

# 含砷黄铁矿晶体结构及性质的密度泛函理论研究

付民生, 陈林雄, 黎彩云, 许江, 柴栋, 李玉琼

广西大学 资源环境与材料学院, 广西南宁 530004

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0112-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.013

**摘要** 通过密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法研究了砷(As)在黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )中的赋存机制及其对晶体结构和性质的影响。研究表明, As 元素以取代 S 原子的方式形成含砷黄铁矿, As 元素的掺入会降低带隙, 黄铁矿晶格参数略微增大; 在含砷黄铁矿中 As 原子带正电, As 元素的掺入会影响周围原子的电荷分布以及原子间成键共价性的强弱; S、Fe 原子得到电子, 形成的 As-S 键共价性比 S-S 键强, 而 As-Fe 键为反键。通过态密度分析发现, As 4p 轨道与 S 3p 轨道及 Fe 3d 轨道发生了相互作用。  
**关键词** 含砷黄铁矿; 密度泛函理论; 晶体结构; 电子结构

## 前言

含砷黄铁矿在自然界分布广泛, 是非常重要的含砷硫化矿物之一。As 元素的氧化物及其所形成的盐类具有较强的毒性, 其中  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{As}^{5+}$  是 As 元素在自然水体中的主要存在形式, 但是  $\text{As}^{3+}$  的毒性比  $\text{As}^{5+}$  更强 60 倍<sup>[1]</sup>。在矿石开采过程中含砷黄铁矿氧化造成矿山污染, 在后续矿物加工过程中含砷黄铁矿和硫的浮选分离也难度较大, 另外, 黄铁矿呈立方体且常有完美晶形, 而砷的掺入造成黄铁矿局部晶格发生畸变, 利于金进入黄铁矿, 使含砷黄铁矿在一些矿床中成为主要的载金矿物<sup>[2-3]</sup>, 所以深入了解含砷黄铁矿结构性质可为矿山环境污染防治、砷硫分离、贵金属回收等提供指导。

目前已经有很多针对含砷黄铁矿性质的研究, 如 Blanchard 等人<sup>[4]</sup> 利用 CASTEP 模块研究了 As 进入黄铁矿的作用机理, 对比分析后认为含砷黄铁矿中的 As 是通过取代硫形成的, 而 Editius 等人<sup>[5]</sup> 研究发现一种取代铁的形式, 称之为  $\text{As}^{3+}$ -铁矿 ( $\text{As}^{3+}$ -pyrite); 高天宇<sup>[6]</sup> 通过研究含砷黄铁矿在有氧与无氧条件下对 As(III, V) 的吸附与氧化还原的作用机理, 认为 As 元素主要通过取代晶体中的 Fe(II) 和  $\text{S}_2^{(-II)}$  进入黄铁矿, 而含砷黄铁矿氧化时, 其晶体结构发生变化甚至破裂, 释放结构中的砷造成环境污染。

密度泛函理论方法(DFT)已在矿物研究方面有很多应用, 其模拟计算的数值与实验值相吻合, 对黄铁矿体的相关研究较多<sup>[7-11]</sup>。如李玉琼等<sup>[12-13]</sup> 采用密度泛函理论方法(DFT)针对黄铁矿表面和空位缺陷的影响进行研究; 陈建华等<sup>[14]</sup> 采用密度泛函理论研究空位缺陷对方铅矿电子结构和浮选的影响, 发现铅空位与硫空位缺陷对方铅矿影响不同, 其中含铅空位缺陷的方铅矿更有利于药剂吸附。当前研究主要集中在黄铁矿上, 而采用密度泛函理论方法对含砷黄铁矿的研究鲜有报道。本文研究了 As 元素在黄铁矿晶体中的赋存状态。通过对砷在黄铁矿晶体中的不同位点掺杂以及形成能计算, 确定 As 在黄铁矿晶体中的赋存方式, 并研究了 As 杂质对黄铁矿晶体结构和电子性质的影响。研究结果可以为含砷黄铁矿的赋存及晶体化学性质研究提供理论指导。

## 1 计算方法和模型

本文采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块<sup>[15-16]</sup> 在密度泛函理论(DFT)框架<sup>[17-20]</sup> 下对含砷黄铁矿体相能带结构、态密度以及 Mulliken 布居进行计算; 通过结构优化、能量计算、浓度测试, 研究含砷黄铁矿的体相性质。

首先对不同的交换关联泛函进行测试, 测试结果如表 1 所示。比较分析 5 个计算结果可知, 基于 GGA-PW91

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 广西壮族自治区大学生创新训练计划自治区级基金项目(S202110593347)

作者简介: 付民生, 男, 河南周口人, 学士, 主要从事矿物浮选研究, E-mail: 3204427429@qq.com。

通信作者: 李玉琼, 女, 广西桂林人, 博士, 副教授, 主要从事矿物浮选研究, E-mail: yql@gxu.edu.cn。

表 1 不同交换关联泛函计算结果

Table 1 Calculation results of different exchange correlation functionals

交换关联泛函	带隙/eV	能量/eV	晶格常数/Å		
			a	b	c
GGA-PBE	0.528	-5 692.243	5.370	5.370	5.370
GGA-RPBE	0.608	-5 696.233	5.407	5.407	5.407
GGA-PW91	0.550	-5 702.465	5.375	5.375	5.375
GGA-WC	0.406	-5 683.705	5.310	5.310	5.310
LDA-CA-PZ	0.375	-5 679.969	5.250	5.250	5.250

泛函计算所得的晶胞体系能量最低, 为-5 702.465 eV, 且晶格常数 a=b=c=5.375 Å(1 Å=0.1 nm) 接近实验值(a=b=c=5.416 Å), 误差为 0.76%, 为最优的实验条件, 因此采用 GGA-PW91 交换关联泛函进行后续计算。

在确定 GGA-PW91 交换关联泛函的情况下, 进一步确定平面波截断能(其他条件不变), 测试结果如图 1 所示。分析平面波截断能与能量的关系可知, 截断能在 420 eV 前, 随着截断能的增大, 能量降幅较大, 当截断能大于 420 eV 时, 能量变化微小, 趋于平稳, 因此选择 420 eV 的截断能进行计算。

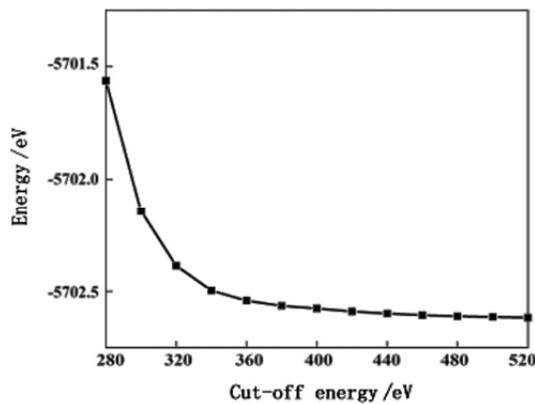


图 1 截断能与能量的关系

Fig. 1 The relationship between cut-off energy and energy

此外, 本文采用超软赝势, 其中原子赝势计算选取的价电子层分别为 S 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>、Fe 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> 和 As 4s<sup>2</sup>4p<sup>3</sup>, 其他条件设置为: 单胞、超胞分别采用 2×2×2 和 4×4×4 的 Monkhorst-Pack k 点取样密度。含砷黄铁矿的几何优化标准如下: 原子位移的收敛阈值为 0.000 2 nm, 原子间作用力的收敛阈值为 0.5 eV/nm, 原子间的内应力收敛阈值为 0.1 GPa, 最大能量改变的收敛阈值为 2.0×10<sup>-5</sup> eV/atom; 自洽迭代收敛精度为 2×10<sup>-6</sup> eV/atom; 计算态密度时的 smearing 值为 0.1 eV。所有的计算都在相同的参数下进行, 且均在倒易空间中进行。

文中形成能的计算公式如下:

$$E_{\text{for}} = E_{X\text{-replace}} + E_X - E_{\text{perfect}} - E_{\text{As}} \quad (1)$$

$$E_{\text{for}} = E_{X\text{-gap}} - E_{\text{perfect}} - E_{\text{As}} \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{for}}$  为取代 Fe 位、S 位及间隙掺杂形成含砷黄铁

矿时的形成能;  $E_{X\text{-replace}}$  为 As 原子以取代 Fe 原子、S 原子的方式掺入黄铁矿的总能量;  $E_{X\text{-gap}}$  为 As 原子通过间隙掺入黄铁矿的总能量;  $E_X$  为 X 原子的总能量(X 为 Fe 或 S 原子);  $E_{\text{perfect}}$  为体相模型的能量;  $E_{\text{As}}$  为 As 原子的能量。

本文理想黄铁矿单胞及(2×2×2)超胞模型如图 2 所示, 其中单胞的分子式为 Fe<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, 超胞(2×2×2)的分子式为 Fe<sub>32</sub>S<sub>64</sub>, 图中罗马数字所标处为 As 原子的掺杂位点。

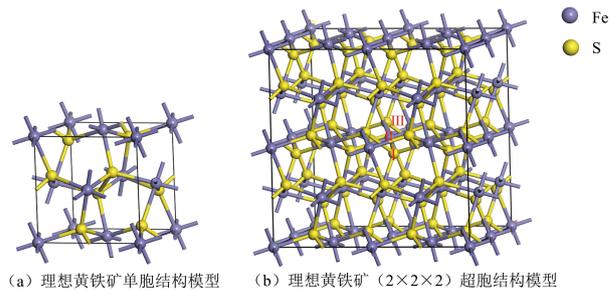


图 2 理想黄铁矿单胞及超胞(2×2×2)模型

Fig. 2 Ideal pyrite bulk unit cell (a) and supercell (2×2×2, b)

## 2 结果与讨论

### 2.1 砷在黄铁矿中的赋存方式

黄铁矿在自然界分布广泛, 晶体呈立方体, 分子式为 FeS<sub>2</sub>, 由其特性可归为等轴晶系; 每个单胞包含 4 个 FeS 分子单元, 其中 Fe 原子六配位, 位于立方晶胞的 6 个面心及 8 个顶角上, 为八面体构造; 而每个 S 原子四配位, 为四面体构造; 同时相邻两个 S 原子形成哑铃状结构, 形成 S<sub>2</sub><sup>2-</sup>阴离子。在含砷黄铁矿中, 砷原子可能以取代硫位、取代铁位和间隙掺杂三种不同的形式进入黄铁矿, 三种掺杂位置如图 2b 所示。

在体相(2×2×2)超胞中, 三种掺杂情况的方程如(1)~(3)所示:

取代 Fe 位(一个 As 取代一个 Fe)



取代 S 位(一个 As 取代一个 S)



间隙掺杂(一个 As 在晶格间隙位点中)



杂质的形成能越低, 掺杂越容易形成, 反之越难形成。首先对三种掺杂形式的形成能进行计算, 计算结果如表 2 所示。分析可知, 与取代 Fe 位、间隙掺杂时相比, 取代 S 位时形成能最低(0.652 eV), 说明在自然界中 As 原子通过取代 S 原子形成含砷黄铁矿是最可能的赋存机制; 同时取代 Fe 位的形成能(4.383 eV)

要大于间隙掺杂的形成能(1.925 eV), 因此 As 原子通过取代 Fe 原子形成含砷黄铁矿的可能性很低。此外, 所有的形成能均为正值, 说明在自然界常温常压状态下不易形成。另外, Fe 位和 S 位取代以及间隙位掺杂都使黄铁矿晶格参数变大, 特别是间隙掺杂的黄铁矿晶格参数最大。

表 2 三种不同掺杂形式计算结果

Table 2 The calculation results of three different doping concentration

掺杂方式	形成能/eV	晶格参数/Å		
		a	b	c
取代Fe位	4.383	10.793	10.794	10.793
取代S位	0.652	10.762	10.762	10.764
间隙掺杂	1.925	10.806	10.850	10.812
理想黄铁矿	-	10.747	10.747	10.747

## 2.2 不同 As 原子掺杂浓度对电子结构的影响

在确定 As 以取代 S 位形成含砷黄铁矿的基础上, 用 1 个、2 个和 3 个 As 原子取代体相中的 S 原子, 构建  $\text{Fe}_{32}\text{S}_{64-x}\text{As}_x$  的含砷黄铁矿结构模型, 进一步测试不

同掺杂浓度时的形成能以及不同掺杂浓度对含砷黄铁矿电子结构的影响, 测试的掺杂浓度模型如图 3 所示, 其中掺杂浓度分别为 1.93%、3.82% 和 5.66%, 对应的含砷黄铁矿分子式分别为  $\text{Fe}_{32}\text{S}_{63}\text{As}$ 、 $\text{Fe}_{32}\text{S}_{62}\text{As}_2$ 、 $\text{Fe}_{32}\text{S}_{61}\text{As}_3$ 。

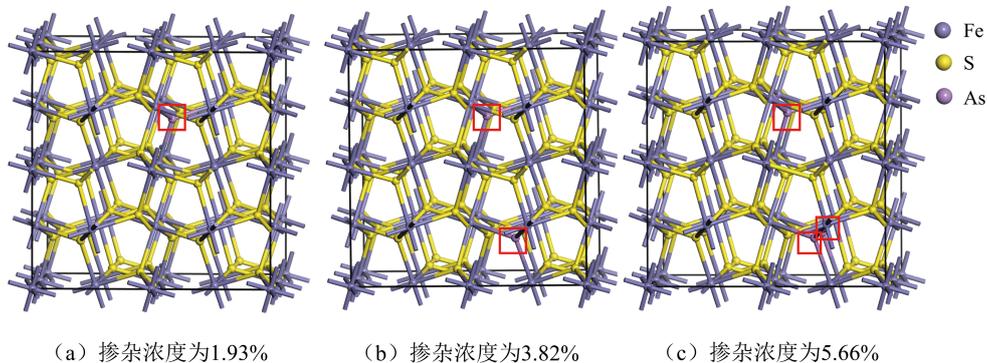


图 3 不同掺杂浓度的含砷黄铁矿体相(2×2×2)超胞模型

Fig. 3 The arsenic bearing pyrite bulk phase (2×2×2) supercell model with different doping concentration

表 3 为含砷黄铁矿不同掺杂浓度测试结果。分析可知, 随着 As 原子掺杂浓度的增大, 体系的带隙略微变小。分析表中不同掺杂浓度与晶格参数的关系可知, 随着 As 杂质的掺入, 黄铁矿晶格参数仅略微增大, 说明在研究砷浓度范围内掺杂浓度对含砷黄铁

矿晶胞参数影响不大。

此外, 还对理想黄铁矿和不同掺杂浓度的含砷黄铁矿进行能带结构和态密度分析, 理想黄铁矿以及不同掺杂浓度对应的能带结构和态密度如图 4 所示。理想黄铁矿能带结构分裂为 5 部分, 掺入 As 元素后

表 3 不同掺杂浓度对黄铁矿晶格参数和带隙的影响

Table 3 Effects of different doping concentrations on lattice parameters and band gap of pyrite

As 掺杂浓度/%	分子式	带隙/eV	晶格参数/Å		
			a	b	c
0	$\text{Fe}_{32}\text{S}_{64}$	0.554	10.747	10.747	10.747
1.93	$\text{Fe}_{32}\text{S}_{63}\text{As}$	0.538	10.762	10.762	10.764
3.82	$\text{Fe}_{32}\text{S}_{62}\text{As}_2$	0.498	10.776	10.776	10.777
5.66	$\text{Fe}_{32}\text{S}_{61}\text{As}_3$	0.509	10.792	10.788	10.796

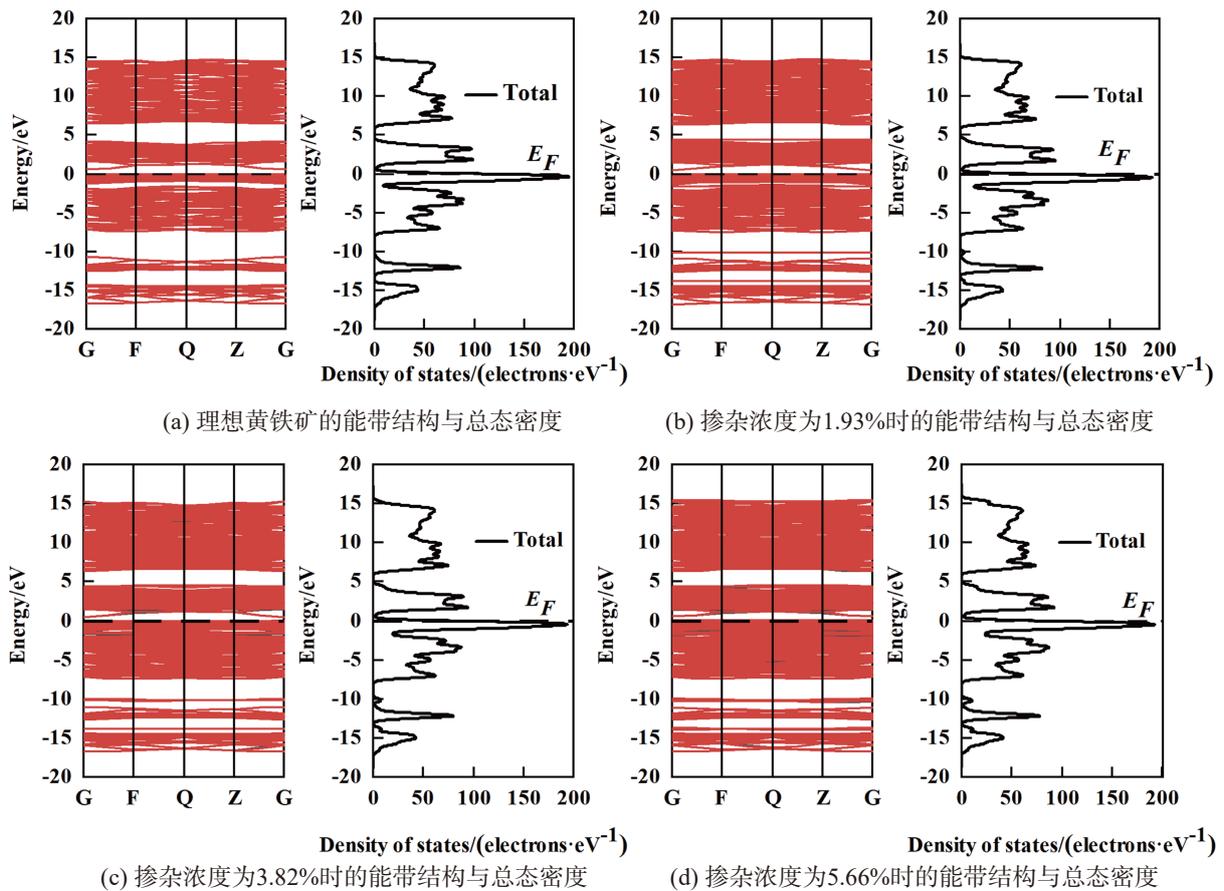


图 4 理想黄铁矿和三种掺杂浓度的能带结构与态密度  
 Fig. 4 Energy band structure and density of states of ideal pyrite and three doping concentrations

能带结构仍为 5 部分。随着掺杂浓度增大, 能带结构变化不明显, 而 3 种掺杂浓度下的态密度图相似, 仅在深部价带(-10 eV)处出现了新带, 主要由 As 4s 态组成, 说明 As 杂质浓度对黄铁矿的电子结构影响不明显。

### 2.3 晶体中原子间的相互作用

图 5 为含砷黄铁矿和黄铁矿中 As 原子及其周围成键原子的结构模型, 其中 As 原子取代图 5(a)中的 S2。

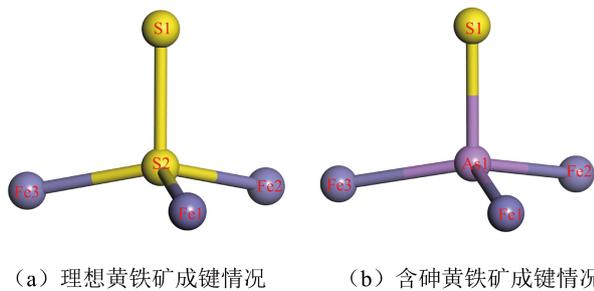


图 5 理想黄铁矿和含砷黄铁矿成键情况的结构模型  
 Fig. 5 Structural model of bonding between ideal pyrite and arsenopyrite

表 4 为理想黄铁矿和含砷黄铁矿原子的 Mulliken 键的布居, 布居值越大, 共价性越强。由表可知, 理想

黄铁矿中 S2-S1 键布居为 0.26, 键长为 2.179 Å, 含砷黄铁矿中 As1-S1 键布居为 0.45, 键长为 2.253 Å; 在理想黄铁矿中三个 S-Fe 键布居均为 0.48, 键长为 2.241 Å, 而在含砷黄铁矿中, As1-Fe1、As1-Fe2 和 As1-Fe3 键布居均为-0.06, 键长分别为 2.321 Å、2.320 Å、2.299 Å。As-Fe 键的布居均小于 S-Fe 键且为负值, 键长大于 S-Fe 键。结果表明, 掺入 As 元素形成的 As-S 键共价性强于 S-S 键, 而形成的 As-Fe 键为反键。

进一步分析了 As 原子及其周围成键原子的 Mulliken 电荷布居。表 5 分别为理想黄铁矿和含砷黄铁矿的

表 4 理想黄铁矿和含砷黄铁矿原子的 Mulliken 键布居  
 Table 4 Mulliken bond population of ideal pyrite and arsenic bearing pyrite

矿物	键	布居	键长/Å
理想黄铁矿	S2-S1	0.26	2.179
	S2-Fe1	0.48	2.241
	S2-Fe2	0.48	2.241
	S2-Fe3	0.48	2.241
含砷黄铁矿	As1-S1	0.45	2.253
	As1-Fe1	-0.06	2.321
	As1-Fe2	-0.06	2.320
	As1-Fe3	-0.06	2.299

表 5 理想黄铁矿和含砷黄铁矿原子的 Mulliken 电荷布居  
Table 5 Mulliken charge population of ideal pyrite and arsenic bearing pyrite

矿物	原子类型	s	p	d	Total	Charge/e
理想黄铁矿	S	1.80	4.11	0.00	5.91	0.09
	Fe	0.35	0.66	7.18	8.19	-0.19
含砷黄铁矿	S	1.79	4.22	0.00	6.00	0.00
	Fe	0.41	0.71	7.18	8.30	-0.30
	As	0.96	3.09	0.00	4.05	0.95

Mulliken 电荷布居, 可知理想黄铁矿中 S 原子价电子构型为  $S 3s^{1.80}3p^{4.11}$ , 电子总数为 5.91 e, S 原子带正电, 电荷量为 +0.09 e; Fe 原子价电子构型为  $Fe 3d^{7.18}4s^{0.35}4p^{0.66}$ , 电子总数为 8.19 e, Fe 原子带负电, 电荷量为 -0.19 e.

在含砷黄铁矿中, As 原子价电子构型为  $4s^{0.96}4p^{3.09}$ ,

电子总数为 4.05, 失去 0.95 e, 说明含砷黄铁矿中 As 原子带正电, 电荷量为 +0.95 e; S 原子、Fe 原子的价电子构型分别为  $S 3s^{1.79}3p^{4.22}$ 、 $Fe 3d^{7.18}4s^{0.41}4p^{0.71}$ , 电子总数分别为 6.00 e、8.30 e, 相比理想黄铁矿中的 S、Fe 原子, 含砷黄铁矿的 S、Fe 原子得电子, 电荷量分别增加 0.09 e 和 0.11 e, 说明 S 和 Fe 原子得到了电荷, 电子从 As 原子转移到 S、Fe 原子。

图 6 为掺杂前后原子的态密度分布图。图 6(a)、图 6(b) 对应理想黄铁矿中原子的态密度分布, 分析可知, 在深部价带 -17~-10 eV 之间由 S 3s 态贡献; 在 -8~-1.5 eV 范围内主要由 S 3p 和 Fe 3d 态贡献, 在费米能级附近(价带最大处) Fe 3d 态的贡献最大, 而且此处的 Fe 3d 态局域性很强; 在导带 1~5 eV 范围内态密度主要由 S 3p 和 Fe 3d 态贡献; 在 6~15 eV 范围内主要由 Fe 4s、Fe 4p 态贡献。

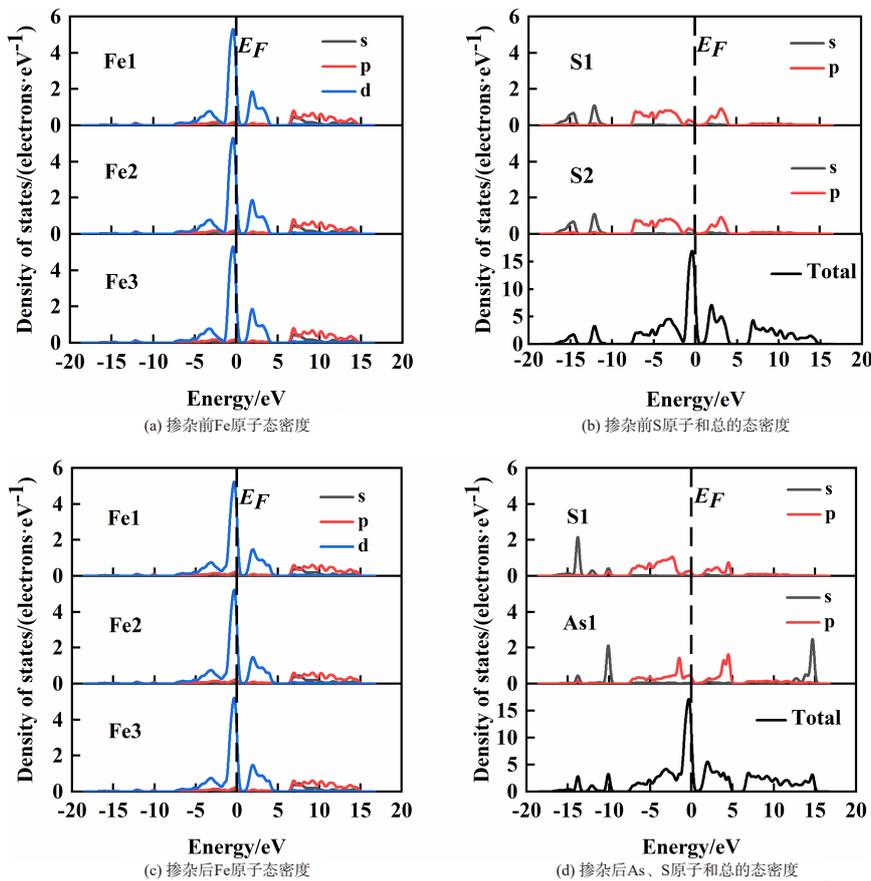


图 6 掺杂前后原子的态密度分布图  
Fig. 6 Density of states distribution of atoms before and after doping

对比分析掺杂前后的原子态密度可知, 砷掺杂后, 在深部价带 -17~-10 eV 之间出现了 As 4s 态; 掺杂前后 Fe 原子的态密度相似, S 原子的态密度由掺杂前 -17~-13 eV、-13~-11 eV 范围内两个部分分裂为 -16~-14 eV、-14~-13 eV、-13~-11 eV 和 -11~-10 eV 范围内四个部分; 此外, As 4p 态在 -8~1 eV 之间也产生

了贡献, As 4p 与 Fe 3d、As 4p 与 S 3p 态发生重叠电子相互作用强; 此外, 掺杂前 Fe 原子的 3d 态明显被分割为 -8~-1.5 eV 和 -1.5~1 eV 两部分, 但掺杂后分割不明显; As 的掺入使 S 原子在 -8~-5 eV 之间态密度减少; 在导带 1~5 eV 之间也有 As 4p 贡献, 掺杂前后 Fe 原子态密度略微减少, S 原子态密度明显减少; 在

更高的导带 6~15 eV 之间 As 4s 态产生了贡献, Fe、S 原子态密度几乎不受影响。结果表明, As 的掺入对 Fe 原子态密度的影响主要在 -8~1 eV 之间, 砷掺杂对 S 原子态密度的影响较大, -17~-10 eV 范围分裂出四个峰, -8~-5 eV 和 1~5 eV 间态密度减少, 对铁原子的影响主要为其在价带处的 3d 态连续性增强。

### 3 结论

本文对 As 在黄铁矿中的赋存机制、不同掺杂浓度对电子性质的影响以及原子的相互作用进行了研究, 分析 As 的掺入对理想黄铁矿晶体结构和电子性质的影响, 为含砷黄铁矿后续浮选分离的药剂选择提供指导意义, 得出结论如下:

(1) As 元素通过取代 S 位形成含砷黄铁矿时形成能最低, As 以取代 S 的方式进入黄铁矿晶体中。掺入砷杂质使黄铁矿晶格发生一定程度的膨胀, 但在低浓度时膨胀程度较小。

(2) As 掺入后, As—S 键的布居与键长均大于 S—S 键, As—S 键共价性更强, 而三个 As—Fe 键长差别不大, 键布居相同且小于 0, 形成 As—Fe 反键。

(3) 含砷黄铁矿中 As 原子本身失电子, 带正电。相比理想黄铁矿, As 元素的掺入影响周围原子的电荷分布, 电子在 As、S 和 Fe 原子间转移, 方向由 As 到 S、Fe 原子。As 元素的掺入会降低体系带隙, 在深部价带(-10 eV)处出现主要由 As 4s 态组成的新带; As 浓度变化对黄铁矿的电子结构影响不明显。As 杂质使 -8~1 eV 范围内的 Fe 3d 态分割成两部分, 深部价带的 S 原子态密度分裂为四个峰, 而 S 原子 -8~-5 eV 和 1~5 eV 范围内的态密度有不同程度的减少, 对 Fe 原子的影响主要为其在价带处的 3d 态连续性增强。

### 参考文献:

- [1] 杨婷婷, 柏耀辉, 梁金松, 等. 微生物对砷的氧化还原竞争[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 609-614.  
YANG T T, BAI Y H, LIANG J S, et al. Competitive microbial oxidation and reduction of arsenic[J]. Environmental science, 2016, 37(2): 609-614.
- [2] 陈懋弘, 毛景文, 陈振宇, 等. 滇黔桂“金三角”卡林型金矿含砷黄铁矿和毒砂的矿物学研究[J]. 矿床地质, 2009, 28(5): 539-557.  
CEHN M H, MAO J W, CHEN Z Y, et al. Mineralogy of arsenian pyrites and arsenopyrites of Carlin-type gold deposits in Yunnan-Guizhou-Guangxi “golden triangle” area, southwestern China[J]. Mineral Deposits, 2009, 28(5): 539-557.
- [3] 邹明亮, 黄宏业, 刘鑫扬, 等. 华南诸广岩体中段含砷黄铁矿特征及其与铀成矿关系[J]. 地质论评, 2017, 63(4): 1021-1039.  
ZOU M L, HUANG H Y, LIU X Y, et al. Characteristics of arsenic bearing pyrite in the middle section of Zhuguang rock body in South China and its relationship with uranium mineralization[J]. Geological Review, 2017, 63(4): 1021-1039.
- [4] BLACHARD M, ALFREDSSON M, BRODHOLT J, et al. Arsenic

incorporation into FeS<sub>2</sub> pyrite and its influence on dissolution: A DFT study[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2006, 71(3): 624-630.

- [5] DEDITIUS A P, UTSUNOMIYA S, RENOCK D, et al. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(12): 2919-2933.
- [6] 高天宇. 含砷黄铁矿对 As(III, V) 的吸附与氧化还原行为的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.  
GAO T Y. Adsorption and redox behavior of arsenic bearing pyrite on As[D]. WuHan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [7] EDELBRO R, SANDSTROM A, PAUL J. Full potential calculations on the electron bandstructures of Sphalerite, Pyrite and Chalcopyrite[J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1/2/3/4): 300-313.
- [8] OERTZEN G U, JONES R T, GERSON A R. Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2005, 32(4): 255-268.
- [9] WOMES M, KARNATAK R C, ESTEVA J M, et al. Electronic structures of FeS and FeS<sub>2</sub>: X-rayabsorption spectroscopy and band structure calculations[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58(2): 345-352.
- [10] OERTZEN G U, SKINNER W M, NESBITT H W. Ab initio and x-ray photoemission spectroscopy study of the bulk and surface electronic structure of pyrite (100) with implications for reactivity[J]. Physical Review B, 2005, 72(23): 235427.
- [11] OPAHLE I, KOEPERNIK K, ESCHRIG H. Full potential band structure calculation of iron pyrite[J]. Computational Materials Science, 2000, 17(2/3/4): 206-210.
- [12] 李玉琼, 陈建华, 陈晔. 空位缺陷黄铁矿的电子结构及其浮选行为[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1435-1441.  
LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y. Electronic Structures and Flotation Behavior of Pyrite Containing Vacancy Defects[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1435-1441.
- [13] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 等. 黄铁矿(100)表面性质的密度泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 919-926.  
LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y, et al. Density functional theory calculation of surface properties of pyrite and its influence on flotation[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 919-926.
- [14] 陈建华, 王楠, 陈晔, 等. 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[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1815-1821.  
CHEN J H, WANG L, CHEN Y, et al. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1815-1821.
- [15] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift fure Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [16] SEGALL M D, LINDAN P J D, PRONBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [17] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1998: 1-26.  
XIE X D, LU D. Energy band theory of solids[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1998: 1-26.
- [18] MARZARI N, VANDERBILT D, PAYNE M C. Ensemble density-functional theory for ab-initio molecular dynamics of metals and finite-

- temperature insulators[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1337-1340.
- [19] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689-746.
- [20] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): 1133-1138.

## Density Functional Theory Study on Crystal Structure and Properties of Arsenic-bearing Pyrite

FU Minsheng, CHEN Linxiong, LI Caiyun, XU Jiang, CHAI Dong, LI Yuqiong

*School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*

**Abstract:** The occurrence mechanism of arsenic (As) impurity in pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) and its effect on the crystal structure and properties of pyrite were calculated by density functional theory (DFT) plane-wave pseudopotential method. The results showed that arsenic bearing pyrite was formed by As substitution for S. The incorporation of As would reduce the band gap and slightly increased the lattice parameters of pyrite. In arsenic bearing pyrite, As atom was positively charged. In addition, the incorporation of As element would affect the charge distribution of surrounding atoms and the strength of bond covalency between atoms. S and Fe atoms obtained electrons, and the covalency of As—S bond was stronger than that of S—S bond, while the As—Fe bond was anti-bonding. Through the density of states (DOS) analysis, It was found that As 4p orbital interacted with S 3p orbital and Fe 3d orbital.

**Keywords:** arsenic bearing pyrite; density functional theory; crystal structure; electronic structure

引用格式: 付民生, 陈林雄, 黎彩云, 许江, 柴栋, 李玉琼. 含砷黄铁矿晶体结构及性质的密度泛函理论研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 112-118.

FU Minsheng, CHEN Linxiong, LI Caiyun, XU Jiang, CHAI Dong, LI Yuqiong. Density functional theory study on crystal structure and properties of arsenic-bearing pyrite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(5): 112-118.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)