

氧化铬绿晶胞参数变化与颜料性能关系初探

杨丽君 魏锡文* 吴育全# 刘春# 桑宏齐#

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044 *重庆民丰农化集团 重庆 400033)

摘 要 对国内外一些有代表性的铬绿产品进行了晶体结构和色度色差分析。以 Bayer 标准铬绿样品的晶胞参数为基点,使用 UHF/6-311G 方法,对氧化铬绿模型体系进行了从头计算和理论分析。结果表明,在所选各铬绿样品晶胞参数偏离 Bayer 样品参数的范围内,Bayer 样品并不处于总能量最低点;晶胞参数的微小变化对铬绿颜料性能有明显影响;晶胞参数增大比减小对颜料性能的影响大;氧化铬绿颜料性能对晶胞参数 a 的改变比对参数 c 的改变要敏感。

关键词 氧化铬绿 晶胞参数 从头计算 吸收光 呈色

The Original Study of Connection between Chrome Green's Lattice Parameters and Its Properties

Yang Lijun, Wei Xiwen*, Wu Yuquan#, Liu Chun#, Sang Hongqi#

(Department of chemistry, Chong Qing University, Chongqing 400044; #Chongqing Minfeng Nonghua Group, Chongqing 400033)

Abstract The crystal structure, chroma and chromatism of chrome greens were analyzed. Using ab initio calculation at the UHF level with a 6-311G basis set, the cluster models of chrome greens were calculated and the results were analyzed by taking Bayer standard sample's lattice parameters as basic point. It shows that, in the range of the deviation among the lattice parameters, the Bayer sample's energy is not at the lowermost point; that the little change of lattice parameters will bring obvious effect to properties of the pigments; that the increase of lattice parameters has more influence on properties of the pigments than that the decrease of it; the properties of the pigments are more sensible to the change of the parameter a than to the change of the parameter c .

Key words Chrome green, Lattice parameter, Ab initio, Absorbed light, Showing hue

氧化铬绿是重要的无机颜料。刚玉晶体结构型氧化铬有高的着色力、高热稳定性、机械稳定性及耐化学腐蚀等特点。颜料级氧化铬绿要求有良好的色光、着色力、遮盖力等,这些性质与其结构状态密切相关。氧化铬绿的颜料特征与粒子的团聚结构、表面结构、晶体结构、原子簇结构、正负离子配位结构有很大的关系,其中起主导作用的是 Cr^{3+} 及其周围作八面体配位的 O^{2-} 的影响^[1],这种影响在空间上受晶胞大小的限定,并通过改变晶胞内部的电荷密度分布而改变颜料的可观察性质。按 Pauling 关于离子结构的多面体观点,氧化铬的晶体结构可看成铬氧八面体按一定的方式在三维空间连接而成,因此,铬氧八面体是决定其性质的基本结构单元。考察这一基本单元的构造特征及其电子分布状态,将有利于深入了解氧化铬绿的构效关系,为提高该类产品的颜料性能提供帮助。

杨丽君 女,26岁,硕士生,现从事材料化学的研究。*联系人

2002-05-07 收稿,2002-09-24 修回

目前我国颜料级铬绿的生产已具备一定规模,但由于种种原因,产品质量与国际先进水平仍有不少差距,而对于导致这种差距的本质原因的研究尚少见报导。为此,本文选取德国 Bayer 公司的标准氧化铬绿样品和民丰农化集团提供的几种有代表性的铬绿样品进行了色度色差测定及 X 射线衍射研究,同时用量子化学从头计算方法进行了理论计算,并对有关结果进行了比较分析。

1 实验部分

1.1 X 射线衍射分析

用 D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪(日本理学)进行测试。测定结果表明,各样品均属三方晶系,取六方晶胞,得各颜料晶胞参数及其和 Bayer 样品晶胞参数(a_0 和 c_0)的差值百分比结果如表 1 所示。

表 1 各样品晶胞参数值及其与 Bayer 样品的比较
Tab.1 Samples' lattice parameters and its deviation with Bayer sample's

样品	a /nm	$(a-a_0)/a_0$	c /nm	$(c-c_0)/c_0$	轴比
Bayer	0.49588	0.000%	1.35912	0.000%	2.7408
国产 1 [#]	0.49614	0.052%	1.35978	0.048%	2.7407
国产 2 [#]	0.49560	-0.056%	1.39912	0.000%	2.7424
国产 3 [#]	0.49534	-0.109%	1.35978	0.048%	2.8178

由表 1 可知,上述三种国产氧化铬绿与 Bayer 样品晶胞参数的大小差值范围分别为:参数 a 在 0.11% 以内;参数 c 在 0.05% 以内。考虑到铬绿颜料产品种类繁多,某些产品晶胞参数有可能处于更大变化范围,因此在后面的计算中将参数变化范围扩大至: a 在 $\pm 0.12\%$ 内; c 在 $\pm 0.06\%$ 内,并就在这一范围内晶胞参数的改变对氧化铬绿颜料性能的影响情况进行了初探。

1.2 色度和色差测定

利用 CR-10 岛津色度计,测得各颜料样品在 CIELAB 空间的色坐标如表 2 所示。从表 2 可以看出, Bayer 样品的亮度、色饱和度均明显高于国产三种样品。以锌铝白进行调色制成色板,肉眼可见 Bayer 样品呈黄绿色,国产样品呈湖蓝色。

表 2 色度和色差测定结果
Tab.2 Testing results of chroma and chromatism

	L	A	B	C	ΔE	ΔH
Bayer	38.4	-18.7	19.2	26.8	—	—
国产 1 [#]	31.7	-16.1	14.4	21.7	8.64	1.94
国产 2 [#]	31.4	-16.5	14.9	22.3	8.50	1.73
国产 3 [#]	30.6	-17.2	15.7	23.3	8.68	1.50

L 为亮度, A 和 B 为色度坐标, C 为色饱和度, ΔE 为色差, ΔH 为色调差

2 计算方法

采用 UHF 方法和 DFT 方法,先对 Bayer 产品进行了模型计算。以 $[\text{CrO}_6]^{9-}$ 八面体簇模型中的 Cr^{3+} 为坐标原点,用 STO-4G、STO-6G 及其它一些基组^[2]的计算显示,选用 6-311G 基组进行 UHF 计算给出的总能量不仅较所选其它基组低,也与以 B3LYP 为模型泛函、STO-4G 为基

组的 DFT 方法结果相当, 但后者所花费的机时要长得多。故以下计算讨论均在 UHF/6-311G 水平上进行, 收敛判据为 10^{-6} a.u.。所有计算均用 Gaussian-98W 程序完成。

3 结果分析

3.1 晶胞参数 a 、 c 及总能量的变化

在前述晶胞参数变化范围内选择了 9 个点作计算, 其中第 5 个点为 Bayer 标准氧化铬绿。氧化铬绿总能量随晶胞参数 a 、 c 的变化情况如图 1, 图 2 所示。

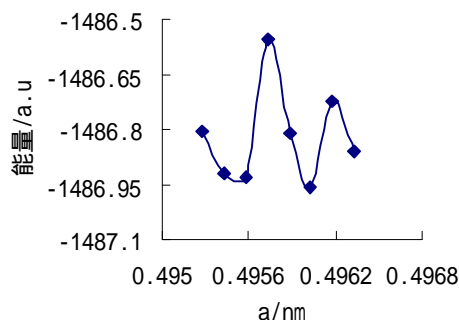


图 1 总能量随晶胞参数 a 的变化

Fig.1 Plot of energy vs parameter a

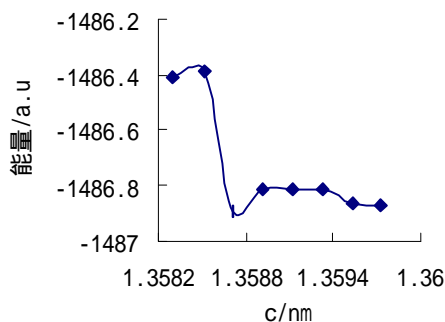


图 2 总能量随晶胞参数 c 的变化

Fig.2 Plot of energy vs parameter c

Bayer 样品的总能量值为 -1486.8095 (a.u.)。由图 1、图 2 可见, 第五个点(Bayer 样品)并不是总能量的最低点。在它的右边, 即体积略有膨胀的情况下还有总能量更低的位置, 因而在较高的温度下, 可能得到化学稳定性更大的产品, 这与铬绿生产中的实际情况相符。在 Bayer 样品的左侧即在体积压缩的情况下也有类似的情况, 但因为铬绿颜料通常都是通过热分解反应制备的, 国内产品的生产温度一般较 Bayer 产品高, 故本文主要考虑晶胞参数增大的情况。另外, 从图中还可看到, 在 Bayer 样品的附近的微小区域内, 总能量对参数 a 的变化更敏感, 这可能是在参数 a 方向具有比参数 c 方向更大的原子密度所致。当 a 增加到 $+0.12\%$ 和 c 增加到 $+0.06\%$ 时, 能量显著升高, 分别为 -1338.4935 和 -1320.4191 (a.u.), 究其原因, 可能是 Cr-O 原子之间的作用力急剧减小、键能迅速下降所致。(在图 1、图 2 中这两个点未标出)。

3.2 能级分布与光学特征

晶体的呈色机理总的可概括为两类: 一类是由于在可见光的作用下, 晶体内部发生电子跃迁过程所引起的; 另一类则是由物理光学过程所致^[3]。对铬绿晶体, 其呈色主要是由 Cr^{3+} 中电子的 $d \rightarrow d$ 跃迁或电荷转移产生, 因此在计算分析时重点关注由 Cr^{3+} 的 3d 轨道、4p 轨道和 O 的 2p 轨道所组成的分子轨道, 包括它们的能级位置、成带趋势、电子占有情况和可能的跃迁。这些轨道大都位于前线轨道附近, 有些本身就是 HOMO 和 LUMO。由于量子尺寸效应, 在 Fermi 能级附近的分子轨道能级分布密度较大, 因而光学跃迁不仅存在于 HOMO \rightarrow LUMO 能级之间, 在 Fermi 能级附近的其它能级间, 包括带内和带间, 也有一定的跃迁几率^[4]。因此, 除 $0 \rightarrow 1$ 跃迁外, 还应考虑 $-1 \rightarrow 0$, $-1 \rightarrow 1$ 跃迁(其中 0 表示 HOMO 能级, 1 和 -1 分别表示其上面或下面的能级, α 、 β 分别表示上下自旋)。表 3、表 4 分别列出了随着晶胞参数 a 和 c 值相对 Bayer 样品晶

胞参数发生不同偏离时, 相应模型体系 Fermi 能级附近可能对颜色特征产生影响的光谱跃迁能级及其吸收波长。

3.2.1 晶胞参数 a 改变后颜料的能级分布与电子跃迁 在晶胞参数 a 方向电子密度较大, 参数 a 的改变将会引起颜料性能较大的改变。只改变参数 a 的计算结果列于表 3。

表 3 a 取不同数值时的电子跃迁及对应波长(nm)
Tab.3 Electron transition and absorbed wavelength with difference parameter a (nm)

$\Delta a/\%$		-0.12	-0.09	-0.06	-0.03	0.00	+0.03	+0.06	+0.09
α 电子	0 \rightarrow 1	632				629		668	
	-1 \rightarrow 1					444			
β 电子	0 \rightarrow 1	730	537		548	636		687	
	-1 \rightarrow 0			681					
	-1 \rightarrow 1				540	633		612	

从表 3 可以看出, Bayer 样品的 α , β 均有较强的 0 \rightarrow 1 跃迁, 其吸收光波长在 630nm 附近。此外还有-1 \rightarrow 1 跃迁, 吸收光波长分别为 444、630nm。吸收了这些波长的光以后, Bayer 样品显示出带黄的绿色。另外, 在参数 a 膨胀 0.06% 处也出现较强跃迁, 其吸收光波长在 600~700nm 范围, 没有 400nm 左右的吸收, 预示这种颜料将会呈现更深的绿色。事实上这与国产 2[#]样品的情况相近。另外, 在参数 a 压缩 0.12% 时有较强的 0 \rightarrow 1 跃迁, 其吸收光波长为 632 nm、730nm, 没有 440nm 左右的吸收, 预示这种颜料呈色将向偏暖色方向移动。在参数 a 膨胀 0.03%、0.09% 处, 轨道之间的跃迁不是发生在前线轨道附近, 而且这些跃迁的吸收光波长也只有很少一部分在可见光区, 强度很弱, 故表中未列出其跃迁及吸收光波长。

3.2.2 晶胞参数 c 改变时颜料的能级分布与电子跃迁 相对晶胞参数 a 方向来说, 在晶胞参数 c 方向电子密度较小, 因而参数 c 改变时各颜料的性能变化不如参数 a 改变时明显。只改变参数 c 的计算结果列于表 4。

表 4 c 取不同数值时的电子跃迁及对应波长(nm)
Tab.4 Electron transition and absorbed wavelength with difference parameter c (nm)

$\Delta c/\%$		-0.06	-0.045	-0.03	-0.015	0.0	+0.015	+0.03	+0.045	+0.05
α 电子	0 \rightarrow 1				632	629				
	-1 \rightarrow 1					444	505			489
	-1 \rightarrow 0						626			657
β 电子	0 \rightarrow 1	689	638		638	636	636	513	528	635
	-1 \rightarrow 1	633	634	500	636	633	633			633
	-1 \rightarrow 0							513		

由表 4 可以看出, 与前面分析的呈黄绿色的 Bayer 样品进行对比, 在颜料的晶胞参数 c 膨胀 0.015% 和 0.05% 时, 虽无较强的 α 跃迁, 但有强的 β 的 0 \rightarrow 1 跃迁, 除在 630nm 左右的吸收外, 在 400~500nm 波长范围也有吸收, 因此在参数 c 膨胀 0.015%、0.05% 处应有接近 Bayer 样品的呈色性质。事实上, 参数 c 增加 0.05% 时与国产 1[#]和 3[#]样品参数接近, 这与在实验 1.2 中所得结果是基本一致的。

在晶胞参数 c 压缩时, 除在 -0.015% 处之外, 几乎没有 α 电子的跃迁, 但都有 β 电子的 0 \rightarrow 1

跃迁, 其跃迁吸收波长均在 630nm 附近, 这表明在一定范围内, 在参数 c 方向压缩时对颜料呈色性能的影响比在该方向膨胀时要小。

在实际的样品中, 常常是晶胞参数 a 和 c 都相对 Bayer 样品发生偏离, 这就必须具体分析。对表 1 所给出的三种国产样品与 Bayer 样品相比, 2# 的色相偏黄绿(仅参数 a 值膨胀约 0.056%); 1# 的参数 a 值膨胀较小, 但参数 c 值也略有变化, 目视颜色偏深, 但仪器测得的色相略偏黄色; 3# 的参数 c 值变化与 1# 一致, 但参数 a 值变化较大, 目测其样品已呈草绿色, 比另外两个样品明显偏离 Bayer 样品的色相。从参数 a 、 c 变化对颜料性能的影响分析结果来看, 晶胞的长大比晶胞的缩小对颜料性能的影响大, 因此厂家在颜料生产时应注意调整和保护晶型。

本文计算所用模型较小, 主要只考虑了铬氧八面体内部的配位场作用, 对铬氧八面体之间及晶格相互作用等未作讨论, 因此所得结论与实际情况尚有一定差距, 进一步的研究仍在进行中。

4 结论

在所考察的几种铬绿样品中, 作为参考的 Bayer 标准样品, 其总能量并不是最低的, 但它主要的跃迁吸收光波长均在 600~700nm 和 400~500nm 范围, 因而呈现出较理想的绿色。三种国产铬绿样品的晶胞参数与 Bayer 样品存在不同的差别, 导致了它们在色度、色差等方面的差异。总体考虑, 晶胞参数 a 向的变化比参数 c 向的变化对颜料性能的影响大, 晶胞的长大比晶胞的缩小对颜料性能的影响更明显。

参考文献

- [1] 温树林. 材料结构科学. 北京: 科学出版社, 1986: 189~250.
- [2] 张瑞勤, 步宇翔, 李述汤 等. 中国科学(B 辑), 2000, 30(5): 419~427.
- [3] 方容川. 固体光谱学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 57~97.
- [4] 谢希德, 陆 栋. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社, 1998: 75~83.