

文章编号: 1000-6524 (2003) 03-0297-04

ZnAl₂O₄ 晶体的生长基元与结晶形态

童怀水, 元如林

(东华理工学院, 江西 抚州 344000)

摘要: 从负离子配位多面体生长基元模型出发, 建立了 ZnAl₂O₄ 晶体生长基元的数学模型, 并通过对 ZnAl₂O₄ 晶体生长基元稳定能的计算, 讨论了 ZnAl₂O₄ 晶体生长基元的结构, 从而认为正八面体是其有利生长基元。

关键词: 晶体生长; 生长基元; 数学模型; 稳定能

中图分类号: P572; O78

文献标识码: A

Growth unit and crystal morphology of ZnAl₂O₄

TONG Huai-shui and YUAN Ru-jin

(East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: This paper deals with the crystal morphology of ZnAl₂O₄. Based on the theoretical model that the growth units are polyhedral structure of coordinative anions, the authors studied the growth of ZnAl₂O₄ by formulating the mathematical model and calculating the stability energy of the growth units. It is concluded that the favorable growth unit structure for ZnAl₂O₄ is the regular octahedron.

Key words: crystal growth; growth unit; mathematical model; stability energy

近年来,我国晶体研究已取得了辉煌成就,在“负离子配位多面体生长基元”理论模型(施尔畏等,1998)理论上,通过科学计算研究晶体生长机理(元如林,1997;元如林等,1996,1997,2000;施尔畏等,1997),揭示了晶体生长规律。本文从负离子配位多面体生长基元模型出发,以结构相对复杂的 ZnAl₂O₄ 晶体为研究对象,建立了 ZnAl₂O₄ 晶体生长基元的数学模型,自行设计了计算软件,对相应生长基元的稳定能进行了计算,讨论了 ZnAl₂O₄ 晶体的结晶形态和生长机理,并与水热制备实验结果进行了比较。

1 晶体的结构及其生长基元的数学模型

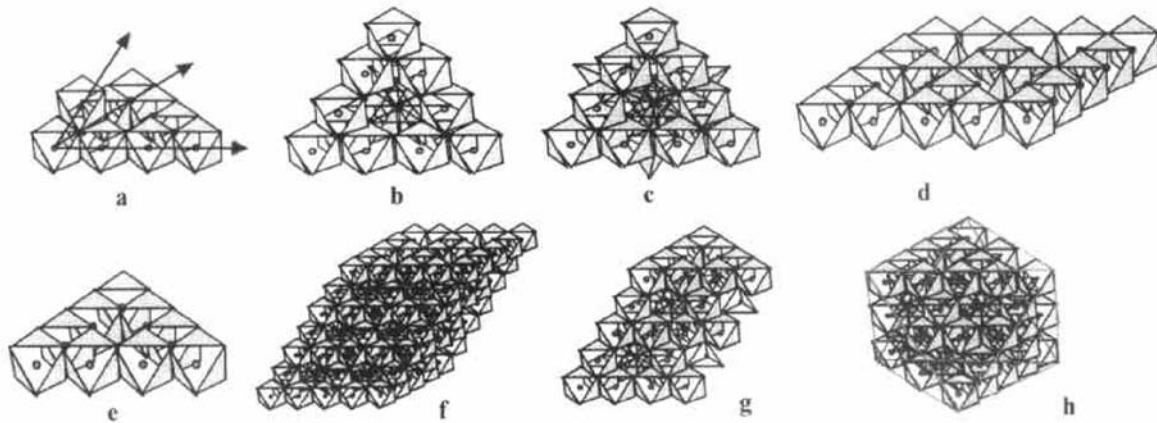
ZnAl₂O₄ 晶体属等轴晶系,空间群为 $O_h^7 - Fd\bar{3}m$, O^{2-} 呈立方最紧密堆积,在单位晶胞中形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙。 Al^{3+} 填充单位晶胞中 1/2 的八面体空隙,呈 $[AlO_6]$ 八面体, Zn^{2+} 填充单位晶胞中 1/8 的四面体空隙,呈

$[ZnO_4]$ 四面体。整个结构沿三次轴方向上 $[ZnO_4]$ 四面体与 $[AlO_6]$ 八面体共同组成的层与单纯的 $[AlO_6]$ 八面体层交替排列, $[ZnO_4]$ 四面体与上、下八面体层中 $[AlO_6]$ 八面体以共角顶的方式相联结,八面体与八面体之间以共棱方式连接(潘兆棹,1999)。根据“负离子配位多面体生长基元”理论模型, ZnAl₂O₄ 晶体的生长基元是由若干个 $[AlO_6]$ 八面体和 $[ZnO_4]$ 四面体以共棱方式连接而成。笔者选择其中的一个八面体中的铝离子作为坐标原点,并选择与这个八面体共棱的 3 个八面体中的铝离子与坐标原点连线,将这 3 条连线作为 3 个坐标轴,构成一个仿射坐标系。坐标轴之间的夹角为 $\pi/3$,坐标的单位长度为铝离子与铝离子的键长(如图 1a 所示)。在此仿射坐标系下, ZnAl₂O₄ 晶体生长基元 $[AlO_6]$ 八面体中的铝离子和 $[ZnO_4]$ 四面体中的锌离子均占据一个格点,用 $[AlO_6]$ 八面体的铝离子代表该八面体,用 $[ZnO_4]$ 四面体的锌离子代表该四面体,则每一个可能生长基元与一个连通的格点图相对应。把格点图转化为占位阵后,将各个离子的位置存入计

收稿日期: 2002-09-03; 修订日期: 2003-12-09

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0111015)

作者简介: 童怀水(1974-),男,讲师,主要从事晶体生长理论与数值计算方面的研究工作, E-mail: ths@ecgi.jx.cn 或 thsjhj@163.com, 电话: (0794) 8258307(办)。

图 1 ZnAl₂O₄ 晶体生长基元示意图Fig. 1 Sketch map of growth units of ZnAl₂O₄

a—仿射坐标系; b—大四面体基元; c—吸附 4 个锌离子的大四面体基元; d—四边形平面状生长基元; e—三角形平面状生长基元;
f—斜四棱柱状生长基元; g—斜三棱柱状生长基元; h—正八面体状生长基元

a—affine coordinate system; b—large tetrahedral unit; c—large tetrahedral unit with four Zn²⁺; d—growth unit with quadrangle-planar structure; e—growth unit with triangular planar structure; f—growth unit with slant quadrangular prism structure; g—growth unit with slant triangular prism structure; h—growth unit with regular octahedral structure

算机中并按下式计算:

$$U = -V_{\text{总}} = \frac{Ne^2}{2mR_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (Z_i^+ Z_j^-) / a_{ij}$$

其中 U 为稳定能, V 为势能, N 为阿佛加德罗常数, e 为电子电荷, m 为 1 摩尔生长基元中离子个数, n 为玻恩指数, Z_i^+ 、 Z_j^- 分别为第 i 个和第 j 个离子的电价, a_{ij} 为第 i 个与第 j 个离子的距离, R_0 为 Al—Al 键长。

2 生长基元稳定能计算结果及讨论

考虑到在水热法生长环境中, $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体以及各种生长基元易于产生羟基化, 羟基化的单个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体的稳定能分别为 674.645 8 kJ 和 588.637 5 kJ。如图 1b 所示的边长为 4 的大四面体基元羟基化后的稳定能仅为 535.754 4 kJ, 但该大四面体每 1 个面的中心可连接 1 个 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体 (如图 1c 所示), 增加 1 个 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体实际上只增加了 1 个锌离子和 1 个氧离子, 而且单独 1 个氧离子突出于表面, 容易脱离, 因此每 1 个面的中心连接 1 个 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体, 实际上可以认为是只吸附了 1 个锌离子。图 1b 所示的边长为 4 的大四面体基元羟基化并吸附了 4 个锌离子后的稳定能为 1297.562 7 kJ, 大于单个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{ZnO}_4]$ 四面体的稳定能, 可以在生长体系中存在。可以认为 ZnAl₂O₄ 晶体的各种生长基元均是以羟基化并吸附锌离子后的形式存在。

首先讨论羟基化并吸附锌离子后平面状生长基元。图

1d、e 给出了四边形、三角形平面状生长基元的示意图。表 1 的计算结果表明, 随着边长 L 的增加, 平面状生长基元的稳定能逐步减少, 因此反应体系中很难形成平面状生长基元。

考虑柱状生长基元的情形, 图 1f、g 给出了斜三棱柱、斜四棱柱状生长基元的示意图, 表 2 给出了它们的稳定能计算值。斜三棱柱状生长基元当底面边长固定时, 且层数大于等于 4 时, 稳定能随着层数的增加而减少, 不可能是有利基元 (施尔畏, 1998); 斜四棱柱状生长基元当底面边长固定时, 稳定能随着层数的增加而增加, 当层数大于等于 4 时, 稳定能随着基元底面边长的增加而增加, 即随着基元中铝氧八面体个数 m 的增大而增加, 因此斜四棱柱状生长基元有可能是有利基元。斜四棱柱状生长基元的底面边长大于等于 6 后, 当层数等于底面边长时稳定能已达较大值, 随后增速趋缓。

再看正八面体状生长基元。图 1h 给出了正八面体状生长基元的示意图, 表 3 给出了正八面体状生长基元以及边长等于层数的斜四棱柱状生长基元的稳定能的计算值。显然正八面体状生长基元的稳定能随着 L 的增加而增加, 即随着基元中铝氧八面体个数 m 的增大而增加, 因此有可能是有利基元。再将层数等于底面边长的斜四棱柱状生长基元和正八面体状生长基元的 m 数进行比较可以看出, L 相同时, 斜四棱柱状生长基元的 m 数比正八面体状生长基元的 m 数大, 表 4 给出了偶数边长 $L=2$ 至 20 时, 斜四棱柱状生长基元的 m 数和正八面体状生长基元的 m 数的比较情况。由上可知, 正八面体状生长基元是最为有利的生长基元。

通过上述分析可以认为: 水热法生长体系中, 正八面体状

表 1 四边形和三角形的平面状生长基元的稳定能计算值

kJ/mol

Table 1 Calculated stability energies for growth units with quadrangular and triangular planar structures

L	1	2	3	4	5	6	7	8	9
四边形	674.645 8	832.826 2	856.236	834.246 9	874.123 5	766.371 7	828.626 6	671.586 5	748.253 6
三角形	674.645 8	832.826 2	893.321 1	948.789 7	800.250 3	890.343 2	652.932 8	763.782	479.774 5
L	10	11	12	13	14	15	16	17	18
四边形	560.735 1	646.937 6	439.283 3	532.128 2	310.447 4	408.129 1	176.258 8	277.590 8	38.064 81
三角形	603.745 5	291.895 3	424.800 7	94.778 89	234.119 9	- 108.532	35.645 02	- 316.208	- 168.276

注:表中 L 表示平面形状的边长。

表 2 斜三棱柱、斜四棱柱状生长基元的稳定能计算值

kJ/mol

Table 2 Calculated stability energies for growth units with slant triangular prism and slant quadrangular prism structures

	底面	2层	4层	6层	8层	10层	12层	14层	16层
斜三棱柱	2×2	983.5364	1 188.414	1 238.876	1 254.195	1 256.94	1 254.247	1 248.98	1 242.46
	4×4	1 422.843	1 505.73	1 485.088	1 446.859	1 406.155	1 366.797	1 329.786	1 295.27
	6×6	1 581.934	1 640.875	1 599.831	1 542.271	1 483.714	1 428.032	1 376.106	1 327.918
	8×8	1 664.617	1 721.461	1 677.281	1 614.767	1 550.303	1 488.355	1 430.125	1 375.762
斜四棱柱	2×2	983.5364	1 188.414	1 238.876	1 254.195	1 256.94	1 254.247	1 248.98	1 242.46
	4×4	1 441.176	1 698.077	1 779.939	1 817.125	1 836.441	1 847.004	1 852.745	1 855.619
	6×6	1 600.285	1 866.117	1 954.411	1 996.681	2 020.293	2 034.533	2 043.452	2 049.103
	8×8	1 677.038	1 948.445	2 040.229	2 084.787	2 110.315	2 126.286	2 136.784	2 143.871

表 3 正八面体状及边长等于层数的斜四棱柱状生长基元的稳定能计算值

kJ/mol

Table 3 Calculated stability energies for growth units with regular octahedral structure and slant quadrangular prism structure whose edge is equal to layer

L	2	4	6	8	10	12	14	16
八面体	832.826 2	1 739.468	2 024.144	2 139.862	2 197.415	2 230.397	2 251.210	2 265.285
四棱柱	983.536 4	1 698.077	1 954.411	2 084.787	2 163.202	2 215.345	2 252.430	2 280.108

表 4 斜四棱柱状和正八面体状生长基元的 m 数比较Table 4 Comparison of the m value between the slant quadrangular prism and the regular octahedron

L	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
正八面体	4	22	73	172	335	578	917	1 368	1 974	2 670
斜四棱柱	4	32	108	256	500	864	1 372	2 048	2 916	4 000

生长基元是 $ZnAl_2O_4$ 的有利生长基元, 水热法生长的 $ZnAl_2O_4$ 的形态应为正八面体形, 这与天然矿物 $ZnAl_2O_4$ 主要呈八面体晶形一致。

3 与水热法制备实验的比较

水热法制备 $ZnAl_2O_4$ 晶粒的反应过程是先加热使前驱物充分溶解, 然后再逐渐降温。在反应初期, 体系中可以形成各

种不同几何构型生长基元, 它们之间存在动态平衡。随着反应时间的延长, 相对较为稳定的生长基元即正八面体状基元更容易存在并逐渐长大, 成为晶核, 反应继续进行, 最终生长出呈正八面体晶形的晶粒。

水热法制备 $ZnAl_2O_4$ 晶粒实验结果证实了上述分析。图 2 给出了水热法制备的 $ZnAl_2O_4$ 晶粒的透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜照片 (SEM) 照片。从图 2 可以看到, 大部分晶粒呈正八面体形, 这与计算结果完全一致。

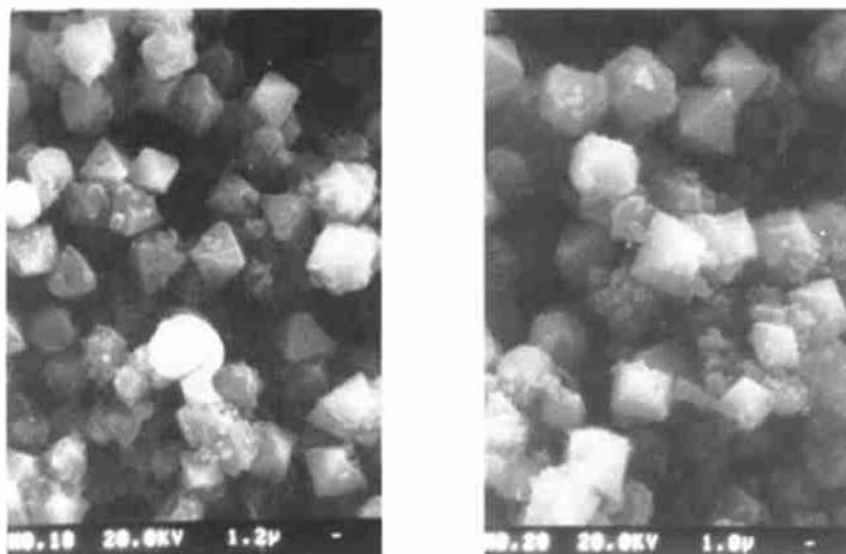


图2 水热法制备的 $ZnAl_2O_4$ 晶粒的SEM和TEM照片

Fig. 2 SEM and TEM photos of $ZnAl_2O_4$ crystallized under the hydrothermal condition

References

- Pan Zhaolu. 1994. Crystallography and Mineralogy [M] (The third edition). Beijing: Geological Publishing House.
- Shi Erwei, Yuan Rulin, Xia Changtai, *et al.* 1997. Investigation on the mode of growth unit for hydrothermal synthesis of $BaTiO_3$ crystallites (II) [J]. *Acta Physica Sinica*, 46(1): 1 (in Chinese).
- Shi Erwei, Zhong Weizhuo, Hua Sukun, *et al.* 1998. About the model of the polyhedral structure of coordinative anions growth units [J]. *Science in China (Series E)*, 28(1): 37~ 45 (in Chinese).
- Yuan Rulin. 1997. Stability energy of crystal growth units and crystal morphology of sphalerite crystallites [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(12): 357~ 361 (in Chinese with English abstract).
- Yuan Rulin, Shi Erwei, Li Wenjun, *et al.* 2000. The study for growth unit and hydrothermal synthesis experiments of $PbWO_4$ crystallites [J]. *Science in China (Series E)*, 30(1): 22~ 28 (in Chinese).
- Yuan Rulin, Shi Erwei, Wang Buguo, *et al.* 1997. Formative mechanism for growth unit and growth morphology of ZnO crystallites [J]. *Science in China (Series E)*, 27(3): 229~ 236 (in Chinese).
- Yuan Rulin, Shi Erwei, Xia Changtai, *et al.* 1996. Investigation on the

mode of growth unit for hydrothermal synthesis of $BaTiO_3$ crystallites [J]. *Acta Physica Sinica*, 45(12): 2082 (in Chinese).

Zhao Jianmin, Guo Qing. 1999. Visual Basic 6.0 Programmer's Guide [M]. Beijing: Publishing Company of Aerial Industry.

附中文参考文献

- 潘兆镛. 1994. 结晶学及矿物学 [M] (第3版). 北京: 地质出版社.
- 施尔畏, 元如林, 夏长泰, 等. 1997. 水热条件下钛酸钡晶粒生长单元模型研究(II) [J]. *物理学报*, 46(1): 1.
- 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 1998. 关于负离子配位多面体生长单元模型 [J]. *中国科学(E辑)*, 28(1): 37~ 45.
- 元如林. 1997. 晶体生长基元的稳定能与闪锌矿的结晶形态 [J]. *岩石矿物学杂志*, 16(12): 357~ 361.
- 元如林, 施尔畏, 李文军, 等. 2000. 钨酸铅晶粒生长单元及水热制备研究 [J]. *中国科学(E辑)*, 30(1): 22~ 28.
- 元如林, 施尔畏, 王步国, 等. 1997. 氧化锌晶粒生长单元与生长形态的形成机理 [J]. *中国科学(E辑)*, 27(3): 229~ 236.
- 元如林, 施尔畏, 夏长泰, 等. 1996. 水热条件下钛酸钡晶粒生长单元模型研究 [J]. *物理学报*, 45(12): 2082.
- 赵建敏, 郭庆. 1999. Visual Basic 6.0 编程指南 [M]. 北京: 航空工业出版社.