

空位缺陷对方铅矿电子结构及浮选行为影响的密度泛函理论

陈建华^{1,2}, 王 楠¹, 陈 晔¹, 李玉琼¹, 郭 进²

(1. 广西大学 资源与冶金学院, 南宁 530004; 2. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法, 计算含有硫空位和铅空位的方铅矿的电子结构, 并讨论空位缺陷对方铅矿可浮性的影响。计算结果表明, 铅空位缺陷使方铅矿费米能级降低, 带隙变窄; 而硫空位缺陷则使方铅矿费米能级升高, 带隙变宽, 同时, 方铅矿的半导体类型由 p 型变为 n 型。空位缺陷引起的电荷布居数变化改变晶体中电子运动的状态, 从而影响方铅矿的浮选行为。

关键词: 方铅矿; 空位缺陷; 密度泛函理论; 浮选

中图分类号: TD923.13

文献标志码: A

Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena

CHEN Jian-hua^{1,2}, WANG Lei¹, CHEN Ye¹, LI Yu-qiong¹, GUO Jin²

(1. College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Based on the first-principle method of density functional theory (DFT) and pseudopotentials, the electronic structures of PbS with vacancy defects were calculated, and the effects of vacancy defects on the flotation of PbS were discussed as well. The results show that Pb vacancy causes Fermi level to a lower energy, narrowing the band gap, while S vacancy causes Fermi level to a higher energy, increasing the band gap and changing the semiconductor type of PbS from p-type to n-type. Vacancy defects change the electric populations and the movement states of electrons, which results in the change of flotation behaviors of PbS.

Key words: galena; vacancy defect; density functional theory; flotation

铅金属已广泛应用于冶金工业、汽车工业、国防、科技和电子工业等领域, 在国民生产和经济建设中具有重要的作用。方铅矿作为提取铅的主要矿物, 通常采用浮选法进行回收, 在理论和实验研究方面, 已受到越来越多的关注^[1]。

几乎所有的金属硫化矿都具有半导体的性质, 而硫化矿的浮选是一个电化学反应^[2], 确切地说, 是一个半导体电化学反应, 矿物的半导体性质对硫化矿的浮选有重要的影响^[3]。由于矿物晶格缺陷的存在, 导致硫化矿物半导体性质的改变, 从而影响药剂在矿物表面的作用^[4-5]。在实际生产实践中, 已经发现不同矿

床或同一矿床的不同区段的同一种矿物, 其浮选行为存在很大的差异。研究^[6-9]表明, 硫化矿物的可浮性与其半导体性质有着密切的关系, 如半导体的化学计量系数、矿物的温差电动势、矿物的导电类型(n 型和 p 型)以及电子密度等对硫化矿物的浮选都有影响。关于黄药在方铅矿表面的吸附特性的研究结果表明^[10], 与 n 型方铅矿相比, 黄药在 p 型半导体表面更容易吸附。对不同矿床的 3 种方铅矿的研究表明^[11]: 黄药在矿物表面的吸附量与矿物的电子密度以及空穴密度比值有关, 其比值越大, 药剂吸附量越小, 矿物可浮性越差。

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法是研究

硫化矿物晶格缺陷的有效方法。陈建华等采用密度泛函理论研究了空位缺陷^[12]及铁、镉、锰、铜^[13-16]杂质原子对闪锌矿体相及表面电子结构的影响,并讨论了空位缺陷和杂质原子对闪锌矿表面铜活化的影响,较好地解释了铁闪锌矿难活化而镉闪锌矿容易活化的内在原因。晶格缺陷对方铅矿的可浮性有较大影响,含有银、铋或铜的方铅矿,其可浮性较高;而含有锌、锰或锑的方铅矿,可浮性就较低。

空位缺陷是方铅矿偏离理想化学计量比 1:1 时出现的缺陷,它对方铅矿的半导体性质具有显著的影响。空位缺陷会改变空位周边相邻原子电子的运动状态,从而形成不同的吸附中心,对黄药在方铅矿的表面的吸附产生显著影响。如含有阳离子空位的方铅矿,有利于黄药的吸附,而含有阴离子空位的方铅矿不利于黄药的吸附^[17]。为进一步查清空位缺陷对方铅矿浮选行为影响的本质,本文作者采用密度泛函理论的第一性原理研究铅空位、硫空位对方铅矿的费米能级、能带结构、态密度等电子结构和性质的影响,并讨论它们对方铅矿浮选行为的影响。

1 计算方法和模型

采用软件 Material Studio 4.2 中的 CASTEP 模块,采用基于密度泛函的第一性原理计算方法对方铅矿的电子结构进行计算^[18-19]。方铅矿空间群为 $Fm\bar{3}m$,每个晶胞含有 4 个硫原子和 4 个铅原子,晶格常数 $a=b=c=5.924\text{ Å}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。首先对方铅矿的原胞模型进行优化处理,以确定平面波截断能和进行计算所选取的函数,不同截断能和交换关联函数的计算结果如图 1 和表 1 所示。

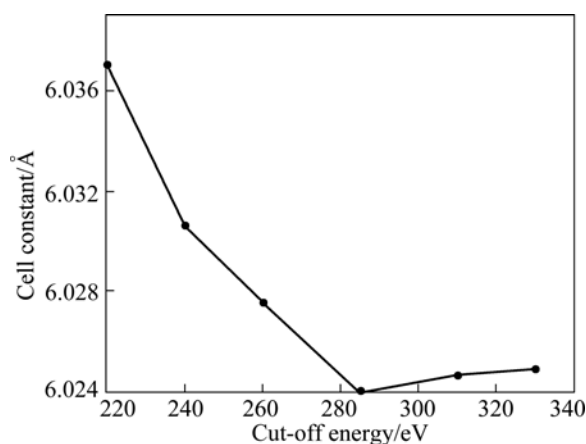


图 1 截断能与晶格常数的关系

Fig.1 Relationship between cut-off energy and cell constant

截断能大小代表计算所采用平面波基组的大小。截断能越大,计算出的晶格常数误差越小,同时,所要求的计算量也增大。由图 1 可见,当截断能为 285 eV 时,原胞晶格常数出现最小值(6.024 Å),与实验值(5.924 Å)最为接近,因此选取截断能为 285 eV。

表 1 不同交换关联函数的优化结果

Table 1 Optimized results by different exchange correlation function

Function	Cell constant/Å	E_g/eV
GGA-PBE	6.024 0	0.546
GGA-RPBE	6.086 8	0.759
GGA-PW91	6.038 0	0.527
GGA-WC	5.930 2	0.230

在选取截断能为 285 eV 的情况下,选择不同的交换关联函数对方铅矿原胞进行优化计算,结果见表 1。从表 1 可以看出,对于不同的交换关联函数,计算结果也有所不同。采用函数 GGA-WC 计算所得的晶格常数为 5.9302 Å,与实验值(5.9240 Å)最为接近,但带隙宽度仅为 0.230 eV,与实验值(0.41 eV)误差较大。采用函数 GGA-RPBE 也得到较好的晶格常数(6.086 8 Å),但带隙宽度为 0.759 eV,也与实验值存在较大的偏差。采用函数 GGA-PBE 和 GGA-PW91 得到的晶格常数和带隙宽度的与实验值比较接近,综合考虑晶格常数和带隙宽度与实验值的相对误差,交换关联函数采用广义梯度近似 GGA(Generalized gradient approximation)下的 PBE(Perdew burke and ernzerhof)梯度修正函数。采用超软赝势描述价电子和离子实的相互作用,在对模型进行优化和性质计算时,采用 BFGS 优化算法,自洽场收敛精度设为 2.0×10^{-6} eV/atom,几何优化的收敛标准为:原子位移不大于 0.000 2 nm,原子间作用力不大于 0.05 eV/nm,原子间的内应力不大于 0.1 GPa。

根据矿物晶体学和半导体缺陷理论,在方铅矿 $2 \times 2 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 1 \times 1$ 的超级晶胞中分别去掉一个铅原子或一个硫原子,构建了方铅矿的空位缺陷的超晶胞模型,相应的原子空位浓度为 1.56%、3.125% 和 6.25%。参与计算的原子轨道为 S $3s^2 3p^4$ 和 Pb $5d^{10} 6s^2 6p^2$ 。采用 DMol³ 软件计算方铅矿的费米能量及前线轨道能量,即在 CASTEP 对方铅矿晶胞进行优化后,再在 DMol³ 中用单点能及 Gamma 点(k 点)对优化过的晶胞进行计算得到费米能量及前线轨道能量值。所选取的参数为:交换关联函数采用 GGA-PBE,并采用有效核势及 DNP 基组,精度设为 Fine,自洽场

收敛阈值为 1.0×10^{-6} eV/atom。对丁黄药、乙硫氮和氧气的分子结构的优化和前线轨道能量的计算也在 DMol³ 中完成参数计算。

2 计算结果与分析

2.1 费米能级的分析

费米能级(E_f)也称为费米能量。如果将半导体中大量电子的集体看成一个热力学系统,由统计理论证明,费米能级 E_f 就是系统电子的化学势,即

$$E_f = \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_T \tag{1}$$

式中: μ 为系统的化学势; F 为系统的自由能; N 为电子总数; T 为温度。

处于热平衡状态的系统有统一的化学势,所以处于热平衡状态的电子系统有统一的费米能级。费米能级是量子态基本上被电子占据或基本上是一个标志,通过费米能级的位置能够比较直观地标志电子占据量子态的情况,或者说费米能级标志了电子填充能级的水平。由 DMol³ 计算所得的不同空位浓度的方铅矿的费米能级结果如表 2 所列。

表 2 方铅矿费米能级与空位浓度的关系
Table 2 Relationship between Fermi energies of galena and different vacancy concentrations

Vacancy concentration of atom/%	Fermi energy/eV		
	Perfect	Pb vacancy	S vacancy
0	-4.243		
1.560		-4.334	-4.238
3.125		-5.093	-4.125
6.250		-5.760	-3.397

由表 2 可见,与理想的方铅矿的费米能级相比,铅空位降低了方铅矿的费米能级,表明量子态被电子占据的概率降低,体系的电子浓度较低,空穴浓度增加,铅空位在方铅矿中相当于受主缺陷。而硫空位使方铅矿的费米能级升高,体系的电子浓度增高,空穴浓度降低,更容易给出电子,硫空位在方铅矿中相当于施主缺陷。由于硫空位增加了方铅矿的电子浓度,费米能级升高,使方铅矿更容易失去电子,不利于黄药类捕收剂的吸附,铅空位增加了方铅矿的空穴浓度,费米能级降低,更容易形成对阴离子捕收剂的吸附中心,有利于黄药类捕收剂的吸附。

另外,从表 2 还可见,随着铅空位浓度的增大,

方铅矿的费米能级下降,更有利于阴离子捕收剂的吸附。而随着硫空位的浓度增大,方铅矿的费米能级升高,不利于阴离子捕收剂的吸附。

2.2 空位缺陷方铅矿的能带结构及态密度分析

理想方铅矿及含有空位缺陷的方铅矿的能带结构如图 2 所示,以费米能级(E_f)作为能量零点。从图 2 中可看出,与理想方铅矿的能带结构相比,铅空位并没有改变方铅矿的半导体类型,仍为直接带隙 p 型半导体,但是铅空位使方铅矿的带隙变窄,由原来的 0.54 eV 减小到 0.52 eV,费米能级向下移动,进入价带,出现简并态。硫空位的引入,使方铅矿费米能级向高能方向移动,方铅矿的半导体类型变为间接带隙 n 型半导体;同时,由于硫空位的存在,使得相邻铅原子的态密度发生变化,在价带顶产生一个由铅的 6p 轨道形成的新能级,增强了方铅矿的电子导电性,方铅矿具有金属的性质。

图 3 和 4 所示分别为铅空位和硫空位的态密度图。理想方铅矿为离子化合物,铅原子失去外层 2 个 6p 轨道电子,剩下最外层 2 个 6p 电子的满壳层稳定的 Pb²⁺离子,硫原子得到 2 个电子填充在其 3p 轨道上形成稳定的满壳层结构 S²⁻。从含有空位缺陷的方铅矿的分态密度图中可见,其导带主要由铅原子的 6p 轨道电子和硫原子的 3p 轨道电子构成;上价带主要由硫的 3p 轨道贡献,铅的 6p 轨道也贡献一部分,下价带则主要由硫的 3p 轨道和铅的 6s 轨道贡献,而在价带底的态密度则由铅的 5d 轨道贡献。含有铅空位缺陷的方铅矿态密度图与理想方铅矿的态密度图在形状上基本相似,在价带-16.2、-11.3 和-7.4 eV 处的态密度峰值均小于理想方铅矿在此处的峰值,这主要是由于方铅矿超晶胞中缺少一个铅原子,从而使 5d 轨道和 6s 轨道的贡献降低;含有硫空位缺陷的方铅矿的态密度与理想方铅矿的态密度图相比,在形状上没有太大变化,在价带-11.9 eV 和-2.3 eV 处的态密度峰值有明显下降,这主要是由于方铅矿超晶胞中缺少一个硫原子,从而使 3s 轨道和 3p 轨道的贡献下降。

2.3 Mulliken 布居和差分电荷密度分析

表 3 所列为空位缺陷周围原子的 Mulliken 布居数。由表 3 可知,理想方铅矿的 5d 轨道全满,没有参与成键作用,铅原子为电子给体,主要失去 6p 轨道上的电子,6s 轨道也失去部分电子;而硫原子为电子受体,主要是 3p 轨道得到电子,3s 轨道也失去部分电子,形成方铅矿晶体时,主要由铅的 6p 轨道和硫的

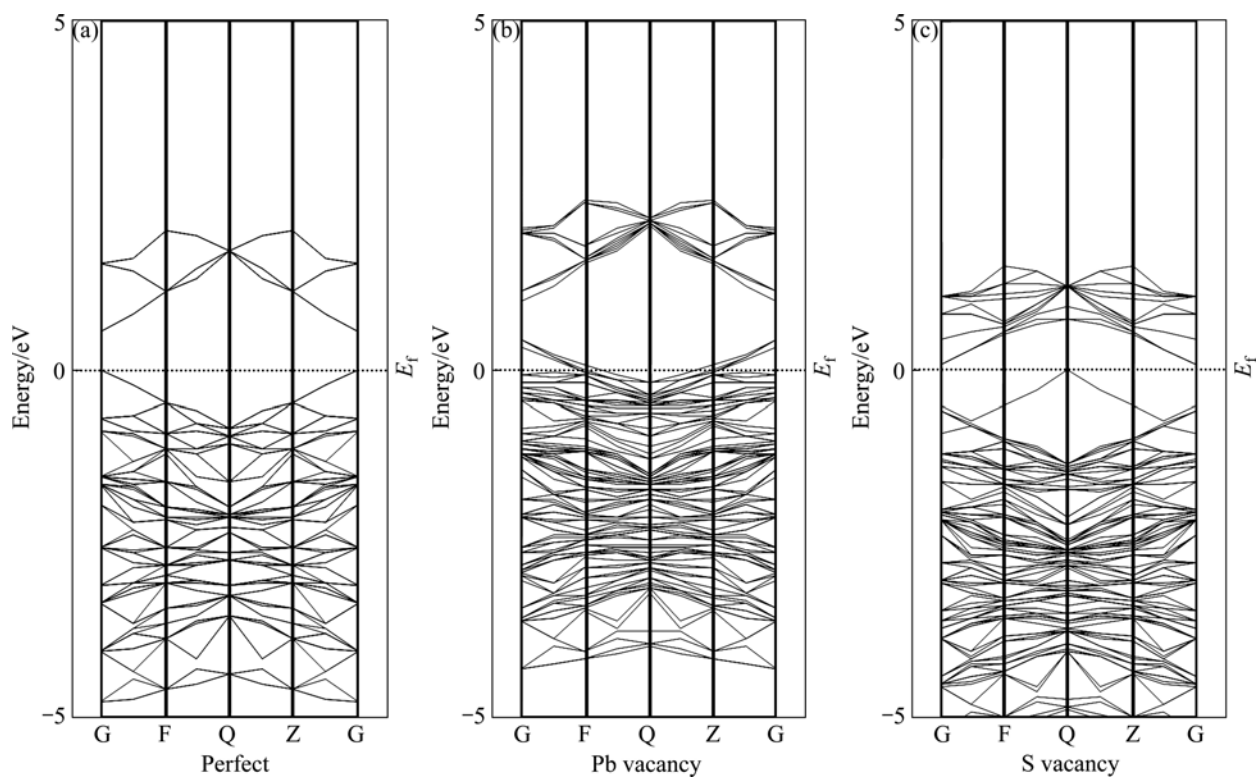


图2 理想方铅矿和含有空位缺陷的方铅矿的能带结构

Fig.2 Band structures of perfect PbS (a) and PbS with vacancy defects (b) and (c)

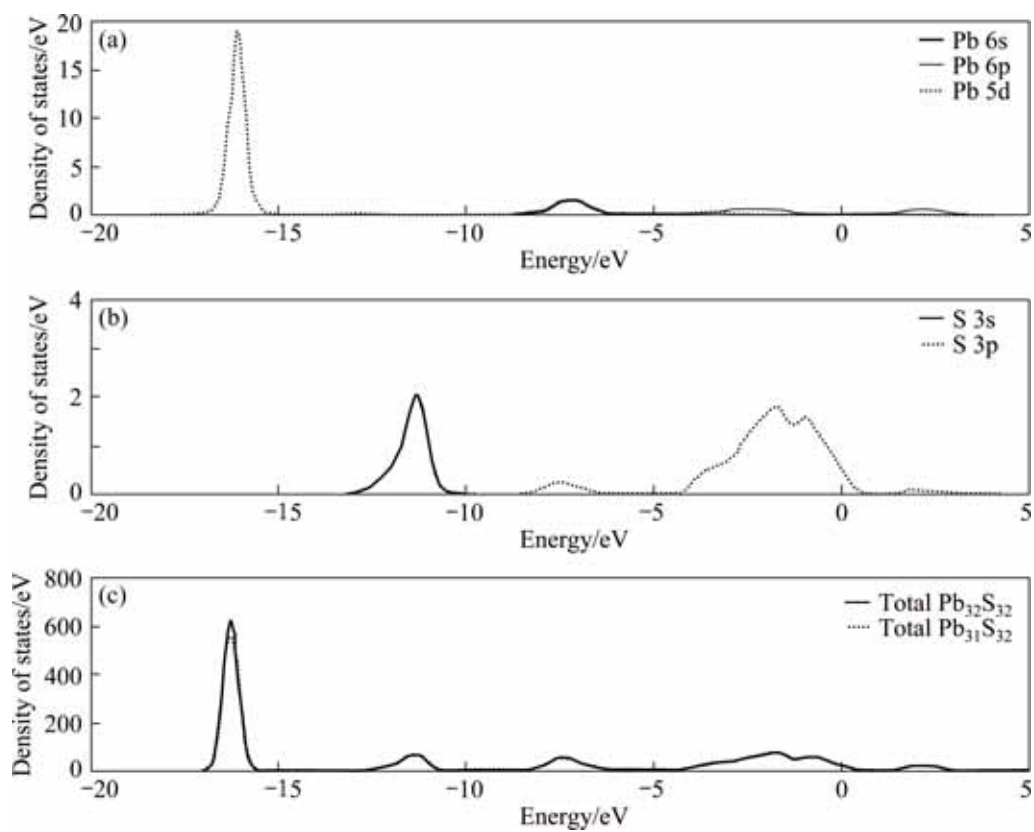


图3 含有铅空位的方铅矿态密度

Fig.3 Density of states of PbS with Pb vacancy

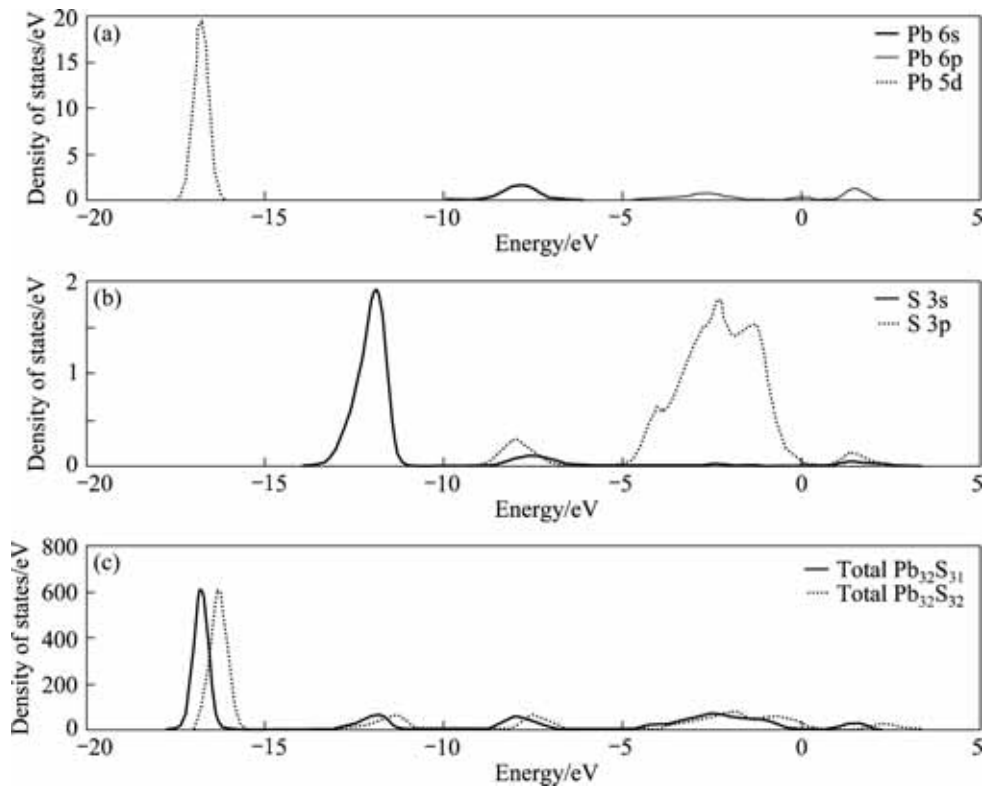


图 4 含有硫空位的方铅矿态密度

Fig.4 Density of states of PbS with S vacancy

表 3 空位缺陷相邻原子的 Mulliken 布居分析

Table 3 Mulliken atomic population analyses of atoms around vacancy defects

Vacancy	Species	Mulliken atomic population				Charge
		s	p	d	Total	
Perfect	S	1.93	4.74	0.00	6.67	-0.67 e
	Pb	1.90	1.43	10.00	13.33	0.67 e
S vacancy	S	1.94	4.71	0.00	6.65	-0.65 e
	Pb	1.86	1.58	10.00	13.44	0.56 e
Pb vacancy	S	1.93	4.71	0.00	6.64	-0.64 e
	Pb	1.87	1.43	10.00	13.31	0.69 e

3p 轨道来贡献，这与态密度分析的结果一致。当方铅矿含有硫空位时，导致与其相邻的 4 个铅原子的 6p 轨道得到电子，6s 轨道失去部分电子，铅原子电荷为 0.56，明显低于 0.67，这主要是因为空位处缺少硫原子，减少了对铅原子的吸引作用，从而使其电荷降低；而铅空位的存在则导致相邻硫原子的 3p 轨道失去电子，硫原子电荷升高。

空位存在使方铅矿晶体中的原子化合价和电荷失去平衡，并进行了重新分布。硫空位使铅的正电荷数明显减少，从而降低方铅矿对黄药阴离子的吸附；而铅空位使铅的正电荷数升高，增强了方铅矿对黄药阴

离子的吸附。这与费米能级分析结果一致。

图 5 所示为含有空位缺陷的方铅矿的差分电荷密度图。由图 5 可见，铅空位明显带负电，由于铅空位的存在，相邻硫原子的外层电子被铅空位排斥，电子云形状发生明显变化，进而影响了其相邻铅原子的电荷密度。硫空位带弱正电性，相邻铅原子的外层电子受其吸引而偏向空位，电子云形状发生变化。以上结果说明，铅空位由于带负电，当方铅矿表面存在铅空位时，有利于钙离子的吸附，含铅空位的方铅矿容易受到石灰抑制；而由于硫空位正电性比较弱，对方铅矿表面吸附性能影响不明显。

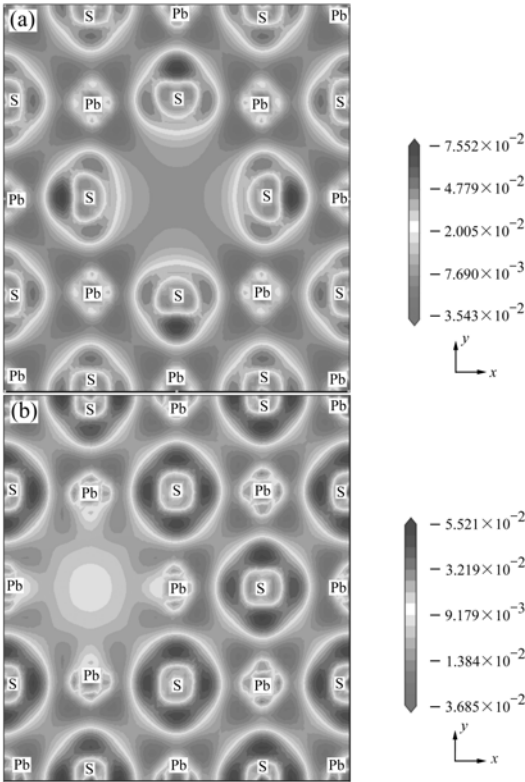


图 5 铅空位和硫空位的差分电荷密度

Fig.5 Electron density difference map of PbS with Pb (a) and S (b) vacancy defects

2.4 前线轨道分析

前线轨道理论是由福井谦一等^[20]提出的，他们发现反应活性与用 HMO 法得到的最高占据分子轨道的电子密度等物理量有很好的对应关系，并将前线轨道的概念用于轨道对称性守恒原理的讨论，从而更好地解释了多种化学反应的机理。根据前线轨道理论，一个分子的最高占据轨道(HOMO)与另一个分子的最低空轨道(LUMO)能量之差的绝对值(|ΔE|)越小，两者之间的相互作用就越强。对于方铅矿，发生相互作用的是丁黄药和乙硫氮的 HOMO 轨道和方铅矿的 LUMO

轨道，以及氧气的 LUMO 轨道和方铅矿的 HOMO 轨道。

由表 4 可知，含有铅空位的方铅矿与氧气作用的 |ΔE₁| 小于理想方铅矿的，而含有硫空位的方铅矿与氧气作用的 |ΔE₁| 大于理想方铅矿的，说明铅空位的存在增强了方铅矿与氧气的作用，有利于方铅矿的氧化，而硫空位的存在降低了方铅矿与氧气的作用，不利于方铅矿的氧化。

含有铅空位的方铅矿与丁黄药作用的 |ΔE₂| 小于理想方铅矿，而含有硫空位的方铅矿与丁黄药作用的 |ΔE₂| 大于理想方铅矿的，说明铅空位的存在增强了方铅矿与丁黄药的相互作用，有利于丁黄药的吸附；而硫空位的存在降低了方铅矿与丁黄药的相互作用，不利于丁黄药的吸附。这与文献[16]的报道结果一致。

含有铅空位的方铅矿与乙硫氮作用的 |ΔE₃| 小于理想方铅矿的，而含有硫空位的方铅矿与乙硫氮作用的 |ΔE₃| 大于理想方铅矿的，说明铅空位的存在增强了方铅矿与黄药的相互作用，有利于乙硫氮的吸附；而硫空位的存在降低了方铅矿与乙硫氮的相互作用，不利于乙硫氮的吸附。同时，通过表 4 的数据还可知，方铅矿乙硫氮作用的 |ΔE₃| 小于其与丁黄药作用的 |ΔE₂|，说明在浮选方铅矿时，乙硫氮比丁黄药作用强，更有利于方铅矿的浮选。

3 结论

- 1) 铅空位降低了方铅矿的费米能级，在方铅矿中相当于受主缺陷，而硫空位使方铅矿的费米能级升高，相当于施主缺陷。硫空位使方铅矿的半导体类型从直接带隙 p 型改变为间接带隙 n 型；而铅空位没有改变方铅矿的半导体类型。
- 2) 铅空位缺陷带有负电荷，硫空位缺陷带有正电荷。含有铅空位缺陷的方铅矿主要由空穴导电，更有

表 4 含有空位缺陷的方铅矿的前线轨道能量和有效质量

Mineral	<i>E</i> _{HOMO} /eV	<i>E</i> _{LUMO} /eV	Δ <i>E</i> ₁ /eV	Δ <i>E</i> ₂ /eV	Δ <i>E</i> ₃ /eV
Perfect	-4.300	-4.187	0.236	1.253	0.446
Pb vacancy	-4.500	-4.322	0.036	1.118	0.246
S vacancy	-4.286	-4.156	0.25	1.284	0.46
Oxygen	-6.822	-4.536			
Butyl xanthate	-5.440	-2.223			
SN-9	-4.746	-1.679			

|Δ*E*₁| is the absolute difference between LUMO of O₂ and HOMO of PbS ; |Δ*E*₂| is the absolute difference between HOMO of X and LUMO of PbS ; |Δ*E*₃| is the absolute difference between HOMO of SN and LUMO of PbS

利于黄药的吸附,与捕收剂的反应活性增强;而含有硫空位缺陷的方铅矿主要由电子导电,不利于黄药的吸附。

3) 铅空位缺陷能够降低方铅矿的最低空轨道,有利于方铅矿的氧化以及丁黄药和乙硫氮的吸附;而硫空位的存在增大了方铅矿的最低空轨道,不利于方铅矿的氧化以及丁黄药和乙硫氮的吸附。

REFERENCES

- [1] 陈喜峰, 彭润民. 中国铅锌矿资源形势及可持续发展对策[J]. 有色金属, 2008, 60(3): 129-132.
CHEN Xi-feng, PENG Run-min. Pb-Zn metal resources condition and strategy for Pb-Zn metals industry sustainable development in China[J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(3): 129-132.
- [2] 赵军伟, 姚卫红, 王 虎. 硫化矿浮选电化学研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2003(4): 32-36.
ZHAO Jun-wei, YAO Wei-hong, WANG Hu. Reviews of flotation electrochemistry of sulphide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2003(4): 32-36
- [3] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用() ——半导体溶液界面能带理论及模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 240-242.
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Energy band model of electrochemical flotation and its application() — Theory and model of energy band of semiconductor-solution interface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 240-242.
- [4] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用() ——黄药与硫化矿物作用的能带模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 426-430.
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Energy band model of electrochemical flotation and its application() — Energy band model of xanthate interacting with sulphide minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 426-430.
- [5] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 方铅矿自诱导浮选的电化学和量子化学研究[J]. 有色金属, 1993, 45(2): 32-37.
SUN Shui-yu, WANG Dian-zuo, LI Bo-dan. Electrochemical and quantum-chemical investigations on self-induced flotation of galena[J]. Nonferrous Metals, 1993, 45(2): 32-37.
- [6] CARTA M, CICEU R, DELFA G. Improvement in electric separation and flotation by modification of energy levels in surface layers[C]//10th International Mineral Processing Congress(IMPC). London, 1973: 1-22.
- [7] HOBERG H, SCHNEIDER F U. Investigation on the improvement of floatability of minerals by means of radiation[C]//11th International Mineral Processing Congress. Cagliari, 1975: 467-490.
- [8] CARTA M, CICCUI R. The influence of the surface energy structure of minerals on electric separation and flotation[C]//9th International Mineral Processing Congress(IMPC). Prague, 1970: 47-57.
- [9] ZEVGOLIS E N, COOKE S R B. Electro chemical properties of the semiconductor mineral chalcopyrite[C]//11th International Mineral Processing Congress. Cagliari, 1975: 449-465.
- [10] RICHARDSON P E, RICHARDSON P E, LI Y Q, YOON R H. Semiconducting characteristics of galena electrodes relationship to mineral flotation[J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(6): 1350-1356.
- [11] B A 格列姆博茨基. 浮选过程物理化学基础[M]. 郑飞, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 191.
GLEMBOTSKII B A. Foundation of physical chemistry in the process of flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 191
- [12] CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LI Yu-qiong. Effect of vacancy defects on electronic properties and activation of sphalerite (110) surface by first-principles [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(3): 502-507.
- [13] 陈建华, 陈 晔, 曾小钦, 李玉琼. 铁杂质对闪锌矿(110)表面电子结构及铜活化影响的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1517-1523.
CHEN Jian-hua, CHEN Ye, ZENG Xiao-qin, LI Yu-qiong. First principles study on electronic structure and mechanism of copper activation of sphalerite(110) surface bearing iron[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1517-1523.
- [14] 陈建华, 陈 晔, 曾小钦, 李玉琼. 镉杂质对闪锌矿(110)表面电子结构及铜活化影响的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1517-1523.
CHEN Jian-hua, CHEN Ye, ZENG Xiao-qin, LI Yu-qiong. First principles study on electronic structure and mechanism of copper activation of sphalerite(110) surface bearing cadmium[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(6): 1517-1523.
- [15] CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LI Yu-qiong. Quantum-mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 1121-1130.
- [16] 陈建华, 曾小钦, 陈 晔, 张辉鹏. 含空位和杂质缺陷的闪锌矿电子结构的第一性原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 765-771.
CHEN Jian-hua, ZENG Xiao-qin, CHEN Ye, ZHANG Hui-peng. First-principle theory calculations of electronic structure of sphalerite with vacancy and impurity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 765-771.
- [17] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 172.
HU Xu-geng. Mineral processing of nonferrous sulphide ores[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 172.
- [18] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its application and prospects[J]. Rev Mod Phys, 1989, 61(3): 689-746.
- [19] von OERTZEN G U, JONES R T, GERSON A R. Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides[J]. J Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2005, 144/147(6): 1245-1247.
- [20] FUKUI K, KOGA N, FUJIMOTO H. Interaction frontier orbitals[J]. J Am Chem Soc, 1981, 103(1): 196-197.

(编辑 杨 华)