

计算结晶学: 铝-尖晶石晶体结构与生长形态*

施尔畏 元如林** 陈之战 郑燕青 童怀水*** 李汶军 仲维卓

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 现代计算技术向科学技术研究各个领域渗透, 形成了诸多新兴交叉学科. 在对结晶学发展历史和需要解决的基本科学问题作了分析之后, 基于理论研究、晶体制备实验与数学建模计算三者必须紧密结合、互为依托的认识, 提出了计算结晶学的构想, 并以复杂氧化物晶体体系: 铝-尖晶石晶体为例, 通过选取晶体的基本结构单元, 确定晶体结构的数学表达, 进行生长基元稳定能计算并给出晶体的有利生长基元, 描述晶体生长形态的形成过程等, 阐述了计算结晶学的基本思想与研究方法. 所得到的结论与水热法制备铝-尖晶石晶粒的实验结果一致.

关键词 结晶学 数学建模与计算 铝-尖晶石晶体

20 世纪现代计算机技术飞速发展, 向科学技术研究各个领域全方位、多层次渗透融合, 导致了許多自然科学学科发生革命性变化与质的跃迁. 计算机性能的进步、算法理论与软件技术的发展, 不但向科技工作者提供了新的有效的工具与手段, 而且产生了许多交叉学科(领域).

结晶学诞生于人类采矿、冶炼等生产实践活动. 许多年以前, 人类在采矿和冶炼等生产实践中, 在采掘的矿物中发现了一类具有规则几何外形的物质, 并将其称之为晶体. 随着化学及其分析技术的应用, 人们发现这类物质都具有固定的化学组成, 具有不同化学组成的晶体一般具有不同的几何形态, 并据此对天然晶体进行了分类. 此时, 对晶体的研究只是矿物研究的一部分, 所采用的研究方法也属于宏观分类学的范畴. 20 世纪初, X 射线衍射理论及技术诞生并得到广泛应用, 使得人们对结晶物质内部结构有了一个深入系统的了解, 发现构成晶体的原子或离子均以一定的周期性重复的方式在三维空间作规则排列, 并形成了完整空间对称理论. 此时, 结晶学正式成为一门独立的学科. 但是, 其基本理论与研究方法仍然没有跨出分类学的范畴. 随着研究范围不断拓展, 并持续引入基础学科(物理、化学、数学等)研究与技术最新成果, 已发展成为综合研究晶体生长机理、化学组成、结构形态、物理性质及其相互关系的学科. 包括几何结晶学、晶体结构学、晶体物理学和结晶化学等^[1]. 现代计算方法已经在结晶学中得到了应用. 例如, 依据 PBC 理论, 借助现代计算技术, 可以方便地确定不同晶体各晶面族的“强键”数目, 从而推断其理想生长形态^[2]. 文献[3~8]以晶体制备实验为基础, 引入现代计算方法, 开展了晶体结构、生长过程与结晶形态之间关系的研究, 经过不断实践, 研究对象已从简单的单元氧化物体系向多元氧化物体系拓展, 实验材料也日趋丰富. 本文以复杂氧

2002-07-09 收稿, 2002-10-05 收修改稿

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59832080)和江西省自然科学基金资助项目(批准号: 0111015)

** 通讯地址: 上海金融高等专科学校信息管理学系, 上海 201209

*** 通讯地址: 东华理工学院计算科学与系统工程系, 抚州 344000

化物体系: 铝-尖晶石族晶体为例, 试图描述计算结晶学的基本思想与方法, 并希望以此引起更多的研究者关注现代计算方法与结晶学研究的交叉融合, 共同促进这一领域的发展。

文中所指的晶体是原子以离子键或共价键结合而成的晶体. 任何一个从事晶体生长及相关理论的研究者都无法回避这样的问题, 即为什么同种(指化学组成相同)晶体在不同的生长条件下可形成具有不同的结构的同质变体? 为什么同种晶体在不同条件下可形成不同的结晶(生长)形态? 这个问题的本质是晶体结构、晶体生长条件和晶体生长形态三者之间的关系, 是选择和优化晶体生长条件的基础. 目前, 结晶学并没有解答这一问题. 几何结晶学只能列举某种晶体具有多少种同质变体, 或者具有多少种结晶形态. 根据 PBC 理论, 晶体的结晶形态只与其结构有关, 而与生长条件无关, 因此, 一种晶体只可能有一种结晶形态.

原子能结合成晶体的根本原因, 在于结合成晶体后, 整个体系具有更低的能量. 设想把分散的原子结合成为晶体, 在此过程中, 将有一定的能量 U 释放出来, 其负值就是结合成晶体后体系的内能 W . 但是, 就具体晶体而言, 结合能计算并不是一件很容易的事情. 对于结构相对简单的离子晶体, 如氯化钠 NaCl 晶体, 其结合能的显函数表达式为^[9]

$$W = NW_c = -N \left(-\frac{aq^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} \right), \quad (1)$$

式中, W_c 是晶体单个晶胞的结合能, N 是晶体所含晶胞数, a 是离子晶格的 Madelung 常数, q 是离子电荷数, r 是相邻离子间的距离. 显然, 即便计算 NaCl 这样结构简单晶体的结合能, 也没有考虑离子间长程相互作用, 而将晶体结合能近似表示为单个晶胞结合能与晶胞数的乘积. 对于共价键晶体, 迄今为止仅局限于成键原子波动方程:

$$H\varphi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A + V_B \right) \varphi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A + V_B \right) c(\varphi_A + \lambda\varphi_B) \quad (2)$$

的求解, 尚未见到具体晶体结合能计算的报道^[9].

以体系能量变化为尺度考察晶体结构与生长形态的形成过程是本文所提出的计算结晶学的基本思想, 这就是围绕结晶学研究的基本问题, 以制备实验为基础, 运用现代计算技术, 通过对具体晶体体系能量的计算, 考察晶体结构、生长条件与生长形态的关系, 认识晶体形成的过程, 为选择并优化生长条件提供科学依据. 从方法论角度看, 计算结晶学体现了理论研究、制备实验与数学建模计算三者的紧密结合与有机统一.

1 铝-尖晶石晶体结构与基本结构单元的选取

铝-尖晶石晶体属等轴晶系, 其化学式可表示为 XAl_2O_4 (其中 X 表示二价金属阳离子, 如镁离子 Mg^{2+} 、锌离子 Zn^{2+} 、钴离子 Co^{2+} 等), 空间群为 $\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$, 结晶学单形包括六八面体、三角三八面体、四角三八面体、八面体、四六面体、菱形十二面体及立方体等. 天然铝-尖晶石晶体通常呈八面体、菱形十二面体等 3 向等长结晶形态^[10].

忽略离子间长程相互作用, 将晶体结合能近似表示为单个晶胞结合能与晶胞数的乘积有着明显的缺陷, 需要寻找新的途径, 以更准确地计算晶体的能量. 在铝-尖晶石晶体中, 氧离子接近于立方最紧密堆积, 堆积层与晶体三次轴方向(即 $\langle 111 \rangle$ 方向)垂直, 在单位晶胞中形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙. 16 个六配位的 Al^{3+} 填充单位晶胞中 1/2 的八面体空隙, 每个 Al^{3+} 与最近邻的 6 个 O^{2-} 构成铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$. 8 个四配位的 X^{2+} 填充单位晶胞中 1/8 的四

面体空隙, 每个 X^{2+} 与最近邻的 O^{2-} 构成四面体 $[XO_4]$. 因此, 铝-尖晶石晶体结构可看作是 $[AlO_6]$ 八面体和 $[XO_4]$ 四面体在三维空间中的有序叠合. 即在晶体三次轴方向 ($\langle 111 \rangle$ 方向) 上, $[XO_4]$ 四面体与 $[AlO_6]$ 八面体混合层与纯 $[AlO_6]$ 八面体层交替叠合, $[XO_4]$ 四面体与上、下 $[AlO_6]$ 八面体层中的 $[AlO_6]$ 八面体以共顶角的方式相联结, $[AlO_6]$ 八面体之间则以共棱方式相联结, 每一个 $[AlO_6]$ 八面体与其他 6 个 $[AlO_6]$ 八面体以共棱方式联结(见图 1). 由此可确定铝-尖晶石晶体的基本结构单元是 $[AlO_6]$ 八面体和 $[XO_4]$ 四面体. 由于 $[XO_4]$ 四面体与周边 $[AlO_6]$ 八面体以共顶角方式联结, 铝-尖晶石晶体的结构也可描述为由 2 种不同的 $[AlO_6]$ 八面体层交替叠合构成, X^{2+} 则有规则地填充在其部分空隙之中. 此时, 晶体的基本结构单元是 $[AlO_6]$ 八面体.

“跳出”晶胞概念的“束缚”, 从配位多面体出发, 选取合理的基本结构单元, 简化体系能量计算过程, 是考察结构复杂晶体能量及其生长形态形成的基本方法之一. 对于不同的晶体, 所选取的基本结构单元也不相同. 例如, 钙钛矿型钛酸钡 $BaTiO_3$ 晶体的基本结构单元是钛氧八面体 $[TiO_6]$ ^[3,4], 钨酸铅 $PbWO_4$ 晶体的基本结构单元是钨氧四面体 $[WO_4]$ ^[7], 而氧化亚铜 Cu_2O 晶体的基本结构单元则是由 9 个铜氧四面体 $[Cu_4O]$ 构成的 $[(Cu_4O)(Cu_3O)_4(Cu_4O)_4-(OH)_{28}]^{14-}$ 基团.

2 铝-尖晶石晶体的生长基元

认为晶体生长过程中存在生长基元这一中间态不但是一个重要的学术观点, 而且正在得到实验直接或间接的验证^[11]. 所谓生长基元, 是指在低受限度晶体生长体系(如水溶液生长、热液生长、高温溶液生长等)中, 因溶质相互作用或溶质与溶剂相互作用形成的具有一定几何构型的聚集体. 在同一生长体系中, 同时存在多种几何构型的生长基元. 某种生长基元越稳定(即有利生长基元), 它在体系中出现概率就越大, 就越易成为晶核, 或越易在晶面上叠合. 晶体的生长形态与有利生长基元的形态完全一致. 生长基元与晶体在尺度上没有明确的划分, 尺度大的有利生长基元实质上就是晶粒. 生长基元将晶体的结构、生长形态与生长条件三者联系起来, 因此也是考察结构复杂晶体能量及其生长形态形成的基本方法之一.

对于铝-尖晶石晶体而言, $[AlO_6]$ 八面体与 X^{2+} 可构成多种生长基元. 图 2 给出了部分生长基元的结构示意图. 例如, 21 个 $[AlO_6]$ 八面体可构成 5×5 四边形平面状生长基元(图 2(a)), 1 个 5×5 纯 $[AlO_6]$ 八面体层、1 个 5×5 $[AlO_6]$ 八面体和 $[XO_4]$ 四面体混合层可构成 1 个 $5 \times 5 \times 2$ 斜四棱柱状生长基元(图 2(c)), 4 个 5×5 纯 $[AlO_6]$ 八面体层、3 个 5×5 $[AlO_6]$ 八面体和 $[XO_4]$ 四面体混合层可构成 1 个 $5 \times 5 \times 7$ 斜四棱柱状生长基元(图 2(d)), 1 个 5×5 纯 $[AlO_6]$ 八面体层、2 个 3×3 纯 $[AlO_6]$ 八面体层、2 个 1×1 纯 $[AlO_6]$ 八面体层(即 1 个 $[AlO_6]$ 八面体)、2 个 4×4 $[AlO_6]$

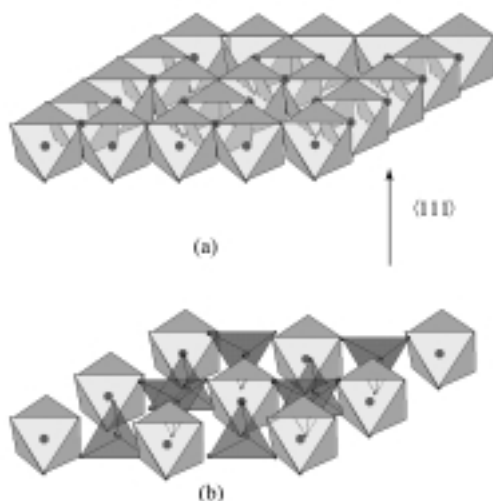


图 1 铝-尖晶石晶体中纯 $[AlO_6]$ 八面体层(a), $[AlO_4]$ 八面体和 $[XO_4]$ 四面体混合层(b)

八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层、2 个 2×2 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层可构成 1 个 $[L = 5(M)] \times 9$ 四棱双锥状生长基元(图 2(f)), 等等. 双锥状生长基元表示为 $[L = n(M)] \times m$, 其中, n 为生长基元中尺度最大的平面每边所含 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的数目, m 为基元的层数.

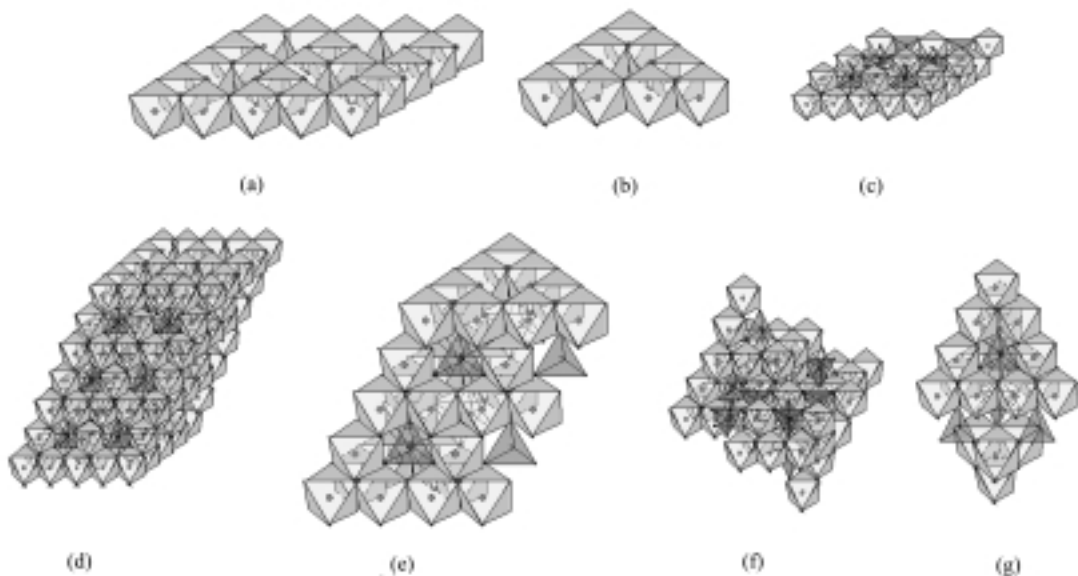


图 2 由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体构成的铝尖晶石晶粒生长基元

(a) 5×5 四边形平面状生长基元, (b) $L = 4$ 三角形平面状生长基元, (c) $5 \times 5 \times 2$ 斜四棱柱状生长基元, (d) $5 \times 5 \times 7$ 斜四棱柱状生长基元, (e) $(L = 4) \times 5$ 斜三棱柱状生长基元, (f) $[L = 5(M)] \times 9$ 四棱双锥状生长基元, (g) $[L = 4(M)] \times 7$ 三棱双锥状生长基元

3 铝-尖晶石晶体生长基元稳定能表达式

定义 1 mol 离子从相互远离的气态结合成具有某种几何构型生长基元时释放的能量为该种生长基元的稳定能 U_c . 视生长基元中各离子的位置相对于其他离子是固定的, 则生长基元稳定能是体系各离子相互作用能(内能)的负值. 设 1 mol 铝-尖晶石晶体生长基元由 N 个 Al^{3+} 离子、 M 个 X^{2+} 离子和 K 个 O^{2-} 离子构成, 生长基元稳定能为^[13]

$$U_c = - \sum_{i < j}^N \sum_{i < j}^M \sum_{i < j}^K W(O_i, O_j, P_i, P_j, q_i, q_j), \quad (3)$$

式中, O_i 表示第 i 个 Al^{3+} 离子的坐标, P_i 表示第 i 个 X^{2+} 离子的坐标, q_i 表示第 i 个 O^{2-} 离子的坐标. 生长基元稳定能由离子间静电作用能 U_c 和离子极化能 U_p 组成, 离子极化能包括等效偶极子相互作用能 U_K 、等效偶极子诱导作用能 U_D 和离子色散能 U_L 组成:

$$U = U_c + U_p = U_c + (U_K + U_D + U_L) \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}). \quad (4)$$

计算结果表明, 与 U_c 相比, U_K , U_p 和 U_L 可忽略不计, 因此 $U \approx U_c$. 将生长基元视作球型离子排列而成的有限阵列, 仅考虑各离子两两间的静电作用能, 生长基元稳定能显函数表达式为

$$U_c = \frac{1}{2m} N_A e^2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}), \quad (5)$$

式中, m 为 1 mol 生长基元中的离子总数, $m = N + M + K$, e 为电子电荷, n 为生长基元 Born 指数

(取生长基元中所含各种离子 Born 指数的平均值), N_A 为 Avogadro 常数, Z_i 和 Z_j 分别为第 i 和第 j 个离子的电价, R_{ij} 为第 i 和第 j 个离子间的距离. 运用(5)式计算生长基元稳定能时, 需要建立生长基元结构的数学表达, 确定各离子位置坐标和两两离子间的距离, 使得计算机能够识别、存储与运算.

4 铝-尖晶石晶体生长基元结构的数学表达: 空间格点图与占位阵

在空间坐标系(包括直角坐标系和仿射坐标系等)里, 当且仅当 x , y 和 z 均为整数时, 点 $P(x, y, z)$ 才称之为格点. 如果一个图 G 的 n 个结点 $(v_1, v_2, \dots, v_n)$ 均为格点, 而且 $e = (v_i, v_j)$ 是 G 的边的充分必要条件是其距离为 1, 即

$$|x_j - x_i| + |y_j - y_i| + |z_j - z_i| = 1, \quad (6)$$

其中, (x_i, y_i, z_i) 和 (x_j, y_j, z_j) 分别为 v_i 和 v_j 的坐标, 则称 G 为空间格点图. 建立晶体生长基元结构的数学表达就是选取适当的坐标系, 将晶体每一种可能的生长基元对应于一个连通的格点图.

就铝-尖晶石晶体而言, 选择其生长基元中 1 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} 作为坐标原点, 选择与这个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱的其他 3 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} , 作坐标原点与这 3 个 Al^{3+} 的连线, 以这 3 条连线为坐标轴, 就构成一个仿射坐标系. 坐标轴之间的夹角为 $\pi/3$, 坐标的单位长度为近邻 2 个 Al^{3+} 之间的距离(如图 3 所示). 在此仿射坐标系中, 铝-尖晶石晶体生长基元中的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} 和 $[\text{XO}_4]$ 四面体中的 X^{2+} 均占居 1 个格点, 用 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的 Al^{3+} 代表该八面体, 用 $[\text{XO}_4]$ 四面体的 X^{2+} 代表该四面体, 则晶体每个可能的生长基元都与 1 个连通的格点图相对应.

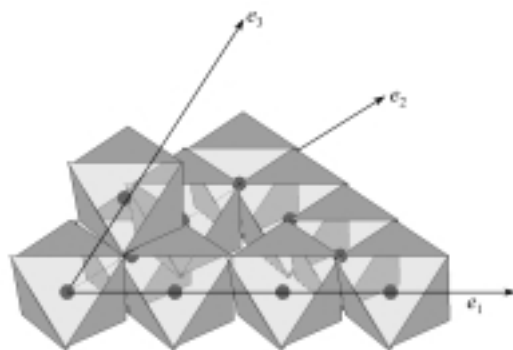
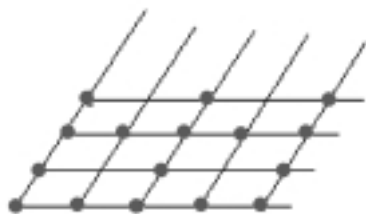


图 3 铝-尖晶石晶体生长基元仿射坐标系选取示意图

以 0 表示未被离子占领的格点, 用 1 表示被 Al^{3+} 占据的格点, 用 -1 表示被 X^{2+} 占据的格点, 则铝-尖晶石晶体生长基元的格点图可用取值仅为 0, 1 和 -1 的矩阵表示. 例如, 对于 5×4 纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层, 其对应的格点图与矩阵如图 4 所示, 格点图中的圆点表示 Al^{3+} 的位置, 其余点位置则为空隙. 对于 5×4 由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体共同组成的层, 其对应的格点图与矩阵如图 5 所示, 图中圆点表示 Al^{3+} 的位置, 三角形表示 X^{2+} 的位置, 三角形顶点与 $[\text{XO}_4]$ 四面体顶点朝向相一致. 铝-尖晶石晶体生长基元由上述两种结构层交替排列组成, 每层对应 1 个矩阵, 从而构成生长基元的占位阵.

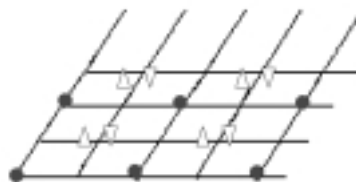
5 铝-尖晶石晶体生长基元稳定能计算与水热制备实验

选用水热法进行铝-尖晶石晶粒制备实验. 将市售的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnCl_2 (或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 按 X^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔配比为 1:2 配制前驱液, 在搅拌的条件下滴入 3 mol/L NaOH 溶液, 直



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

图 4 铝-尖晶石晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层对应的格点图与矩阵



$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

图 5 铝-尖晶石晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体共同组成的层对应的格点图与矩阵

至前驱液的 pH 值达到 10, 并调节前驱液中 X^{2+} 和 Al^{3+} 的浓度分别为 0.15 和 0.3 mol/L. 将一定体积的前驱液转移至加聚四氟乙烯内衬的高压釜内, 密封后进行不同温度下的水热反应.

在强碱性前驱液中, 由于离子的配位特性, Al^{3+} 和 X^{2+} 将形成 $\text{Al}(\text{OH})_6$ 和 $\text{X}(\text{OH})_4$, 以及由它们构成的聚合物. $\text{Al}(\text{OH})_6$ 和 $\text{X}(\text{OH})_4$ 即是表面自由端羟基化的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{XO}_4]$ 四面体. 经计算, 羟基化的单个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{MgO}_4]$ 四面体的稳定能分别为 672.7329 和 586.9684 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.1 平面状生长基元

若干个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体可联结形成四边形或三角形平面状生长基元(见图 2(a)和(b)). 以 L 表示平面状生长基元每边所含 $[\text{AlO}_6]$ 八面体的数目. 当 $L=4$ 时, 四边形平面状生长基元稳定能取得最大值(946.1014 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 然后, 随着 L 的增大而减小. 当 $L=19$ 时, 稳定能仅为 -525.3612 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 对于三角形平面状生长基元, 其稳定能也是在取得最大值后($L=3$ 时, $U=853.8083$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)逐渐减小的(见图 6). 因此, 平面状生长基元不是铝-尖晶石晶体的有利生长基元, 晶体不可能形成平面状的生长形态.

5.2 斜四棱柱状生长基元

若干四边形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合, 可形成斜四棱柱状生长基元(见图 2(c)和(d)). 图 7 给出了部分斜四棱柱状生长基元稳定能计算结果. 从图可以看到, 对于底面尺度相同的生长基元, 随着层数的增加, 稳定能逐渐增大, 然后趋于一稳定值. 对于层数相同的生长基元, 底面尺度越大, 稳定能越大, 同时随着底面尺度增加, 生长基元稳定能的增幅逐渐减小. 如图所示, $L=10$ 的斜四棱柱状生长基元稳定能与 $L=20$ 的生长基元稳定能已十分接近.

5.3 斜三棱柱状生长基元

若干三角形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合, 可形成斜三棱柱状生长基元(见图 2(e)). 图 8 是部分斜三棱柱状生长基元稳定能的计算结果. 底面尺度相同的斜三棱柱状生长基元稳定能随着层数增加而增大, 在取得最大值后迅速减小. 例如, 对

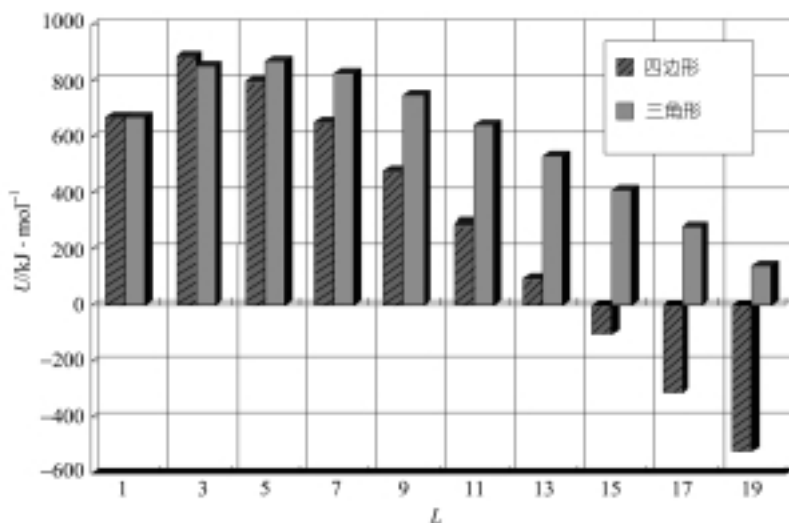


图 6 四边形和三角形平面状生长基元稳定能与基元尺度 L 的关系

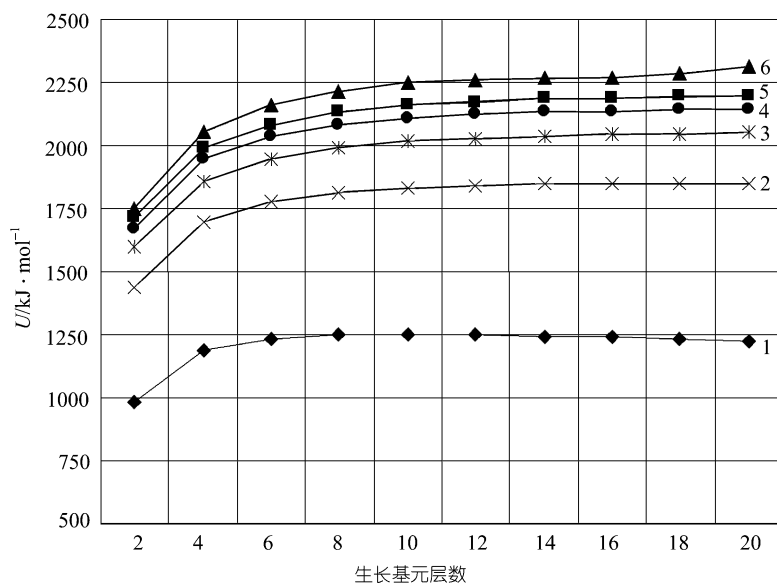


图 7 部分斜四棱柱状生长基元稳定能与基元层数的关系

1~6 分别示 $L = 2, 4, 6, 8, 10, 20$

于 $L=10$ 的斜三棱柱状生长基元, 当基元为 4 层时, 其稳定能达到 $1770.312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当基元为 20 层时, 其稳定能锐减至 $1320.937 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 因此, 斜三棱柱状生长基元不是铝-尖晶石晶体的有利生长基元, 晶体不可能形成斜三棱柱状的生长形态.

5.4 单锥状生长基元

若干尺度不同的四边形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合, 可形成斜四棱单锥状生长基元. 若干尺度不同的三角形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合, 也可形成斜三棱单锥状生长基元. 图 9(a)是由 1 个 5×5 , 1 个 3×3 , 1 个 1×1 纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 1 个 4×4 , 1 个 2×2 $[\text{AlO}_6]$ 八面体、 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉

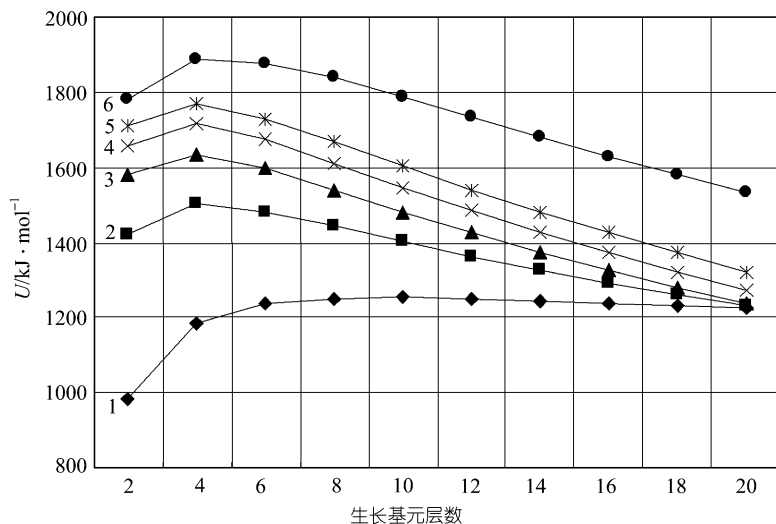


图 8 部分斜三棱柱状生长基元稳定能与基元层数的关系

同图 7

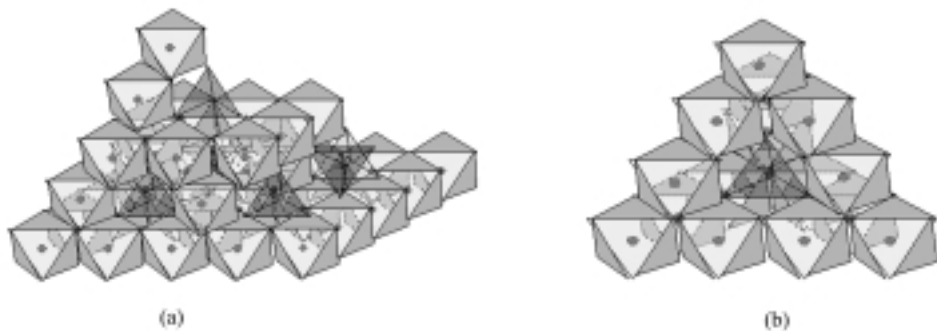
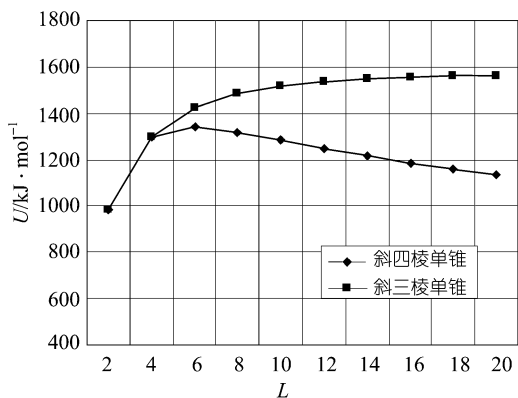
图 9 由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体及 $[\text{XO}_4]$ 四面体叠合而成的斜四棱单锥状(a)和斜三棱单锥状(b)生长基元

图 10 斜四棱单锥状和斜三棱单锥状生长基元稳定能

叠合而成的 $[L = 5(M)] \times 5$ 斜四棱单锥生长基元, 图 9(b)是由 1 个 $L = 4$, 1 个 $L = 2$ 纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层、1 个 $L = 3$ $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层和 1 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体交叉叠合而成的 $[L = 4(M)] \times 4$ 斜三棱单锥生长基元示意图. 图 10 给出了上述两种单锥状生长基元稳定能的计算结果. 从图可知, 斜三棱单锥状生长基元稳定能随着 L 数的增加而持续增大, 而斜四棱单锥状生长基元稳定能随着 L 数的增加而增大, 在取得最大值后($L=6$ 时, $U=1339.243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)迅速减小. 斜四棱单锥状生长基元亦不是铝-尖晶石晶体的有利生长基元, 晶体也不可能形成斜四棱单锥状的生长形态.

5.5 双锥状生长基元

铝-尖晶石晶体可拥有多种双锥状生长基元, 包括由若干尺度不同的四边形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合构成的斜四棱双锥状生长基元(见图 2(f)),

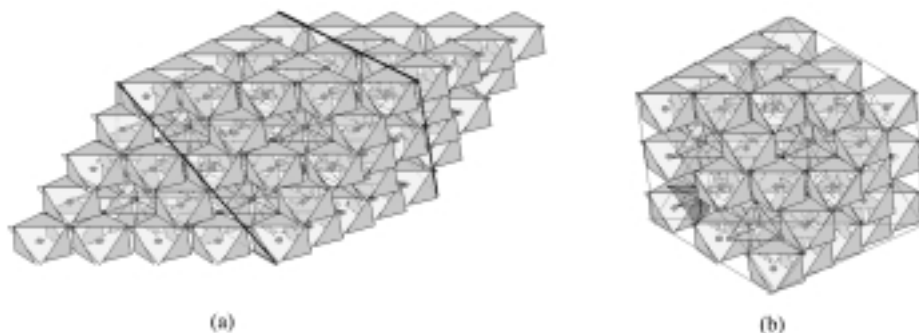


图 11 斜四棱柱状生长基元与正四棱双锥(正八面体)状生长基元的结构关系

由若干尺度不同的三角形纯 $[\text{AlO}_6]$ 八面体层和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{XO}_4]$ 四面体混合层交叉叠合构成的斜三棱双锥状生长基元(见图 2(g))及斜四棱柱状生长基元“切”去两个角后构成的正四棱双锥(即正八面体)状生长基元(见图 11). 对上述 3 种双锥状生长基元以及层数等于底面 L 数的斜四棱柱状生长基元稳定能进行了比较(见图 12). L 数相同时, 正四棱双锥状生长基元稳定能最大, 层数等于底面 L 数的斜四棱柱状和斜三棱双锥状生长基元分别次之, 斜四棱双锥状生长基元最小. L 数相同时, 构成正四棱双锥状生长基元的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体数目却少于层数

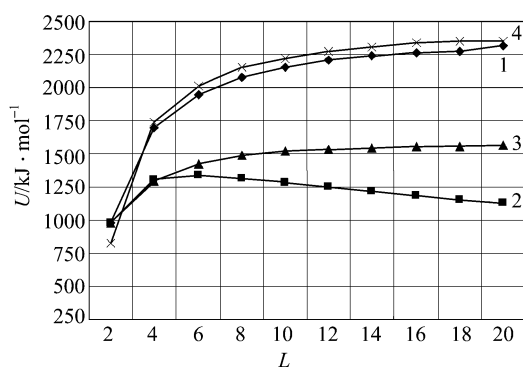


图 12 层数等于底面 L 数的斜四棱柱状(1)、斜四棱双锥状(2)、斜三棱双锥状(3)和正四棱双锥状(4)生长基元稳定能

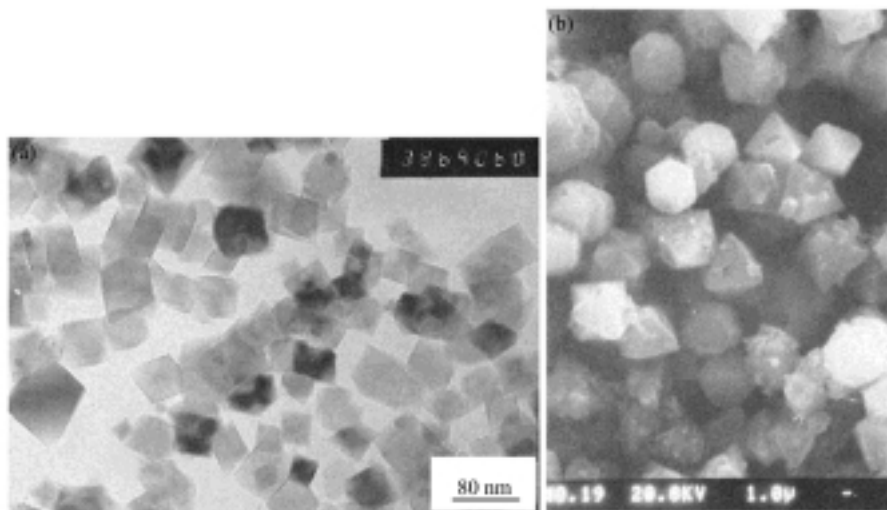


图 13 水热法制备的 CoAl_2O_4 晶粒的 TEM 照片(a)和 ZnAl_2O_4 晶粒的 SEM 照片(b)

等于底面 L 数的斜四棱柱状生长基元中的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体数. 例如, 当 $L = 10$ 时, 正四棱双锥状生长基元中含有 336 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 斜四棱柱状生长基元则含有 500 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体. 综合分析, 铝-尖晶石晶体的有利生长基元首选正四棱双锥(正八面体)状生长基元, 结晶完整的晶体应呈现正八面体生长形态. 图 13(a)是水热法制得的 CoAl_2O_4 晶粒的透射电子显微镜(TEM)照片, 具有正八面体生长形态的晶粒在纸平面上的投影呈平行四边形形状. 图 13(b)是水热法制得的 ZnAl_2O_4 晶粒的扫描电子显微镜(SEM)照片. 从图可清楚地看到许多晶粒具有正八面体状生长形态. 这与通过生长基元稳定能计算得出关于铝-尖晶石晶体生长形态的结论是完全一致的.

参 考 文 献

- 1 物理学词典, 固体物理学分册. 北京: 科学出版社, 1988. 12~39
- 2 Hartman P. Modern PBC theory. In: Morphology of Crystals. Sunagawa I, ed. Tokyo: Terra Scientific Company, 1987. 269
- 3 元如林, 施尔畏, 夏长泰, 等. 水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究. 物理学报, 1996, 45(12): 2082 ~ 2089
- 4 施尔畏, 元如林, 夏长泰, 等. 水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究(II). 物理学报, 1997, 46(1): 1 ~ 11
- 5 元如林, 施尔畏, 王步国, 等. 硫化锌晶粒生长基元稳定能及其生长形态. 物理学报, 1997, 46(10): 2071 ~ 2077
- 6 田明原, 施尔畏, 元如林, 等. 铝氢氧化物和氧化物晶粒的热液法制备及其形成机理. 中国科学, E 辑, 1998, 28(2): 113 ~ 118
- 7 元如林, 施尔畏, 李汶军, 等. 钨酸铅晶粒生长基元及水热制备研究. 中国科学, E 辑, 2000, 30(1): 22 ~ 28
- 8 郑燕青, 施尔畏, 元如林, 等. 二氧化钛晶粒的水热制备及其形成机理研究. 中国科学, E 辑, 1999, 29(3): 206 ~ 213
- 9 黄 昆, 原著. 韩汝琦, 改编. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1988. 51 ~ 55
- 10 陈 武, 季寿元, 编. 矿物学导论. 北京: 地质出版社, 1985. 127
- 11 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 37 ~ 45