

# 磷灰石矿物表面化学特性的量子化学计算

周泳, 洪汉烈, 边秋娟, 殷莉

中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 采用量子化学从头算起方法中的 RHF(Hartree-Fock-Roothaan)具体方法, 利用 STO-3G 基组, 对磷灰石矿物表面的能级、前线轨道组成等性质进行计算; 并在磷灰石的特征结构下, 应用 DV-X<sub>α</sub> 法考查了磷灰石的前沿轨道和 Fermi 能级等性质. 通过对计算结果的讨论, 推知在磷灰石的 Ca<sub>38</sub> 和 P<sub>39</sub> 之间所形成的共价键最强, 也表明该成键的原子之间化学稳定性最强, 同时可以推知在磷灰石表面的其他位置例如 Ca<sub>24</sub> 和 P<sub>25</sub> 之间成键的位置上化学活性较强, 从而对磷灰石矿物表面吸附能力及表面活性进行研究.

**关键词:** DFT; DV-X<sub>α</sub>; 磷灰石; 量子化学; 表面活性.

中图分类号: P574.2

文章编号: 1000-2383(2006)02-0171-04

收稿日期: 2005-07-01

## Quantum Chemistry Calculation on Mineral Surface Chemistry Character of Apatite

ZHOU Yong, HONG Han-lie, BIAN Qiu-juan, YIN Li

Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** In this paper, the Gaussian98W software package and the STO-3G basis set have been adopted to study the electric charge, main atomic orbital populations of some frontier molecular orbits and covalent bond level of main atom of apatite surface on the basis of the Hartree-Fock-Roothaan (RHF) method arising from quantum chemistry ab-initio calculation. In apatite crystal structure, the composition characteristics of some frontier molecular orbits and Fermi levels are discussed by means of DV-X<sub>α</sub> calculations. The results show that the highest occupied molecular orbits (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbits (LUMO) of the apatite cluster are primarily composed of Ca<sub>38</sub> and P<sub>39</sub>, which results in the strongest covalent bone make of Ca<sub>38</sub> and P<sub>39</sub>. Meanwhile, The structure achieves a good chemical stability. Then these results can be used to help us predict the adsorption ability and surface activity of apatite.

**Key words:** DFT; DV-X<sub>α</sub>; apatite; quantum chemistry; surface activity.

### 0 引言

磷灰石是指一组以钙磷酸盐为代表的矿物, 它的晶体化学通式为 A<sub>5</sub>[XO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Z, 其中 A 为二价阳离子 Ca<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 和 Ba<sup>2+</sup>, 也可有 TR<sup>3+</sup>、Y<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等混入物; X 为 P、As 和 V, [PO<sub>4</sub>] 常被 [SiO<sub>4</sub>] 和 [SO<sub>4</sub>] 代替; Z 为附加阴离子 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、(OH)<sup>-</sup>、O<sup>2-</sup>、(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> 等. 在灰石族矿物中, 氟磷灰石 Ca<sub>5</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>F 最为常见, 它就是一般所指的磷灰

石(潘兆橹, 1998). 刘羽和彭明生(2003)在工作中已经注意到磷灰石不仅作为磷元素的载体而成为重要的矿物资源, 而且也作为信息与功能的载体而成为重要的功能材料. 对其晶体化学的特征的深入研究, 在诸多学科领域有着重要的意义和应用价值. 在本文中选取了氟磷灰石的一个特征结构来研究它的前线轨道布居、能级、分子轨道系数等性质. 从而为深入的认识磷灰石矿物表面的性质提供可靠的理论指导.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 40172017).

作者简介: 周泳(1981-), 男, 硕士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业岩矿新材料方向. E-mail: zym\_117@yahoo.com.cn

# 1 计算模型与方法

氟磷灰石的结构属于六方晶系,空间群为  $C_{6h}^2-R_{63}/m$ (对称型为  $L^6PC$ ),其晶体结构的基本特点是 Ca—O 多面体呈三方柱状,以棱及角顶相连呈不规则的链沿  $c$  轴延伸,链间以  $[PO_4]$  四面体联接,形成平行  $c$  轴的孔道,附加阴离子 F 填充在此孔道中也排列成链状. F—Ca 配位八面体角顶上的 Ca,也与其邻近的 4 个  $[PO_4]$  中的 6 个角顶上的  $O^{2-}$  相连(Yang and Prewitt, 1999)(图 1). 由于以

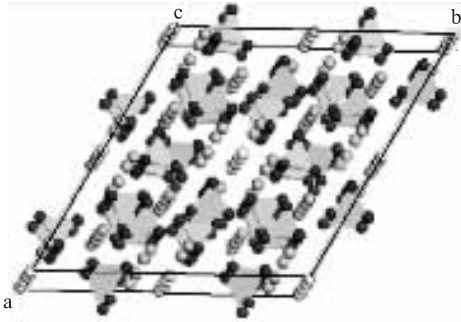


图 1 磷灰石晶体结构模型

Fig. 1 Model of apatite crystal structure

上氟磷灰石的特征结构形式,根据氟磷灰石结构对称的规律,磷灰石分子的稳定几何构型以及考虑磷灰石结构分子最有效的占位度等因素,选取了图 2 作为计算模型.

量子化学从头计算是求解多粒子、多电子体系的量子理论全电子计算方法,它已成为从理论上探

讨物质分子体系结构与性质的重要工具(洪汉烈等, 2004).“从头算起法”是以分子轨道理论为基础(Andzenlm and Wimmer, 1992),从 Hartree-Fock-Roothaan 方程出发,适当选取轨道的线性组合去模拟分子轨道,计算时一旦选定了基函数后,对于 Hartree-Fock-Roothaan 方程涉及的全部单电子积分和双电子积分均严格计算.

本文采用量子化学从头算起法的 RHF(Hartree-Fock-Roothaan)具体方法,针对氟磷灰石的分子轨道没有半径较大的、能量较高的、第四周期以上的原子,所以计算中选用了最小基组 STO-3G,该基组表示采用 3 个高斯函数来描述 Slater 轨道.用这一计算方法对氟磷灰石分子轨道能级进行了计算,并根据计算的结果得出了磷灰石前沿分子轨道能量,采用 DV-X<sub>α</sub> 对优化后构型的 Fermi 能级等进行了研究.

## 2 磷灰石表面化学反应活性

### 2.1 磷灰石的稳定几何构型

根据图 2 磷灰石的稳定几何构型,列出了在该稳定几何构型上,与磷灰石表面化学反应活性有关的几个主要键长(nm)和键角( $^{\circ}$ )的数值(表 1).在此需要说明的是:(1)从磷灰石的晶体结构上来看,它的结构是一个具有对称性的结构,所以只研究了磷灰石晶体簇上的一些局部来代表整个磷灰石的几何构型;(2)由于磷灰石可选择的多个代表构型没有现成的晶体数据进行参照,所以选取了能代表轨道能

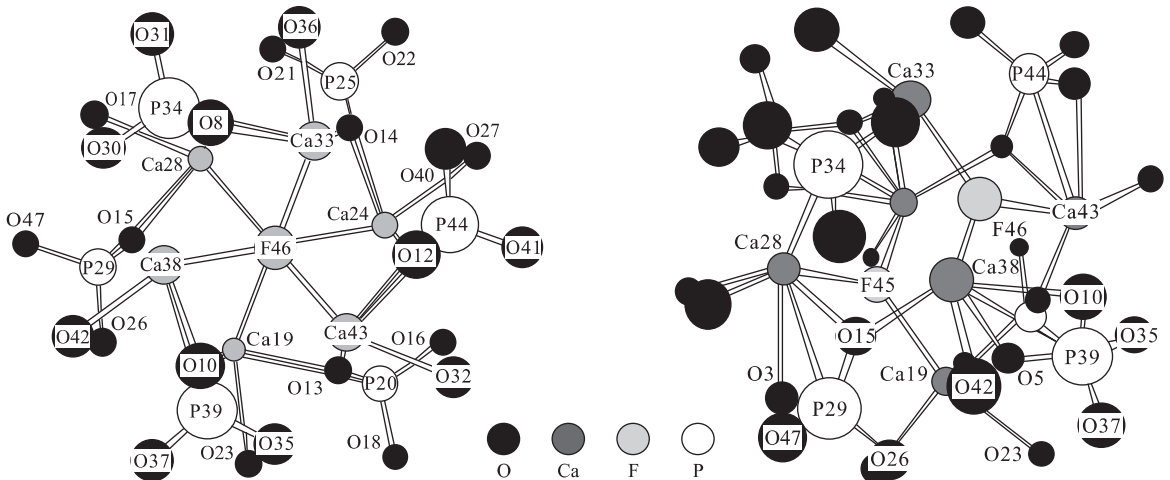


图 2 磷灰石晶体模型

Fig. 2 Model of apatite crystal

表 1 磷灰石模型结构中主要的键长和键角

Table 1 Main bond lengths and bond angles of apatite model structure

名称	键长 (nm)	名称	键长 (nm)
O(10)—P(39)	0.155 5	Ca(38)—O(42)	0.236 3
O(37)—P(39)	0.153 5	O(15)—Ca(38)	0.232 8
Ca(38)—P(39)	0.306 6	O(35)—P(39)	0.155 3
Ca(38)—F(46)	0.230 0	O(10)—Ca(38)	0.249 5
名称	键角 (°)	名称	键角 (°)
Ca(19)—O(5)—Ca(38)	118.169	O(5)—Ca(38)—P(39)	30.318
Ca(19)—O(5)—P(39)	142.288	O(35)—P(39)—Ca(38)	133.061
Ca(38)—O(5)—P(39)	95.596	O(5)—Ca(38)—F(46)	81.682
Ca(38)—O(10)—P(39)	95.592	O(10)—Ca(38)—O(15)	136.866
Ca(28)—O(15)—Ca(38)	118.195	O(10)—Ca(38)—P(39)	30.319
P(29)—O(15)—Ca(38)	142.285	O(10)—Ca(38)—O(42)	74.569
O(5)—Ca(38)—O(10)	60.401	O(10)—Ca(38)—F(46)	81.682
O(5)—Ca(38)—O(15)	77.586	O(15)—Ca(38)—P(39)	106.800
O(37)—P(39)—Ca(38)	115.732	O(15)—Ca(38)—O(42)	85.881

表 2 磷灰石的前沿分子轨道能量

Table 2 Energies of some frontier molecular orbitals of apatite (a. u.)

	NHOMO	HOMO	LUMO	NLUMO	$\Delta\epsilon(L-H)$
磷灰石	-2.429 58	-2.005 23	-1.352 58	-0.675 13	0.652 65

注:1a. u. =27.2116 eV

量和轨道特征(即占据磷灰石分子轨道中的 NHOMO、HOMO、NLUMO 和 LUMO 的相关原子)的几个主要键长 (nm) 和键角 (°) 的数值作为研究数据.

### 2.2 磷灰石表面化学反应活性

表 2 列出了磷灰石的前沿分子轨道能量, NHOMO 和 NLUMO 分别代表次最高占据轨道和次最低未占据轨道(或称次最低空占据轨道), HOMO—LUMO 之差为  $d$  轨道的分裂能, 另外通过计算得到磷灰石的分子总能量为 -8 764. 541 a. u., 这些参数都可用来反应矿物表面活性的参数.

### 2.3 磷灰石的分子轨道特征

表 3 给出了磷灰石的主要原子在前沿分子轨道的布居, 它们是该类原子轨道在分子轨道中系数平方和, 表中列出的数值是归一化后的百分数. 图 3 反映的是磷灰石表面 HOMO 与 LUMO 的占据情况图. (1)由表 3 和图 3 可以看出, 在磷灰石的稳定几何构型中, 磷灰石的前沿轨道组成: HOMO 来自  $Ca_{28}$  的 3s; 3px; 3py; 4s; 4px; 4py; 4pz 以及与之相连成键的  $P_{39}$  的 3px 轨道. LUMO 来自  $Ca_{28}$  的 3s; 3pz; 4s; 4px; 4py; 4pz 以及与之相连成键的  $P_{39}$  的 2px;

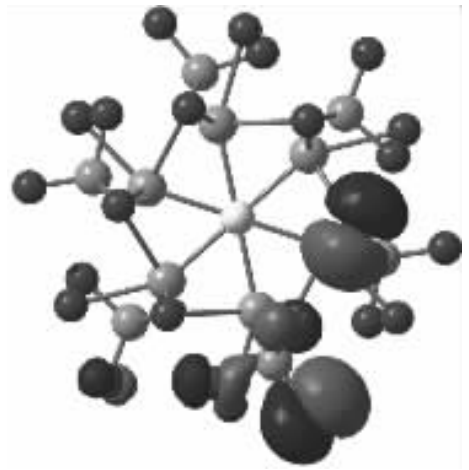


图 3 磷灰石表面 HOMO 与 LUMO

Fig. 3 HOMO and LUMO map of apatite surface

2py; 3px; 3py 轨道; (2)由于磷灰石前沿轨道组成的计算结果, 可说明在磷灰石的稳定几何构型中, 磷灰石的前沿轨道组成并不是均一的. 由此轨道情况可以认为, 磷灰石的矿物表面具有一定的活性但磷灰石矿物表面的活性在不同的位置具有一定的差异性; (3)由于磷灰石的前沿轨道中 HOMO 分别主要来自  $Ca_{38}$  的 4s (44. 06%); 4px (23. 36%); 3px(9. 18%); 4pz(8. 97%), 同时 LUMO 分别主要来自  $Ca_{38}$  的 4s(27. 65%); 4pz(26. 05%) 以及  $P_{39}$  的 3px(17. 80%), 结合前沿轨道能量差(表 2), 产生谱带所需的能量比较大.

### 3 离散变分(DV— $X_\alpha$ ) 计算及结果讨论

要探讨磷灰石矿物表面所成共价键的强度, 用共价键级  $P(A)$  的形式更为方便,  $P(A)$  反映了 A 原子与其他原子形成共价键的强度, 共价键级越大原子间形成的共价键级越强. 同时共价键级也是由电子结构决定的, 它反映了原子之间电子云的成键重叠程度, 一般用 Mulliken 的重叠布居函数来表征. 此外, 成键双方的化学键也不仅含有单一性质的作用力, 它往往既含有共价键成分, 又含有离子键的成分. 离子键在定性上和库仑力相似, 即和净电荷有关. 静电荷  $Q(A)$  是原子 A 的原子带电荷数与原子的计算电子总布局之间差值的绝对值.

表 4 给出了磷灰石表面主要原子的电荷和共价键级的情况, 可见: (1)在  $Ca_{19}$  到 43 中, 由于  $Q(Ca_{33}) <$

表 3 主要原子轨道在前沿分子轨道的布居

Table 3 Main atomic orbital populations of some frontier molecular orbitals (a. u.)

原子轨道	Ca <sub>5</sub> [PO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> F 主要原子轨道在前沿分子轨道的布居情况												
	Ca <sub>38</sub>						P <sub>39</sub>						
	3s	3py	3pz	4s	4px	4py	4pz	2px	2py	2pz	3s	3px	3py
HOMO	2.54	1.37	0.79	44.06	23.36	4.56	8.97	0.39	0.07	0.01	0.08	3.00	0.11
LUMO	2.96	0.65	7.18	27.65	2.21	4.42	26.05	2.85	0.96	0.34	0.22	17.80	5.22

表 4 磷灰石表面主要原子的电荷和共价键级

Table 4 Electric charge and covalent bond level of main atomic of apatite surface (Au)

Q(Ca <sub>19</sub> )	Q(Ca <sub>24</sub> )	Q(Ca <sub>28</sub> )	Q(Ca <sub>33</sub> )	Q(Ca <sub>38</sub> )	Q(Ca <sub>43</sub> )	Q(P <sub>20</sub> )	Q(P <sub>25</sub> )	Q(P <sub>29</sub> )	Q(P <sub>34</sub> )	Q(P <sub>39</sub> )	Q(P <sub>44</sub> )
1.255	1.372	1.291	1.202	1.212	1.207	0.708	0.731	0.704	0.703	0.662	0.703
P(Ca <sub>19</sub> +P <sub>20</sub> )		P(Ca <sub>24</sub> +P <sub>25</sub> )		P(Ca <sub>28</sub> +P <sub>29</sub> )		P(Ca <sub>33</sub> +P <sub>34</sub> )		P(Ca <sub>38</sub> +P <sub>39</sub> )		P(Ca <sub>43</sub> +P <sub>44</sub> )	
2.035		1.897		2.005		2.095		2.127		2.090	

$Q(Ca_{43}) < Q(Ca_{38}) < Q(Ca_{19}) < Q(Ca_{28}) < Q(Ca_{24})$ , 根据  $Q(A)$  越小,  $Ca$  上的电子云密度相对越大, 参与成键重叠的电子云密度也相对较大, 可知  $Q(Ca_{33})$  的共价键增强, 而  $Q(Ca_{24})$  的共价键是相对减弱的; (2) 同理在  $P_{20}$  到 44 中, 由于  $Q(P_{39}) < Q(P_{34}) < Q(P_{44}) < Q(P_{29}) < Q(P_{20}) < Q(P_{25})$ , 可知  $Q(P_{39})$  的共价键增强, 而  $Q(P_{25})$  的共价键是相对减弱的; (3) 从成键的键级  $P(A)$  来看, 由于  $P(Ca_{38} + P_{39})$  最大, 同时通过表 1 从成键的长度得知,  $R(Ca_{19} + P_{20}) \cong R(Ca_{24} + P_{25}) \cong R(Ca_{28} + P_{29}) \cong R(Ca_{33} + P_{34}) \cong R(Ca_{38} + P_{39}) \cong R(Ca_{43} + P_{44})$ , 所以  $Ca_{38}$  和  $P_{39}$  之间所形成的共价键最强, 也就说明该位置的化学稳定性强; (4) 从成键的键级  $P(A)$  以及从成键的长度来看, 由于  $P(Ca_{24} + P_{25})$  最小, 所以可以推知  $Ca_{24}$  和  $P_{25}$  之间所形成的共价键最弱, 同时也说明该位置可表现出较强的化学活性; (5) 这些结果也和磷灰石表面主要原子轨道在前沿分子轨道的布居所得到的结论(表 3)相一致。

## 4 结论

对磷灰石的表面分子簇进行了多项计算和比较, 其结果很好的表现了磷灰石的矿物表面具有一定的活性, 但它的矿物表面活性在不同的位置具有一定的差异性。另外在磷灰石的  $Ca_{38}$  和  $P_{39}$  之间所形成的共价键最强, 也表明该成键的原子之间化学稳定性最强, 同时可以推知在磷灰石表面的其他位置, 例如  $Ca_{24}$  和  $P_{25}$  之间成键的位置上化学活性较强, 为磷灰石表面吸附有机物质及其他对人体有害的重金

属提供了理论指导。

## References

- Andzenlm, J., Wimmer, E., 1992. Density functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations and reaction energies. *J. Chem. Phys.*, 96(2): 1280-1289.
- Hong, H. L., Xiao, R. J., Min, X. M., 2004. Quantum chemistry calculation on the oxidation process of realgar surface. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(1): 95-98 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y., Peng, M. S., 2003. Advances in the researches on structural substitution of apatite. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 22(4): 413-415 (in Chinese with English abstract).
- Pan, Z. L., 1998. crystallography and mineralogy (Third Edition). Geological Publishing House, Beijing, 224-226 (in Chinese with English abstract).
- Xiao, S. X., Wang, C. Y., Chen, T. L., 1988. DFT DV-X<sub>α</sub> method applying in chemistry and solid physics. Science Press, Beijing.
- Yang, H. X., Prewitt, C. T., 1999. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO<sub>3</sub>). *American Mineralogist*, 84: 929-932.

## 附中文参考文献

- 洪汉烈, 肖睿娟, 闵新民, 2004. 雄黄矿物表面氧化过程的量子化学计算. *矿物学报*, 24(1): 95-98.
- 刘羽, 彭明生, 2003. 磷灰石结构替换的研究进展. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 413-415.
- 潘兆橹, 1998. 结晶学及矿物学(第三版). 北京: 地质出版社, 224-226.