明矾的宏观晶体形状

张天一, 潘珣璠, 徐一寒, 崔爱莉*

清华大学化学系, 北京 100084

摘要: 通过简易的热力学模型推测晶体宏观形状及缺陷的成因, 借助于本科无机探究实验, 培养明矾大晶体并测量其宏观参数, 拟合出明矾的热力学参数, 以解释明矾的宏观形状、缺陷并预测明矾的完美八面体的可能性与晶体的自范性。

关键词: 明矾; 宏观晶面; 自范性

中图分类号: G64; O6

Macroscopic Morphology of Alum(K) Crystal

Tianyi Zhang, Yufan Pan, Yihan Xu, Aili Cui *

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China.

Abstract: In this paper, a simple thermodynamic model of crystal macroscopic morphology and the cause of the defects were suggested. By virtue of growing alum(K) crystals and measuring their macroscopic parameters in the inorganic laboratory for undergraduates, we can calculate the thermodynamic parameters of alum, thus explaining the macroscopic morphology and defect of alum(K), and predicting the possibility for alum(K) to generate octahedral crystals and its self-normality.

Key Words: Alum(K); Macroscopic crystallographic planes; Self-normality

不同的晶体具有不同的宏观形状, 如理想的胆矾晶体是平行六面体, 而理想的明矾晶体为正八面体。但在培养过程中, 晶体常出现截棱或截角的六面体、八面体。本文在 Bravais 原理的基础上, 对晶体的宏观形状及缺陷提出简单的热力学假设, 并通过明矾培养实验对理论进行半定量的解释, 希望预测明矾的宏观形状、缺陷及自范性等性质。

1 宏观晶体形状的探究

晶体的宏观形状决定于晶体的微观结构, 而晶体的物理性质的对称性经常具有比晶体所属的点群更高的对称性^[1]。对称性在晶体学中有广泛的应用, 包括在光学、电磁学上的对称性等, 而此类对称性皆源于结构上的对称性。在本文中, 我们将对称性狭义地解释为几何上的对称性, 其最显著的宏观表现即为宏观晶体形状的对称性。

对于晶体的宏观对称性, Bravais 曾做出解释: 晶体上的实际晶面平行于面网密度大的面网, 且面网密度越大, 相应的晶面的重要性也越大^[2]。这是由于若将晶体当作二维晶体的堆积, 则二维晶体的面密度 μ 与层间距 d 的比值为晶体密度:

$$\rho = \mu/d$$

即:

$$d \propto \mu$$

而晶面解离能与层间距一般负相关, 二维晶体的面密度与面网密度正相关, 故面网密度愈大, 愈易解离。

二维晶体的面密度直接决定于晶体结构与晶面指标, 且其对称性不小于晶体(微观)对称性, 所以我们能理解晶体的宏观对称性不小于其微观对称性。但截棱与截角亦不破坏宏观对称性, Bravais 的理论对此则无法进行有力解释。

晶体宏观生长的理论很多, 但多数既不普适, 亦不简洁。在此, 我们仅考虑晶体的表面能与内部能, 以半实验半理论的方式半定量地解释晶体宏观结构。

首先我们以热力学的观点重新审视 Bravais 法则:

$$E = \alpha V + \sum \beta_i S_i$$

式中 E 为晶体总能量, V 为晶体体积, S_i 表示某特定取向的宏观晶面面积, α 、 β_i 为单位体积能和某特定取向的宏观晶面的单位表面能。

一般认为单位体积能 α 为负, 单位表面能 β 为正, 面网密度最大的面作为暴露面, 其单位表面能最小。在其他条件相同的情况下, 晶体总能量最低, 最稳定。

而截棱或截角, 则是让较不稳定的面暴露, 即单位表面能升高, 且其体积减小使内部的稳定化作用降低。但由此带来的是特定取向暴露面的面积减小, 若因为面积减小所降低的能量能弥补单位表面能增加及体积减小所升高的能量, 晶体将可能出现截棱(或截角)的情况。

当然, 由于动力学原因(如较高的能垒), 晶体不一定能达到所有可能状态中能量的最小值。但对于处于稳态的晶体, 我们有理由认为其处于能量的极小值, 即:

$$dE = 0$$

由此, 可在测出稳态晶体的一些参数后, 计算得 α 、 β 等, 以解释或预测晶体的宏观几何形状。

2 实验过程

2.1 选材

本科无机实验中要求的是胆矾晶体的培养, 但如果以胆矾为实验材料, 则实验结果较难处理。胆矾属 $P\bar{1}$ 群, 为三斜晶系(图 1 左), 参数多, 体积、面积函数较为复杂。若考虑所有截棱、截角情况, 共有体积、3 组平行六面体面的参数、6 组棱的参数、4 组顶点的参数共计 14 个参数; 仅考虑主要晶面[100]、[010]、[001](平行六面体的面)和次要晶面[111]、[120]、[121]和[021](平行六面体的棱或角)^[2]亦有 8 个参数; 其体积面积函数亦涉及到繁杂的三角比。

而胆矾难以处理的根本原因, 在于其过低的对称性, 若是选择对称性较高的明矾作为实验材料, 则将大有改观。明矾晶体属 $Pa\bar{3}$ 群, 属立方晶系(图 1 右), 从其对称性出发, 所有的棱、角、面是等价的, 故仅有体积参数、全同的正八面体的面的参数、棱的参数和顶点的参数共计 4 个参数, 而其体积、面积函数亦极为简便, 是较为理想的选材。

2.2 晶体培养

2.2.1 实验原理

用胆矾的结晶法(悬线法将晶种置于饱和溶液中, 用带孔保鲜膜封住烧杯使溶液缓慢挥发溶剂)培养明矾晶体较难控制, 其原因包括: 明矾在高温下溶解度极大, 而析晶速度慢, 故容易配成过饱和和度较大的过饱和溶液, 使析晶多而碎, 达不到生长完美大晶体的目的; 溶剂缓慢蒸发时在表面的溶液浓度高而下层浓度低, 在静置条件下较难确保母液的均匀性, 可能出现母液表面析出晶膜但晶种并不长大的情况。故在本实验中不选择饱和溶液的溶剂挥发法培养明矾大晶体。

查得明矾在水中于不同的温度下溶解度如表 1 所示。

为使晶体生长的速率提高, 本实验将直接以明矾的均匀过饱和溶液(热饱和溶液的过冷溶液)作为母液, 保证单位质量的水中溶解的明矾超过其平衡溶解度。

图1 胆矾晶胞(左)与明矾晶胞(右) (图源自 ICSD [3])

表1 明矾的溶解度

温度/°C	溶解度/(g/100 g 水)	温度/°C	溶解度/(g/100 g 水)
0	3	60	25
10	4	70	40
20	5.9	80	71
40	11.7	90	109
50	17	100	154

溶液的过饱和度 $\sigma = (c - c_0)/c_0 = m/m_0$, 式中 m 为向饱和溶液中补充的明矾质量, m_0 为饱和溶液中原有的明矾质量。在实验操作中, 每次生长晶体之前会将大晶体暂时取出母液, 加热溶解母液中析出的碎晶并适量补充明矾粉末。若不考虑溶剂挥发(实际操作中为保持液面在确定的刻度线, 必要时将补充溶剂), 母液系统唯一损失的明矾即大晶体生长的部分, 为保证溶液的过饱和度保持在一定范围内, 每次补加的明矾量即大晶体生长质量。

2.2.2 实验原理

晶种的培养:

1) 配制过饱和母液 20 g/100 g 水 100 mL, 加热搅拌至溶解(约 60 °C 溶解), 悬线静置, 过夜。线上析出透明晶种, 杯底有碎晶析出;

2) 在线上选取完美晶种备用。

晶体的生长:

1) 取出母液中晶种或晶体, 母液与烧杯底部碎晶加热搅拌溶解, 冷却备用。若底层析晶少(即晶体成长较快), 可适量补充明矾粉末;

2) 将晶体悬吊放入过饱和母液, 放置过夜。过饱和的明矾在晶体表面析出, 晶体生长, 溶液饱和, 杯底析晶;

3) 重复“晶体的生长”中 1)、2)操作若干次, 得较大的晶体, 在尚未长成完美八面体之前, 量取晶体长度。

经实验发现, 明矾生长过程中并未出现截棱的情况, 为截角八面体(图 2、图 3), 故只有体积、八面体面(8 个, 六边形, 总面积 S_1)与截角面(6 个, 正方形, 总面积 S_2)相关的参数须处理。

3 数据处理

测量图 4 中的 a 、 b 长度, 其中 a 为完美八面体晶体棱长, b 为截角面正方形边长。通过 a 、 b 可求得晶体的体积、表面积等物理量, 结合设定的单位表面能和单位体积能等热力学参数可计算得晶体的总能量(仅考虑体积能和表面能)。而稳定的晶体势必处于能量的极小值上, 即 $dE = 0$, 由此可拟合成单位表面能与单位体积能。记录数据如表 2 所示, 精确至 0.5 mm。

图2 培养出的明矾大晶体照片

图3 截角八面体(左)与完美八面体(右)

图4 测量值 a (cm) (左)与测量值 b (cm) (右)表2 明矾大晶体(a , b)的测量值

编号	a/cm	b/cm
1	0.90(5)	0.10(5)
2	1.30(5)	0.30(5)
3	1.50(5)	0.40(5)
4	1.60(5)	0.45(5)
5	1.70(5)	0.50(5)

数学建模过程如下:

$$E = \alpha V + \beta_1 S_1 + \beta_2 S_2$$

$$V = \frac{\sqrt{2}}{3}a^3 - \sqrt{2}b^3$$

$$S_1 = 8 \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a^2 - \frac{3\sqrt{3}}{4}b^2 \right) = 2\sqrt{3}a^2 - 6\sqrt{3}b^2$$

$$S_2 = 6b^2$$

设在晶体表面各处增厚 dl , 则体积、各表面积将发生变化, 使总能量发生变化:

$$da = \sqrt{6}dl$$

$$db = da - \sqrt{2}dl = (\sqrt{6} - \sqrt{2})dl$$

$$dV = \sqrt{2}a^2 da - 3\sqrt{2}b^2 db = \left(2\sqrt{3}a^2 - (6\sqrt{3} - 6)b^2 \right) dl$$

$$dS_1 = 4\sqrt{3}ada - 12\sqrt{3}bdb = \left(12\sqrt{2}a - (36\sqrt{2} - 12\sqrt{6})b \right) dl$$

$$dS_2 = 12bdb = \left((12\sqrt{6} - 12\sqrt{2})b \right) dl$$

$$dE = \alpha dV + \beta_1 dS_1 + \beta_2 dS_2$$

$$\frac{dE}{dl} = \left(2\sqrt{3}a^2 - 6(\sqrt{3} - 1)b^2 \right) \alpha + \left(12\sqrt{2}a - 12(3\sqrt{2} - \sqrt{6})b \right) \beta_1 + \left(12(\sqrt{6} - \sqrt{2})b \right) \beta_2$$

又在动力学稳定时, 有:

$$\frac{dE}{dl} = 0$$

由此, 可通过各组 (a, b) 拟合得 $\frac{\beta_1}{\alpha}$ 与 $\frac{\beta_2}{\alpha}$, 过程如下:

记 $\frac{dE}{dl}$ 中 α 、 β_1 与 β_2 的系数分别为 k_0 、 k_1 、 k_2 :

$$k_0 = 2\sqrt{3}a^2 - (6\sqrt{3} - 6)b^2$$

$$k_1 = 12\sqrt{2}a - (36\sqrt{2} - 12\sqrt{6})b$$

$$k_2 = (12\sqrt{6} - 12\sqrt{2})b$$

代入实验值 a 、 b , 计算得 k_0 、 k_1 、 k_2 , 如表3所示。

表3 明矾大晶体热力学参数的系数

编号	a/cm	b/cm	k_0/cm^2	k_1/cm	k_2/cm
1	0.90	0.10	2.76	13.12	1.24
2	1.30	0.30	5.46	15.61	3.73
3	1.50	0.40	7.09	16.85	4.97
4	1.60	0.45	7.98	17.47	5.59
5	1.70	0.50	8.91	18.09	6.21

回归得:

$$0.81k_0 + 11.01 = k_1 = k_2 + 11.88$$

即:

$$\begin{cases} \frac{\beta_1}{\alpha} = -0.09 \\ \frac{\beta_2}{\alpha} = -1.14 \end{cases}$$

4 分析与讨论

4.1 解释与预测

实验结果很好地证明了以下猜想:

- 1) 实验结果的线性较好, 即模型在实验条件下有较高的精确度。
- 2) 单位体积能为负, 用以降低晶体能量; 单位表面能为正, 用以升高晶体能量。
- 3) 六边形主晶面的单位表面能小($0.09|\alpha|$), 而正方形次晶面的单位表面能较大($1.14|\alpha|$)。

继而可做出如下预测:

- 1) 当晶体足够大时主晶面将占绝对优势, 即长成正八面体。
- 2) 当晶体较小时, 表面能占主导地位, 晶体生长较慢; 晶体较大时, 体积能占主导地位, 晶体生长较快。

3) 由参数 $\frac{\beta_1}{\alpha}$ 、 $\frac{\beta_2}{\alpha}$ 可以对晶体生长或物理缺陷修补做进一步半定量的预测, 在此讨论物理缺陷的自修复:

假设完美八面体晶体在物理作用下缺损, 在此近似为在足够大的晶体上截角正方形, 并认为除缺陷外的其余部分动力学稳定, 在缺陷表面增厚 dh :

$$dV = b^2 dh$$

$$dS_1 = 2\sqrt{6}bdh$$

$$dS_2 = -2\sqrt{2}dh$$

则对应能量变化为:

$$\frac{dE}{dh} = \alpha \frac{dV}{dh} + \beta_1 \frac{dS_1}{dh} + \beta_2 \frac{dS_2}{dh} = \alpha b^2 + (2\sqrt{6}\beta_1 - 2\sqrt{2}\beta_2)b \leq 0$$

将参数 $\frac{\beta_1}{\alpha}$ 、 $\frac{\beta_2}{\alpha}$ 代入, 得:

$$b^2 + 3.78b \geq 0$$

即对于任意 $b \geq 0$, 都有 $\frac{dE}{dh} \leq 0$, 说明晶体将自发地生成正八面体, 即明矾晶体具有自范性。

但如果对于特定晶体, 解得 $b^2 + tb \geq 0$, $t < 0$, 则晶体在一定尺度下将自发地出现缺陷, 如胆矾晶体在一定大小下总生成 $(6 + 2n)$ 面体。

4.2 结果与讨论

1) 本实验理论模型极为简化, 导致实验结果的适用精度范围较小, 而对晶体表面粗略地以 Gibbs 表面能模型处理亦可能引起误差。

2) 在本小组实验中未出现截棱的情况, 但在别的小组的实验结果中有出现单截棱的明矾晶体 (图 5)。

对单截棱的情况进行建模:

设晶体的其他部分截角与面达到热力学平衡, 截棱时 S_1 、 S_2 减小使得能量降低, 但体积 V 减小, 以及出现新的截棱面 S_3 , 使得能量升高。当降低的能量较升高的能量多时, 出现截棱将具有热力学优势。

如图 6 所示, 取参数 c , 记截去棱的高度 (完美八面体的棱的截棱面的距离) 为 h , 通过 a 、 b 、 c 及设定的热力学参数可表示出现截棱后系统能量的变化。

$$\Delta V = \int_0^{\frac{c}{2}} 2\sqrt{2}h(a - 2b + c)dh = \frac{\sqrt{2}}{6}c^3 + \frac{\sqrt{2}}{4}c^2(a - 2b)$$

$$\Delta S_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}c \left(a - 2b + \frac{c}{2} \right) = \frac{\sqrt{3}}{4}c^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}c(a - 2b)$$

$$\Delta S_2 = c^2$$

图5 出现截棱的明矾晶体

图6 参数 c (cm)

$$\Delta S_3 = \sqrt{2}c(a - 2b + c) = \sqrt{2}c^2 + \sqrt{2}c(a - 2b)$$

$$\Delta E = \beta_3 \Delta S_3 - (\alpha \Delta V + \beta_1 \Delta S_1 + \beta_2 \Delta S_2) < 0$$

$$\frac{\beta_3}{\alpha} \Delta S_3 - \left(\Delta V + \frac{\beta_1}{\alpha} \Delta S_1 + \frac{\beta_2}{\alpha} \Delta S_2 \right) > 0$$

而截棱的晶面的表面能较高, 故应有:

$$\left| \frac{\beta_3}{\alpha} \right| > \left| \frac{\beta_2}{\alpha} \right| > \left| \frac{\beta_1}{\alpha} \right|$$

解得当 $(a - 2b)$ 较大时, ΔE 可能小于 0 使得系统出现截棱具有热力学优势(如图 4 中下部的晶体); 而 $(a - 2b)$ 较小时亦可能由于动力学原因而出现截棱(如图 4 中上部的晶体)。

3) 本实验中始终将宏观明矾认为是 Oh 点群, 实际培养中有一些明矾为 D_{3d} 点群。

4) 建模时认为 $[100]$ 面与 $[111]$ 面的生长速度相等, 但实际情况中其速度应不等, 尤其当晶体较大时, $[111]$ 面长速将远小于 $[100]$ 面(即缺角的自范)。故本模型仅对较小的明矾晶体有预测性。

5 结语

上述实验操作与数据处理都较为简单, 与本科生无机实验五水合硫酸铜晶体培养^[4]及其探究实验明矾大晶体培养相辅相成, 在激发学生实验兴趣之余, 亦可使其通过自己的实验数据处理结合一些结构化学与物理化学的基础知识, 解释晶体生长方面的问题, 加深对相关知识的理解, 提高科学素养。

致谢: 感谢清华大学化学系寇会忠老师对本文提供的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008: 251.
- [2] 张靖阳, 蔡东龙, 刘豫健, 崔爱莉. 大学化学, 2018, 33 (12), 56.
- [3] FIZ Karlsruhe. Leibniz Institute for Information Infrastructure. (2007-08-01) [2015-08-01]. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/display/details.xhtml>.
- [4] 崔爱莉. 基础无机化学实验. 北京: 清华大学出版社, 2018: 71-74.