

(编辑 李艳红)