

## KDP 晶体固 - 液界面吸附行为的分子模拟研究\*

周广刚<sup>1)</sup> 卢贵武<sup>1)†</sup> 矫玉秋<sup>1)</sup> 李英峰<sup>2)</sup> 王坤<sup>1)</sup> 于养信<sup>2)</sup>

1) (中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 中国石油大学理学院, 北京 102249)

2) (清华大学化工系, 北京 100084)

(2010年11月22日收到; 2011年3月29日收到修改稿)

通过构建晶体表面 -KDP 分子界面吸附结构模型, 采用分子动力学和密度泛函计算方法研究 KDP 分子在 (001) 和 (010) 面吸附的物理化学过程, 考察了温度对物理吸附行为的影响. 研究表明: KDP 晶体表面的吸附过程和生长习性主要由化学吸附主导, 化学吸附能的计算表明  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元在 (001) 界面的结合能是 (010) 界面结合能的 2.86 倍; 在饱和温度附近,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在 KDP 界面的物理结合能随温度的变化呈现振荡特征, 溶液中有较多的离子团簇形成, 溶液变得很不稳定; 当温度从 323 K 降低至 308 K 时, 水分子在界面的结合能总体呈下降趋势, 而 KDP 分子在界面的吸附能总体呈上升趋势, 脱水过程是水分子和  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在固液界面边界层竞争吸附的结果. 研究结果对确定晶体生长界面动力学过程发展和完善晶体生长理论有重要意义.

关键词: 分子动力学, 双层结构模型, 结合能

PACS: 02.70.Ns, 65.40.gp

## 1 引言

KDP 晶体是一种性能优异的非线性光学材料, 它具有较大的非线性光学系数、较高的光损伤阈值, 目前已经广泛应用于电光调制、倍频技术和惯性约束核聚变等领域<sup>[1-3]</sup>. 从过饱和溶液中培养 KDP 晶体材料, 通常按溶液中生长基元的形成、生长基元在溶液和固液界面的扩散、生长基元在界面的吸附三个过程建立相应的晶体生长理论模型<sup>[4]</sup>. 对于生长基元的结构和固液界面吸附过程的微观机制, 国内外学者已开展了大量的实验和理论研究工作. 仲维卓等<sup>[5]</sup>对 KDP 晶体固 - 液界面边界层的结构采用 Raman 光谱技术进行实时观察, 提出晶体生长基元为  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子, 认为各族晶面生长速率的不同主要来源于 K—O 和 H—O 键的方位角差异. 卢贵武等<sup>[6]</sup>用 Raman 光谱实验研究了 KDP 晶体生长溶液中固液界面边界层中团簇结构的形成过程, 发现在晶体生长溶液中,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  阴离子有二聚化倾向, 在距晶面 100  $\mu\text{m}$

附近  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  阴离子二聚物开始形成, 并随与界面的接近其浓度不断增高. Stack 等<sup>[7]</sup>用量子化学方法研究了 KDP 分子在晶体生长界面的吸附行为, 分析讨论了 (010) 面和 (100) 面的吸附能以及生长速率的差异. Asakuma 等<sup>[8]</sup>采用从头计算方法研究了金属杂质离子对于 KDP 晶体生长习性的影响, 发现 KDP 和 ADP 晶体的界面生长习性可以利用静电势分布来解释. Ren 等<sup>[9]</sup>研究了 KDP, ADP 和 KADP 三种晶体的基本生长习性, 从实验和理论两个方面探讨了温度、摩尔比浓度对饱和溶液中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{K}^+$  的吸附行为的影响. 刁立臣和黄炳荣<sup>[10]</sup>、Teng 等<sup>[11]</sup>研究了晶面生长薄层的生长机制和晶体包裹体的形成过程, 表明流体力学条件的不对称性和晶型的不完美可以诱导晶面薄层的生长. 本文通过构建晶体表面 KDP 分子 - 水界面超分子结构模型, 采用分子动力学和从头计算方法研究 KDP 分子在 (001) 和 (010) 面吸附的物理化学过程, 考察温度对吸附行为的影响, 分析讨论不同界面生长速率差异的微观机制, 为控制 KDP 晶型和

\* 教育部科学技术研究重点项目基金(批准号: 108023)资助的课题.

† E-mail: lugw@cup.edu.cn

提高生长速率提供理论依据.

## 2 方法

### 2.1 物理吸附过程分子动力学模拟

KDP 晶体在室温下属于四方晶系, 空间群为  $I\bar{4}2d$ , 点群为  $D_{2d}$ , 晶胞参数为  $a = b = 0.74532(3)$  nm,  $c = 0.69742(5)$  nm, 其晶胞的原子结构模型见图 1. 模拟的晶体表面由  $3 \times 3$  个 KDP 晶胞构成, 其厚度为 2 个磷酸二氢钾分子厚度, 其结构模型如图 2 所示. 其中图 2(a) 代表 (001) 晶面, 含 H 键周期边界链平行于 (001) 晶面; 图 2(b) 代表 (010) 晶面, 含 H 键周期边界链垂直于 (010) 晶面.

饱和温度为 313 K 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  水溶液的密度为 1.15 g/mL, 其饱和浓度为 33.5 g/100 g 水. 根据这一浓度得到的各物种的粒子数之比为

$$N_{\text{水}} : N_{\text{钾}} : N_{\text{阴离子}} = 22 : 1 : 1.$$

为了降低计算量, 本文设定  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  水溶液由 110 个水分子 (图 3 中“L”形结构表示)、5 个  $\text{K}^+$  (图 3

中较大白色小球表示) 和 5 个  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (图 3 中黑色四面体表示) 构成, KDP 水溶液无定型组织结构模型如图 3.

将 KDP 溶液无定型组织结构模型与 KDP 晶面叠合, 并在  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  水溶液上方预留 30.0 nm 的弛豫空间, 得到“晶面- $\text{K}^+$ - $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -水分子”吸附体系双层结构模型如图 4, 其中 (a) 为 (001) 晶面的双层生长结构模型, (b) 为 (010) 晶面的双层生长结构模型.

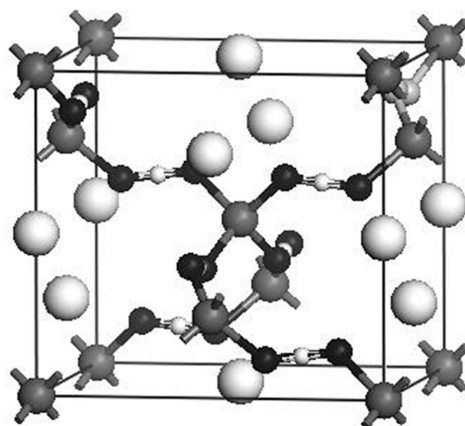


图 1 KDP 晶体晶胞结构图 图中灰球代表 P 原子, 大白球代表 K 原子, 小白球代表 H 原子, 黑球代表 O 原子

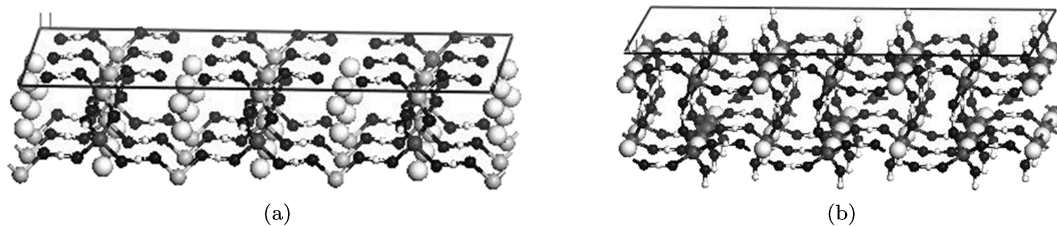


图 2 KDP 晶体的 (001) 面 (a) 和 (010) 面 (b) 各原子标记见图 1

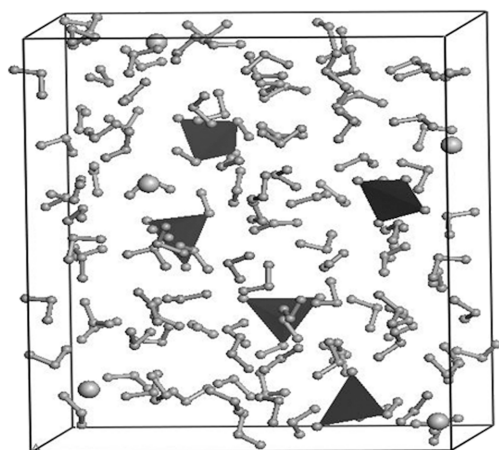


图 3 KDP 水溶液模型 大白色球代表  $\text{K}^+$ , 黑色四面体代表  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 其余为水分子

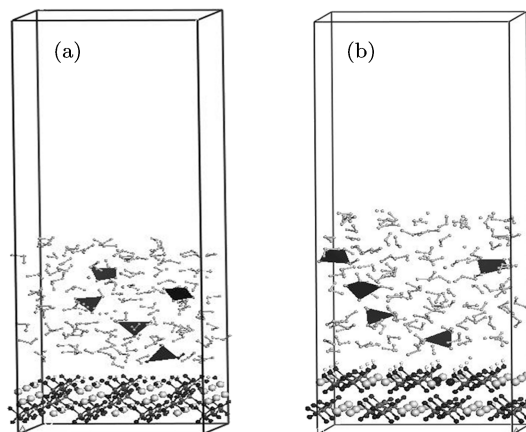


图 4 KDP 固液界面吸附体系双层结构模型 (a) (001) 面; (b) (010) 面; 各原子标记见图 1 和图 2

分子动力学模拟采用 MS 软件的 Discover 模块<sup>[12]</sup>, 采用 Compass 力场, 时间步长 1 fs, 模拟弛豫时间 200 ps 后计算体系的相互作用能. 模拟过程晶体表面冻结, 允许溶液中水分子和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  分子充分弛豫. 为了研究温度对吸附构型的影响, 对 295, 303, 308, 312, 313, 314, 318, 323 和 338 K 九个不同温度的体系分别进行 NVT 系综分子动力学模拟. 本文所研究的溶液浓度为 33.5 g/100 g 水, 其饱和温度为 313 K<sup>[13]</sup>, 低于饱和温度的 4 个体系 (295, 303, 308 和 312 K) 相当于过饱和溶液, 高于饱和温度的 4 个体系 (314, 318, 323 和 338 K) 相当于不饱和溶液. 在晶体生长界面, 阴离子的吸附能和水分子的吸附能由下式计算:

$$E_{\text{adsorption}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = E_{\text{surface}+\text{H}_2\text{PO}_4^-} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}),$$

$$E_{\text{adsorption}}(\text{H}_2\text{O}) = E_{\text{surface}+\text{H}_2\text{O}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{H}_2\text{O}}),$$

其中  $E_{\text{surface}+\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  是平衡构型中移去水分子和 K 离子后体系的单点能,  $E_{\text{surface}+\text{H}_2\text{O}}$  是平衡构型中移去  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  分子后体系的单点能,  $E_{\text{surface}}$ ,  $E_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$  和  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  分别为晶体表面、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  阴离子和水分子的单点能. 吸附能负值越大则吸附构型越稳定, 定义结合能为吸附能的负值, 即  $E_{\text{binding}} = -E_{\text{adsorption}}$ .

## 2.2 化学吸附过程密度泛函理论计算

从生长溶液 Raman 谱的测试结果<sup>[5]</sup>可以看出, 溶液中存在着  $[\text{P-O}_4]$  四面体, 在边界层处出现与晶体结构相同的  $[\text{H}_2\text{PO}_4]$  生长基元,  $\text{K}^+$  在生长溶液中呈游离态存在, 在边界层处  $\text{K}^+$  才与  $[\text{H}_2\text{PO}_4]$  基元相互联结, 形成  $[\text{K-O}_8]$  八面体生长团簇聚合体 (生长基元). 因此, 为了揭示 KDP 晶体不同晶面的生长速率和生长习性, 我们选择边界层中存在的  $[\text{K-O}_8]$  八面体作为生长基元, 计算其与 KDP 不同晶面的化学吸附能. 界面的选择与前面的物理吸附模拟模型一致.

本文采用 MS 软件的 Castep 模块<sup>[14]</sup> 计算生长基元的化学吸附能. Castep 是一种平面波赝势全电子能量量化软件包, 该量化软件包的理论基础是密度泛函理论, 在结构优化时采用了广义梯

度近似 (GGA) 的 PW91 (一种常用的交换相关能函数) 和赝势相结合的方法, 赝势为倒易空间晶格 (reciprocal space) 的超软 (ultrasoft) 赝势, 能量截断 ( $E_{\text{cut}}$ ) 为 340.0 eV, 自洽场 (SCF) 计算收敛精度为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom; 对界面和生长基元形成的构型体系进行计算时充分考虑化学键的键合作用.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物理吸附构型

对于 (001) 面, 经过 200 ps 的弛豫过程后, 部分体系的吸附构型如图 5(a)—(d) 所示, 分别对应 303, 312, 313, 323 K 四种不同温度条件下的吸附构型. 从图中不难发现, 5 个  $\text{K}^+$  优先与水分子结合成水化离子后远离晶面 (分布在真空层中部),  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子被水分子包围, 但相邻晶面较近. 在温度较高时 (如图 5(d)),  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子距晶面的平均距离约为 3.5 nm, 彼此相距甚远. 在饱和溶液 (如图 5(c)) 中有  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子二聚体形成 (见图 5(c) 中用方框标定的区域), 这些阴离子距离表面的平均距离约为 2.3 nm. 在过饱和溶液中 (如图 5(d)), 有四聚体阴离子团簇形成 (见图 5(d) 中用方框标定的区域), 距界面的平均距离约为 2.2 nm. 在温度较低时 (如图 5(a)), 发现了两个阴离子二聚体 (见图 5(a) 中用方框标定的区域).

卢贵武等<sup>[16,17]</sup> 采用显微 Raman 光谱技术通过测量 KDP 晶体固液界面不同生长层的 Raman 光谱, 研究了分子集团的形成过程, 并采用密度泛函理论计算了各种分子集团及其在不同生长层的分布, 其研究表明 KDP 溶液中阴离子有二聚化倾向, 这些阴离子在固液界面将进一步形成多聚体分子集团. 本文的分子动力学模拟结果表明在 KDP 过饱和溶液中确实存在二聚体、四聚体等阴离子团簇, 这些团簇的形成对溶液的稳定性和晶体生长都有重要影响, 对其精细结构 (包括离子水化结构) 的考察尚需采用更大的模拟体系开展深入研究.

对于 (010) 面, 经过 200 ps 的弛豫过程后, 体系的吸附构型如图 6(a)—(d) 所示, 分别对应 303, 312, 313, 323 K 四种不同温度条件下的吸附构型. 从图中可以发现: 5 个  $\text{K}^+$  基本游离在真空层中部,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子均匀分布在水分子体系中, 它们

距离界面的平均距离为 2.6 nm. 在 313 K 的饱和溶液 (如图 6(c)) 中, 3 个阴离子已经在晶面形成键合,

平均距离为 1.6 nm. 在 312 K 的溶液中 (如图 6(b)), 阴离子距离晶面的平均距离约为 1.7 nm.

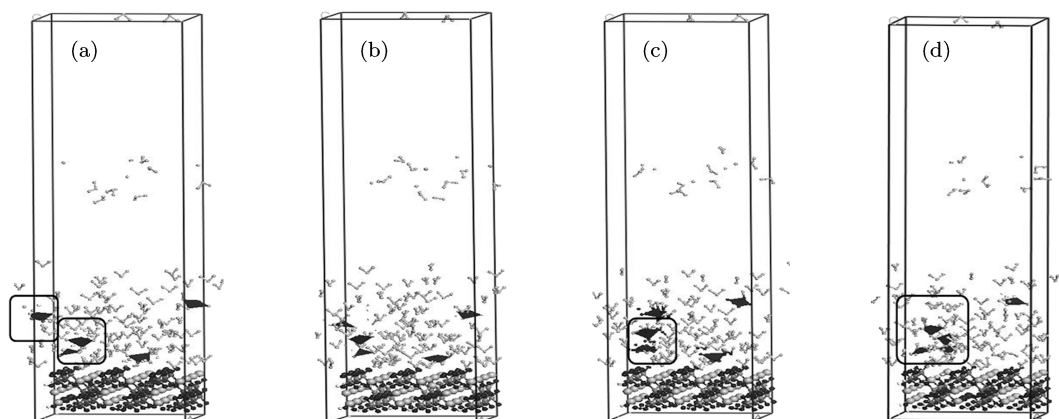


图 5 KDP(001) 界面不同温度下的吸附构型图 (a)—(d) 分别对应温度为 303, 312, 313 和 323 K 的体系吸附构型

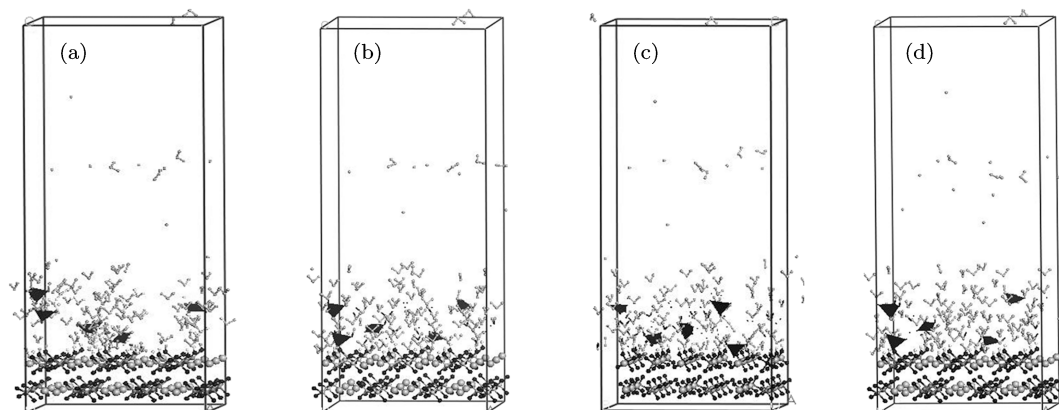


图 6 KDP(010) 界面不同温度下的吸附模型图 (a)—(d) 分别对应温度为 303, 312, 313 和 323 K 的体系吸附构型

### 3.2 物理吸附能量分析

吸附体系的吸附能以及温度对结合能的影响如图 7 和图 8 所示. 从图 7(a) 可以看出  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在 (001) 面的结合能约为 21.40 kcal/mol, 从图 8(a) 可以看出在 (010) 面的结合能约为 58.55 kcal/mol, 可见  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在 (010) 的结合能是 (001) 面的 2.7 倍.

从图 7(a) 还可以看出, 在饱和温度 ( $T = 313 \text{ K}$ ) 附近,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在 (001) 面的结合能随温度的变化呈现振荡特征, 说明溶液中有较多的离子团簇形成, 溶液变得很不稳定, 这和我们前期溶液结构的模拟结果基本一致<sup>[18]</sup>. 当温度高于饱和温度时, 结合能随温度的升高而总体呈下降趋势, 说明在不饱和溶液中吸附基元在界面的脱附过程占主

导地位. 当温度低于饱和温度时, 在 303—313 K 的温度范围, 结合能随温度降低而呈升高趋势, 说明降低饱和溶液的温度有利于 (001) 面的吸附生长, 这和溶液的晶体生长理论和实验结果相符. 当溶液温度低于 303 K 时, 结合能反而下降, 这可能是过饱和溶液中的离子团簇形成破坏了溶液稳定性造成的结果.

从图 7(b) 可以看出, 当温度高于饱和温度 (313—338 K) 时, 水分子在 (001) 面的结合能随温度的升高而总体呈升高趋势, 说明在不饱和溶液中水分子的吸附过程占主导地位, 这就意味着  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在界面的脱附行为逐渐加强. 同样地, 当温度低于饱和温度时, 在 295—313 K 的温度范围, 结合能随温度降低而呈升高趋势, 说明降低饱和溶液的温度水分子的吸附行为占主导地

位,同时综合考虑  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子的吸附行为,水分子和  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子形成竞争吸附的特点,总体效果是降低温度 (313—303 K) 时有利于晶体的生长.

从图 8(a) 可以看出,当温度从 338 K 降低至 312 K 时,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  阴离子在 (010) 界面的结合能总体呈升高趋势,也就是说当溶液从不饱和、饱和到过饱和状态变化时,结合能逐渐升高,界面生长速度加快,这也与晶体生长速率的实验结果一

致<sup>[5]</sup>.当溶液的温度低于 312 K 时,界面结合能总体呈下降趋势,说明在饱和度高时的溶液变得很不稳定,不利于晶体生长.

从图 8(b) 可以看出,当温度从 323 K 降低至 308 K 时,水分子在 (010) 界面的结合能总体呈下降趋势,说明在饱和、过饱和溶液中,随着过饱和度的增大(温度降低)界面附近的水分子开始离开晶体界面,温度降低可以促进晶体生长.

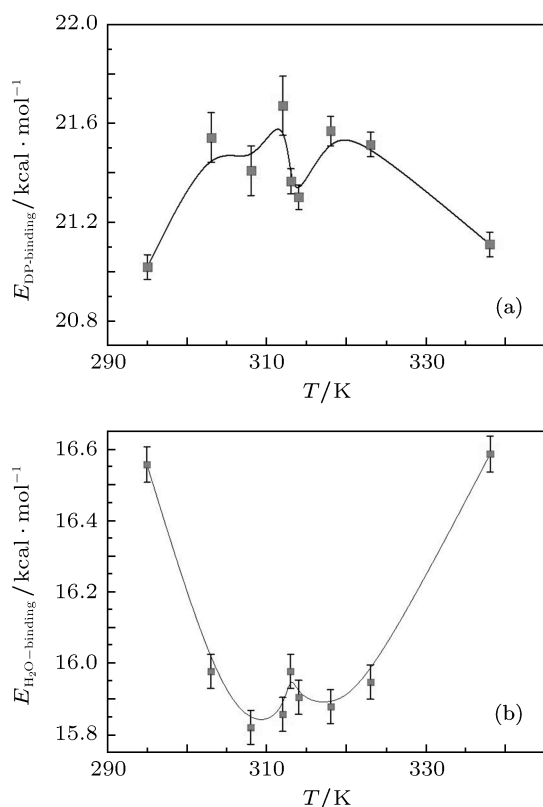


图7 (a)  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  与 (001) 界面结合能 - 温度曲线; (b) 水与 (001) 界面结合能 - 温度曲线

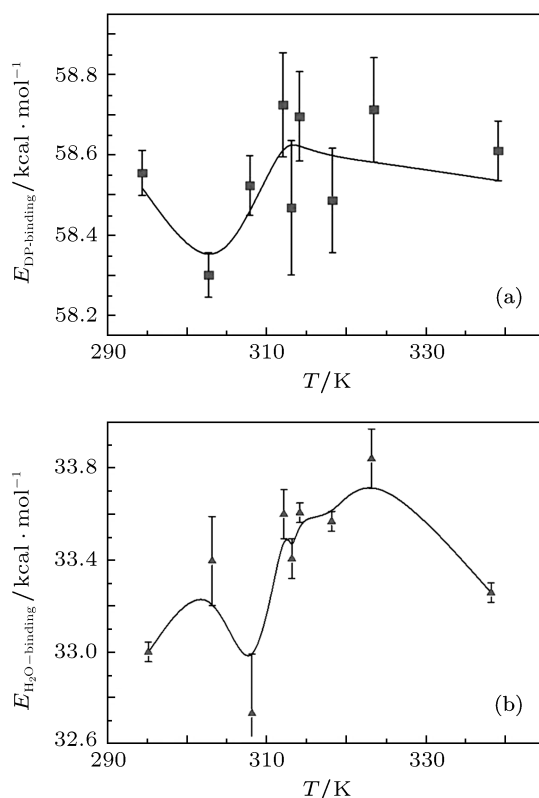


图8 (a)  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  与 (010) 界面结合能 - 温度曲线; (b) 水与 (010) 界面结合能 - 温度曲线

### 3.3 化学吸附能量分析

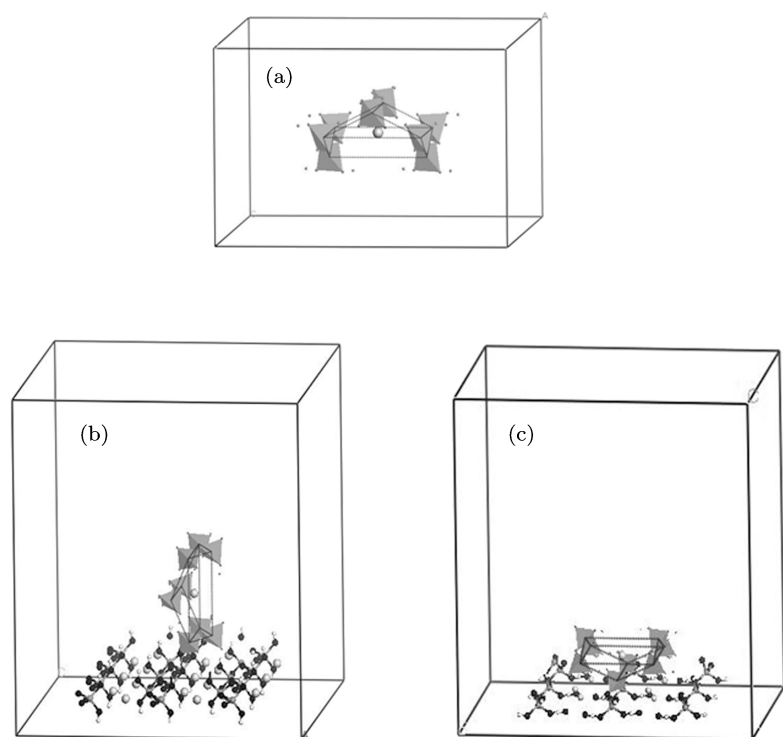
为了与物理吸附体系保持基本一致,我们用  $3 \times 3 \times 1$  个  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  分子构建生长界面模型,依据晶体表面结构,建立了 (010) 和 (001) 两种界面的吸附构型如图 9 所示.图中界面用周期边界链结构表示,界面上方为吸附的  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元,其中图 9(a) 为  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元结构图,图 9(b) 为 (010) 晶面吸附优化构型,图 9(c) 为 (001) 吸附构型.

计算得到的  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元在不同晶面的吸附能如表 1 所示.表中  $R_{(001)}/R_{(010)}$  是 Xu 和 Xue<sup>[15]</sup>

采用价键理论计算的 (001) 和 (010) 面的生长速率之比.从表 1 可看出, (001) 界面的结合能 841.57 kcal/mol 是 (010) 界面 294.25 kcal/mol 的 2.86 倍,这说明  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元更容易吸附到 (001) 界面上,也即 KDP 晶体在 (001) 界面的生长速率明显大于 (010) 界面的生长速率. Xu 和 Xue<sup>[15]</sup> 采用键价模型计算了 KDP 晶体不同晶面的生长速率,计算表明 (001) 面的生长速率是 (100) 面的 2.71 倍,得到了与实验测量一致的结果.考虑到 KDP 晶体 (100) 和 (010) 界面的等价性,本文  $[\text{K}-\text{O}_8]$  基元的计算结果与文献 [15] 的结果符合得很好.

表 1 [K-O<sub>8</sub>] 基元在不同晶面的吸附能

面	(010)	(001)	$E_{(001)}/E_{(010)}$	$R_{(001)}/R_{(010)}$
$E_{\text{absorpt}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	-294.25	-841.57	2.86	2.71
$E_{\text{binding}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	294.25	841.57		

图 9 KDP 固液界面生长基元和两种吸附构型 (a) [K-O<sub>8</sub>] 八面体团簇; (b) (010) 面吸附; (c) (001) 面吸附

## 4 结论

通过构建晶体表面-KDP 分子界面吸附结构模型, 采用分子动力学和从头计算方法研究了 KDP 分子在 (001) 和 (010) 面吸附的物理化学过程, 考察了温度对物理吸附行为的影响. 研究表明: 1) KDP 晶体固液界面的物理吸附比化学吸附弱得多, 即晶体界面附近的吸附过程和生长习性主要由化学吸附主导; 2) 化学吸附能的计算表明 [K-O<sub>8</sub>] 基元在 (001) 界面的结合能 (约为 841.57 kcal/mol) 是 (010) 界面结合能 (约为 294.25 kcal/mol) 的 2.86 倍, 即 KDP 晶体在 (001) 界面的生长速率明显大于 (010) 界面的生长速率; 3) 在饱和温度附近, [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 阴离子在 KDP 界面的结合能随温度的变化呈现振荡特征, 说明溶液中有较多的离子团簇形成, 溶液变得很不稳定; 4) 当温度高于饱和温度

时, [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 阴离子在 KDP 界面结合能随温度的升高而总体呈下降趋势, 说明在不饱和溶液中吸附基元在界面的脱附过程占主导地位; 5) 当温度低于饱和温度时, [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 阴离子在 KDP 界面结合能随温度降低而呈升高趋势, 说明降低饱和溶液的温度有利于 KDP 的吸附生长; 但当溶液温度低于 303 K 时结合能呈下降趋势, 这是因为过饱和溶液中的生长基元通过进一步的缔合自发形核, 形成晶芽从而降低了溶液的过饱和度, 故晶体的生长速率降低; 6) 当温度从 323 K 降低至 308 K 时, 水分子在界面的结合能总体呈下降趋势, 说明随着过饱和度的增大 (温度降低) 界面附近的水分子开始离开晶体界面, 脱水过程是水分子和 [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 阴离子在界面竞争吸附的结果. 本文的研究结果对确定晶体生长界面动力学过程、发展和完善晶体生长理论有重要意义.

- [1] Chen J C, Huang Y S, Wei P C 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 377 (in Chinese) [陈金长, 黄依森, 魏培才 1985 物理学报 **34** 377]
- [2] Wang X D, Li M W, Cao Y C, Liu Y S 2010 *J. Synth. Cryst.* **39** 88 (in Chinese) [王晓丁, 李明伟, 曹亚超, 刘玉姗 2010 人工晶体学报 **39** 88]
- [3] Wang B, Xu X G, Wang S L 2008 *J. Synth. Cryst.* **37** 1042 (in Chinese) [王波, 许心光, 王圣来 2008 人工晶体学报 **37** 1042]
- [4] Zhang K C, Wang X M 1994 *Nonlinear Optical Crystal Material Science* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) pp 124–133 (in Chinese) [张克从, 王希敏 1994 非线性光学晶体材料科学 (第二版) 北京: 科学出版社 第 124—133 页]
- [5] Zhong W Z, Yu X L, Luo H, Cheng Z K, Hua S K 1998 *Sci. Chin. (Ser. E)* **28** 320 (in Chinese) [仲维卓, 于锡铃, 罗豪, 程振翔, 华素坤 1998 中国科学 (E 辑) **28** 320]
- [6] Lu G W, Xia H R, Sun D L, Zheng W Q, Sun X, Gao Z S, Wang J Y 2001 *Phys. Status Solidi* **188** 1071
- [7] Stack A G, Rustad J R, DeYoreo J J, Land T A, Casey W H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 18284
- [8] Asakuma Y, Li Q, Ang H M, Tade M, Maeda K, Fukui K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 4524
- [9] Ren X, Xu D L, Xue D F 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 2005
- [10] Diao L C, Huang B R 2003 *J. Synth. Cryst.* **32** 631 (in Chinese) [刁立臣, 黄炳荣 2003 人工晶体学报 **32** 631]
- [11] Teng B, Zhong D G, Yu Z H, Li X B, Wang D J, Wang Q G, Zhao Y H, Chen S O, Yu T 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 716
- [12] Zhang X F, Lu G W, Wen X M, Yang H 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 6493
- [13] Mullin J W 1997 *Crystallization* (3rd Ed.) (Oxford: Butterworth-Heinemann) p438
- [14] Zhou G G, Lu G W, Yu Y H, Zhang W S, Zhao K 2010 *Chin. J. Lasers* **37** 1342 (in Chinese) [周广刚, 卢贵武, 于迎辉, 张万松, 赵昆 2010 中国激光 **37** 1342]
- [15] Xu D L, Xue D F 2006 *J. Cryst. Growth* **286** 108
- [16] Lu G W, Xia H R, Zhang S Q, Sun X, Gao Z S, Wang J Y 2001 *J. Cryst. Growth* **233** 730
- [17] Lu G W, Sun X 2002 *Cryst. Res. Technol.* **37** 93
- [18] Wang K, Lu G W, Zhou G G, Yang H W, Su D D 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 160

# A molecular simulation study on adsorption behavior of solid-liquid interface in KDP crystal\*

Zhou Guang-Gang<sup>1)</sup> Lu Gui-Wu<sup>1)†</sup> Jiao Yu-Qiu<sup>1)</sup> Li Ying-Feng<sup>2)</sup>  
Wang Kun<sup>1)</sup> Yu Yang-Xin<sup>2)</sup>

1) (College of Science and State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

2) (Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 22 November 2010; revised manuscript received 29 March 2011)

## Abstract

Through building “surface-molecule” interfacial adsorption structure model, the physical and the chemical absorptions of (001) interface and (010) interface of KDP crystal are studied by using molecular dynamics and density functional theory method, and the effect of temperature on physical absorption behavior is investigated. The result indicates that the absorption process and the growth habit of KDP surface are dominated by the chemical absorption, and the binding energy on (001) surface is 2.86 times that on (010) surface of KDP crystal. Near the saturation temperature, the binding energy between  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  anion and crystal surface presents obviously an oscillation characteristic with the temperature varying, and the solution becomes unstable with the formation of anion clusters. With temperature decreasing from 323 K to 308 K, the binding energy of  $\text{H}_2\text{O}$  decreases in general, but the binding energy of KDP molecular increases obviously, which indicates the dehydration process results from the competitive absorption between  $\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ . The results obtained are of significance in identifying the surface kinetics process and developing more sophisticated crystal growth theories.

**Keywords:** molecular dynamics, double-layer structure model, binding energy

**PACS:** 02.70.Ns, 65.40.gp

---

\* Project supported by the Key Project of Chinese Ministry of Education (Grant No. 108023).

† E-mail: lugw@cup.edu.cn