

# 晶体生长基元的稳定能与 闪锌矿的结晶形态\*

元如林

(华东地质学院, 江西临川 344000)

主题词 晶体生长 稳定能 闪锌矿 结晶形态

提 要 本文从负离子配位多面体生长基元模型出发,建立了闪锌矿晶体生长基元的数学模型,通过对闪锌矿晶体生长基元稳定能的计算,讨论了闪锌矿的结晶形态和生长机理。

## 1 引 言

材料科学的发展和现代科技的需求,促使人们对许多晶体进行了人工生长研究,有的已经进行工业化生产。在长期的人工晶体生长的实践中,人们发现许多实验事实不能简单地套用经典的晶体生长理论来解释。我国晶体科学工作者在大量的晶粒制备实验基础上,形成和发展了“负离子配位多面体生长基元”理论模型<sup>[1]</sup>。它认为在低受限晶体生长系统(如水热晶体生长系统,高温溶液晶体生长系统等)中,溶质相互作用或者溶质与溶剂相互作用,形成具有一定几何构型的聚集体,即生长基元。同一反应体系中存在多种形式的生长基元,它们之间建立起动态平衡。生长基元的稳定性可以用基元稳定能加以描述,相对较为稳定的生长基元称之为有利基元,有利生长基元的基本结构单元与相应的晶体的结构单元一致。

本文从负离子配位多面体生长基元模型出发,建立了闪锌矿晶体生长基元的数学模型,通过对闪锌矿晶体生长基元稳定能的计算,讨论了闪锌矿的结晶形态和生长机理。

## 2 硫化锌( $\beta$ -ZnS)晶体生长基元的数学模型和稳定能

闪锌矿( $\beta$ -ZnS)属等轴晶系,空间群为 $T_d^2 - F_4^3m$ ,晶体中锌离子分布于晶胞的角顶和面心,将晶胞分成八个小立方体,硫离子位于相间的四个小立方体的中心<sup>[2]</sup>。晶体的结构单元是Zn-S<sub>4</sub>四面体,根据负离子配位多面体生长基元模型,闪锌矿晶体的生长基元为Zn-S<sub>4</sub>四面体以及多个Zn-S<sub>4</sub>四面体以顶点相连的具有不同几何结构的锌硫离子团。为了计算闪锌矿晶体的具有不同几何结构的生长基元的稳定能,先给出表示闪锌矿晶体生长基元的格点图。

在空间直角坐标系或仿射坐标系中,当 $x, y, z$ 均为整数时,称点 $P(x, y, z)$ 为格点。设

\* 江西省自然科学基金资助项目

本文于1997年4月29日收到,8月16日改回。

$G$  为一有限连通图, 如果  $G$  的  $n$  个结点  $(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n)$  均为格点, 而且,  $e = (\nu_i, \nu_j)$  是  $G$  的边的充分必要条件, 那么:

$$|x_j - x_i| + |y_j - y_i| + |z_j - z_i| = 1,$$

其中,  $(x_i, y_i, z_i)$  和  $(x_j, y_j, z_j)$  分别为  $\nu_i$  和  $\nu_j$  的坐标, 则称  $G$  为格点图。对闪锌矿晶体的任一生长基元, 将坐标原点  $O$  取在其中一个锌硫四面体的锌离子处, 取三个基向量  $e_1, e_2, e_3$  分别平行于该四面体不共面的三个 S-S 键, 使其两两间的夹角等于  $\pi/3$ , 单位长度等于 S-S 键长, 则在空间仿射坐标系  $[O, e_1, e_2, e_3]$  中, 生长基元中的所有锌离子均占据而且仅占据一些格点。若将生长基元中锌离子所占据的格点作为结点, 以所有坐标满足  $|x_j - x_i| + |y_j - y_i| + |z_j - z_i| = 1$  的结点  $\nu_i$  和  $\nu_j$  的连线为边 [其中,  $(x_i, y_i, z_i)$  和  $(x_j, y_j, z_j)$  分别为结点  $\nu_i$  和  $\nu_j$  的坐标], 如此构成的图就是生长基元的格点图。

定义一摩尔生长基元的离子从相互远离的气态结合成该种基元时所释放出的能量为基元的稳定能  $U$ 。作纯离子假设, 即假设生长基元是由球形离子排列而成的有限阵列, 仅考虑离子两两间的静电作用势 (即库仑势) 和离子两两间的近程排斥势, 可得到晶体生长基元的稳定能的计算公式为 [5-4]:

$$U = -Ne^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^m \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m \frac{z_i z_j}{R_{ij}}\right)$$

其中,  $N$  为阿佛加德罗常数,  $m$  为一摩尔生长基元中离子的个数,  $e$  为电子电荷,  $n$  为玻恩 (Born) 指数,  $e_i, e_j$  分别为第  $i$  个和第  $j$  个离子的电价,  $R_{ij}$  为第  $i$  个与第  $j$  个离子的距离。利用基元格点图和稳定能计算公式, 笔者用计算机对闪锌矿晶体的具有不同几何结构的生长基元的稳定能进行了计算。

### 3 计算结果及讨论

$M$  个锌硫四面体可以形成多种几何结构的生长基元, 在同一反应体系中存在多种形式的生长基元, 它们之间建立起动态平衡。生长基元的稳定性可以用基元稳定能加以描述, 相对较为稳定的生长基元称之为有利基元。通过计算各种几何结构的生长基元的稳定能, 可以从定量的角度探讨反应体系中何种几何结构的生长基元为有利基元。

首先讨论直链状生长基元, 图 1 给出了一些直链状生长基元的示意图。表 1 是直链状生长基元的稳定能  $U$  的计算结果, 其中  $M$  表示锌硫四面体的个数。计算结果表明, 随着链长的增加, 稳定能急剧减小, 因此, 反应体系中很难形成直链状生长基元。

考虑平面状生长基元的情况, 图 2 给出了一些锌硫四面体构成的等边平面状生长基元的示意图。表 2 给出了锌硫四面体构成的等边平面状生长基元 (如正三角形、正六边形和平行四边形形状生长基元) 稳定能  $U$  的计算值, 其中  $L$  值指生长基元边长被锌硫四面体的 S-S 键长整除所得的商。计算结果表明, 无论是正三角形、正六边形还是平行四边形形状的生长基元, 稳定能  $U$  都随基元直径的增大 ( $M$  数的增加) 而单调减小, 因此, 生长体系中也难以形成等边平面状生长基元。

考虑锌硫四面体构成柱状生长基元的情形, 若干个由锌硫四面体组成的  $L$  数相同的平

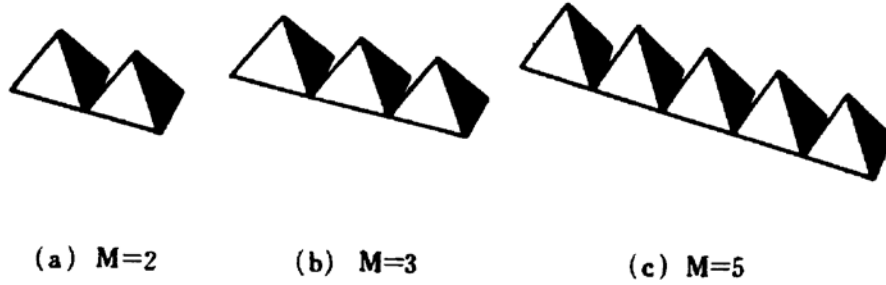


图 1 闪锌矿晶粒的直链状生长基元示意图

Fig.1 Some growth units of sphalerite crystallites with straight chain structure

表 1 直链状生长基元的稳定能  $U$  (单位:  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) 的计算值

Table 1 Calculations of the stability energy  $U$  (in  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) of crystal growth units with straight chain structure

M	1	2	3	4	5	6	7	8
$U$	138.5	-209.8	-495.4	-735.2	-926.8	-1111.3	-1265.1	-1402.6

注：表中 M 表示锌硫四面体的个数

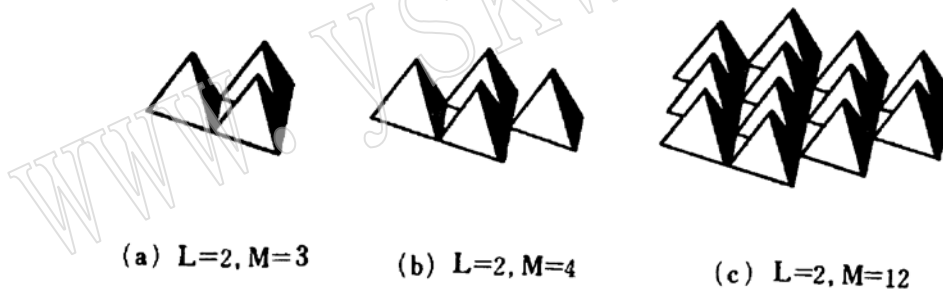


图 2 闪锌矿晶粒的平面状生长基元示意图

Fig.2 Some growth units of sphalerite crystallites with planar structure

表 2 平面状生长基元的稳定能  $U$  的计算值 (单位:  $\text{KJ mol}^{-1}$ )

Table 2 Calculations of the stability energy  $U$  (in  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) of crystal growth units with planar structure

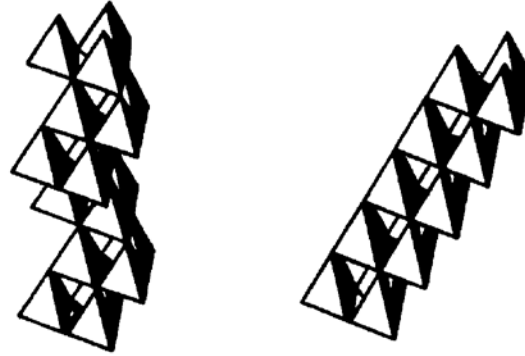
L	1	2	3	4	5	6	7	8
正三角形	M=1	M=3	M=6	M=10	M=15	M=21	M=28	M=36
	138.5	-179.3	-579.1	-1008.5	-1452.1	-1904.0	-2361.1	-2821.7
正六边形	M=3	M=12	M=27	M=48				
	-595.5	-1619.2	-2753.2	-3918.8				
平行四边形	M=1	M=4	M=9	M=16	M=25	M=36	M=49	M=64
	138.5	-560.3	-1235.7	-1907.1	-2578.2	-3249.8	-3922.2	-4595.5

注：表中 M 表示锌硫四面体的个数，L 值指生长基元边长被锌硫四面体的 S-S 键长整除所得的商

面正三角形基元沿其法线方向往上键合,叠合形成柱状生长基元,可以有正三角斜柱状或正三角直柱状生长基元,图3是两个正三角斜柱状和正三角直柱状生长基元的示意图。类似还可有四方斜柱状或四方直柱状、正六边斜柱状或正六边直柱状生长基元。表3给出了它们的稳定能  $U$  的计算值,它们的稳定能  $U$  都随基元层数的增加 ( $M$  数的增加)而减小,因此,生长体系中也难以形成这些类型的生长基元。

边长为  $L$  的正三角形形状基元若按斜柱状往上叠合,每往上一层,

$L$  值减1,直至  $L$  等于1为止,可构成大的边长为  $L$  的正四面体状生长基元,图4是一些正四面体状生长基元的示意图。表4给出了  $L$  取不同值时正四面体状生长基元的稳定能  $U$  的计算值。计算结果表明,随着正四面体生长基元边长  $L$  的增加,稳定能单调增大,说明正四面体状生长基元是闪锌矿晶粒的有利生长基元。



a) 6层正三角直柱状基元 b) 5层正三角直柱状基元

图3 闪锌矿晶粒的柱状生长基元示意图

Fig.3 Some growth units of sphalerite crystallites with prismatic structure

表3 柱状生长基元的稳定能  $U$  的计算值 单位:  $\text{KJ mol}^{-1}$

Table 3 Calculations of the stability energy  $U$  (in  $\text{KJ mol}^{-1}$ ) of crystal growth units with prismatic structure

层数	1	2	3	4	5	6	7	8
三斜柱 $M=15, L=5$	-1452.2	-924.8	-780.2	-746.8	-757.7	-789.1	-830.7	-877.4
三直柱 $M=15, L=5$	-1452.2	-924.8	-780.2	-783.8	-824.9	-881.7	-945.4	-1011.8
四斜柱 $M=16, L=4$	-1907.1	-1564.3	-1562.0	-1644.9	-1754.8	-1872.6	-1994.1	-2107.3
四直柱 $M=16, L=4$	-1907.1	-1564.3	-1562.0	-1668.5	-1802.8	-1944.6	-2086.3	-2224.7
六斜柱 $M=12, L=2$	-1619.2	-1401.5	-1453.7	-1568.9	-1701.2	-1836.1	-1968.3	-2095.6
六直柱 $M=12, L=2$	-1619.2	-1401.5	-1453.7	-1616.5	-1790.8	-1962.6	-2127.9	-2285.5

注:表中  $M$  和  $L$  同表2

根据以上计算结果,可以对闪锌矿晶粒的形成过程作如下描述:在反应体系中,由于不

同区域中能量的起伏和离子浓度的涨落,可以形成各种几何结构的生长基元,然而为了追求最大稳定能,仅有上述边长为 $L$ 的正四面体形的有利基元才能较长久地存在, $L$ 值越大,存在的时间越长,也越容易长大,它们是闪锌矿晶体的晶胚。以热力学为基础的经典晶体成核和生长理论认为:当体系中离子团的离子数超过成核临界值时,即可形成稳定的晶核并且逐渐长大<sup>5]</sup>。

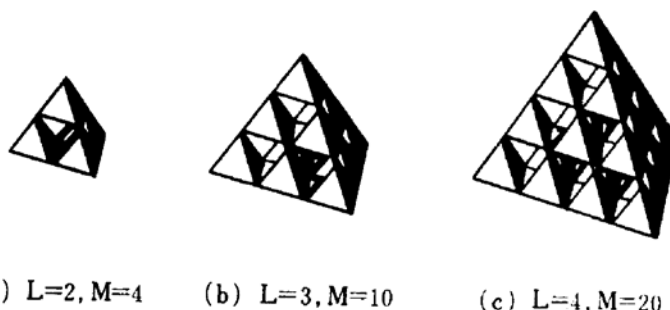


图4 闪锌矿晶粒的正四面体状生长基元示意图

Fig. 4 Some growth units of sphalerite crystallites with positive tetrahedron structure

表4 正四面体状生长基元的稳定能 $U$ 的计算值(单位: KJ/mol)

Table 4 Calculations of the stability energy  $U$  (in KJ/mol) of crystal growth units with positive tetrahedron structure

L	1	2	3	4	5	6	7	8
M	1	4	10	20	35	56	84	120
U	138.5	195.1	225.4	244.0	256.6	265.7	272.5	277.8

注:表中M和L同表2。

因此,随着 $L$ 值的增大,当该正四面体形生长基元中的离子个数超过成核临界值时,即可形成稳定的闪锌矿晶核,并且在适宜的条件下逐渐长大,最后形成正四面体形的闪锌矿晶粒,这就说明了闪锌矿晶体可具有正四面体形结晶形貌。

#### 参 考 文 献

- 1 仲维卓,人工水晶,北京:科学出版社,1994.
- 2 潘兆鲁,结晶学及矿物学(下册),北京:地质出版社,1985.
- 3 元如林,施尔畏等,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):2082-2090.
- 4 施尔畏,元如林等,水热条件下钛酸钡晶粒生长基元模型研究(1):生长基元稳定能计算及晶粒的成核与生长,物理学报,1997,46(1):1-11.
- 5 闵乃本,晶体生长的物理基础,上海:上海科学技术出版社,1982.

(下转第356页)

www.yskw.ac.cn  
(上接第361页)

## Stability Energy of Crystal Growth Units and Crystal Morphology of Sphalerite Crystallites

Yuan Rulin

East China Geological Institute, Lingchuan 344000)

**Key words:** crystal growth; stability energy; sphalerite; crystal morphology

### Abstract

Crystal morphology and growth mechanism of sphalerite crystallites were studied by formulating the mathematical model and calculating the stability energy of the growth units on the basis of the theoretical model that the growth units are polyhedral structure of coordinative anions.