

水晶的生长基元

章元龙

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

纯物质(不包括高分子和混合晶体的结晶)实际上完全由等同分子所组成,这些分子在结晶前处于亚稳态,结晶后各向尺度大体相等并相当于晶胞的整数倍数,通过简单平移可以充满三维空间,这种分子叫做生长基元或结晶基元。

物质结晶时其生长着的界面和进入晶体的分子的比表面能皆应最小,可以认为,这就要求使分子的悬键数与所含原子数之比为最小值。

天然水晶早就为人们所注意,晶面夹角守恒定律首先是从对水晶的观察中获得的。1932年居里发现的压电效应也是对水晶进行研究的成果。由于对压电水晶的大量需要,人工生长工艺已经比较成熟,人工水晶是一种在热液条件下生长的纯晶体。现在已知,在较广泛的温度、压强下通过一定的矿化剂(如 NaOH, NaOH + KOH 或 Na_2CO_3)水晶皆能有效地生长。因此,对水晶的生长基元的估计在理论上和实际上都有意义。

水晶在结构中每一单位晶胞含三个 SiO_2 。晶胞参数 $a = 4.91_3 \text{ \AA}$, $c = 5.40_5 \text{ \AA}$, 这些是众所周知的。但是,为了阐明生长基元的作用,现从分子特征加以概括。水晶的结构是由硅氧四面体组成的六联环,经过沿 X 轴的平移而呈现的双环分子采取六方密堆而形成的。

在水晶生长条件下热液中溶解区的分子较小,但在生长区由于温度下降过饱和度增加,较小分子将组合成六联环状分子 $\text{Si}_6\text{O}_6(\text{OH})_{12}$,然后在临结晶前的过渡层中二个环状分子通过二个 O 原子叠合成双环分子 $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{20}$, (每次叠合减少四个悬键,因有四个 OH 被二个 O 所置换),从而满足了比表面能最小的要求,成为生长基元。

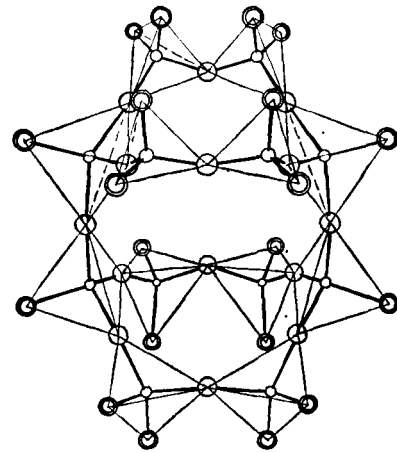


图 1 水晶的生长基元——双环分子 $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{20}$ 在热液中的形状(双圈代表 OH, 小圈代表 Si, 单圈代表 O)

当双环分子处于极度舒展从而方位能最大时,外形接近球状较为稳定,而且组成它的两个六联环互呈镜象对称,如图 1 所示。当这些分子来到晶体界面时将按照结晶基底的左、右型以同样的方便程度进行结晶。当自发成核时,则将以相等的几率形成左型或者右型的晶芽。

生长基元结晶后 OH 已被 O 所置换,它的结构在 Z 面上和 XZ 面上的投影分别如图 2(a), 2(b) 所示。这时两个六联环之间不再保持镜象对称关系,而呈现平移关系。 α -水晶的晶体和分子都有极性。图 2(a) 沿 X 轴中间的两个四面体后面还有被掩盖的两个,这四个四面体各自以其正交的棱边垂直于 X 轴,因此沿 X 轴加压时不起极化作用,而其余八个四面体各有一硅氧连接线大致平行于 X 轴,就平均方位讲,底面指向 +X, 顶端指向 -X, 因此沿 X 轴加压时带正电荷的硅原子向底面靠拢,从而使 +X 面带正电荷, -X 面带负电荷。从图 2(b) 同样

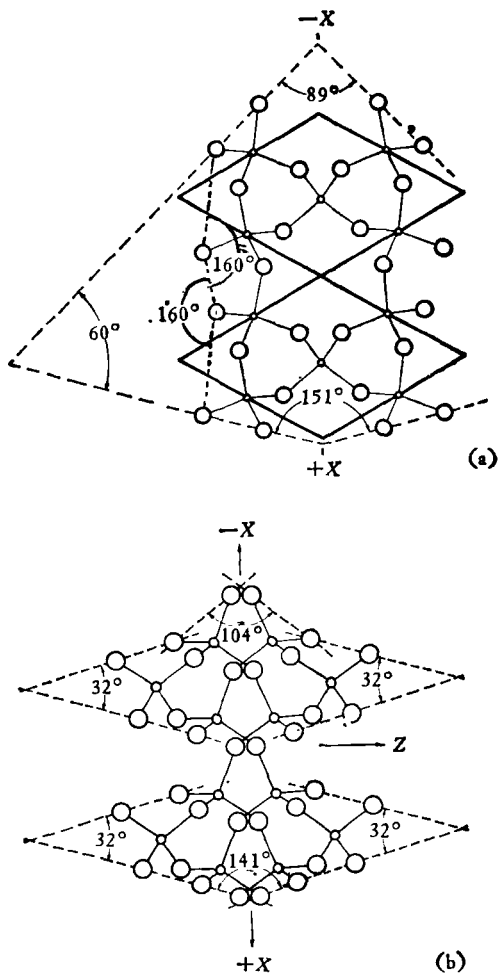


图 2 水晶的生长基元——双环分子结晶后的投影图

- (a) 在 Z 面上的投影: 示向正 X 面结晶时重入角为 89° , 向负 X 面结晶时重入角为 151° , 向柱面结晶时分子重入波折度为 160° ;
 (b) 在 XZ 面上的投影: 示向 Z 面结晶时分子重入波折度为 32°

可看出有 $2/3$ 四面体表现极化, 结晶时分子负极将迎向晶体正极。双环分子包括四个晶胞的 12 个 SiO_2 , 通过简单的平移按照六方密堆的方式可以充满三维空间。只要把双环分子当作生长基元, 则各晶面的取向如在 Z(0001) 面上 $(2\bar{1}\bar{1}0)30^\circ$ 和 $(51\bar{6}1)51^\circ 3'$ (这些角度是 Z 切仔晶生长时经常出现的晶面间夹角) 以及在 X-Z 面上 $(4\bar{2}\bar{2}3)34^\circ 18'$, $(2\bar{1}\bar{1}2)42^\circ 17'$ (18992) 83° (这些角度是显现在 Y-棒水晶横截面上的晶面间夹角)^[1] 显然由晶面指数所决定。

这种生长基元在不同的晶面上结晶时将表现不同的重入角或重入波折度, 以至除柱面较为平坦外, 其它各面均将起伏如波, 故称为界面分子组波度。重入角越小或重入波折度越陡, 则界面分子组波度越陡, 晶面生长越快。因此完全可以解释各个晶面生长速度大、小的顺序, 如 Z 面 $(0001) > +X$ 面 $(2\bar{1}\bar{1}0) >$ 小菱面 $r(01\bar{1}1) >$ 大菱面 $R(10\bar{1}1) >$ $-X$ 面 $(\bar{2}110) \gg$ 柱面 $m(01\bar{1}0)$ 。

参 考 文 献

- [1] Zhang Yuanlong, Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal Reactions, Edited by Shiglyuki Somiya Japan, (1982), 460-479.

(上接第23页)

此波函数可以表示为

$$\Psi = e^{i\epsilon_2} [|C(1)| e^{i(\epsilon_1 - \epsilon_2)} |1\rangle + |C(2)| |2\rangle], \quad (25)$$

式中 $|1\rangle$, $|2\rangle$ 是 S_z 的本征函数 (7)。

综上所述, 可看出, 通过一组非对易力学量的测量, 能够确定唯一表征系统的态函数。

关于相因子问题, 有些人已从不同角度进行了讨论。例如, 玻姆 (D. Bohm) 就曾讨论过在测量过程中产生的相因子^[3]。由此看来,

有必要进一步研究波函数相因子的涵义。

此文在过去曾与郑是圻同学共同讨论过; 在写作时, 刘汉昭同志提出过有益意见, 特致谢意。

参 考 文 献

- [1] Д. И. 布洛欣采夫著, 吴伯泽译, 量子力学原理, 人民教育出版社, (1965), 80.
 [2] А. А. Соколов и др, Квантовая Механика, Просвещение, (1965), 211.
 [3] D. Bohm, Quantum Theory, Constable and Company Ltd., (1954), 128, 600.