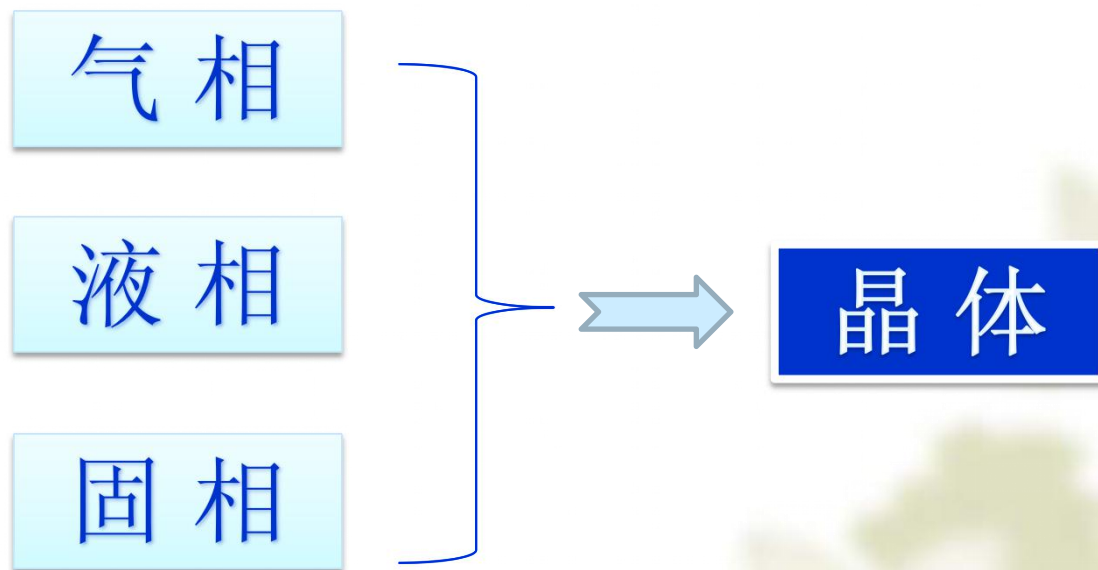


# 第二章 晶体的生长模型与面角守恒定律

- 晶体生长的途径
- 晶体的层生长与螺旋生长
- 晶面发育的布拉维法则
- 面角守恒定律
- 影响晶体生长的外部因素
- 人工合成晶体简介

# 一、晶体生长的途径



## 1.由气相转变为晶体

某些气体处于过饱和蒸汽压或过冷却温度时，可直接转变成晶体。如火山口喷气凝华形成自然硫、碘或氯化钠晶体；雪花、雾凇。



# 一、晶体生长的途径

## 2. 由液相转变为晶体

- ◆ 从熔体中结晶：温度降低到熔点



## 2.由液相转变为晶体

- ◆ 从溶液中结晶：条件是溶液达到过饱和
  - 改变温度（多数情况是降低温度）
  - 水分蒸发使得溶液过饱和：盐湖
  - 通过化学反应生成难溶物质而结晶出晶体

# 一、晶体生长的途径

## 3.由固相转变为晶体

### (1)由固态非晶质结晶

结晶在同一温压条件下，某物质的非晶质体与他的结晶相比，非晶质体具有更大的自由能，能自发的向自由能较小的晶质转变。如火山玻璃脱玻化后形成的细小长石和石英等。

### (2)同质多像转变

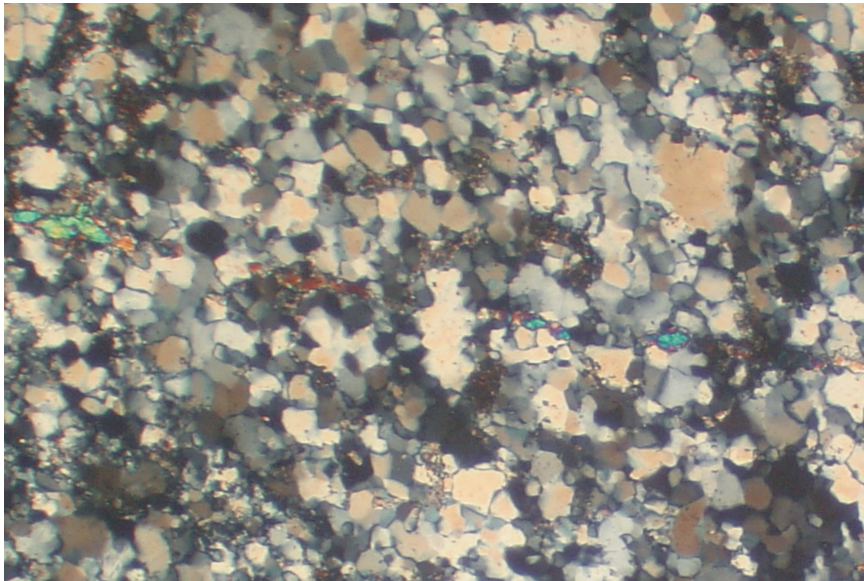
由一种结晶相转变为另一种结晶相。如酸性和中酸性火山岩中的 $\beta$ -石英 ( $>573^{\circ}\text{C}$ )转变为 $\alpha$ -石英( $<573^{\circ}\text{C}$ )的相转变。

### 3.由固相转变为晶体

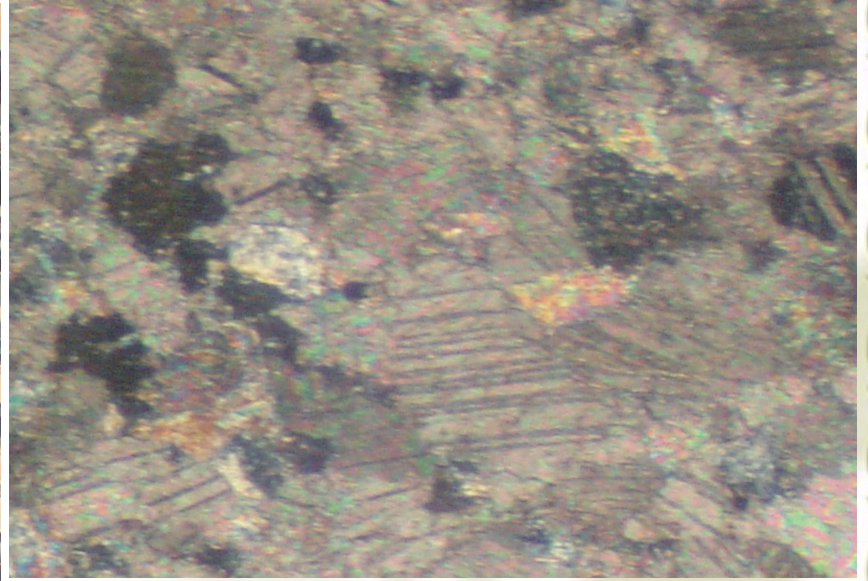
#### (3)固溶体分解

在一定温度下固熔体可以分离成几种矿物，例如闪锌矿 **ZnS**和黄铜矿 **CuFeS**在高温条件下组成均一的固熔体，而在低温条件下分离成两种矿物。

#### (4) 矿物颗粒由小晶体生长成粗粒的矿物



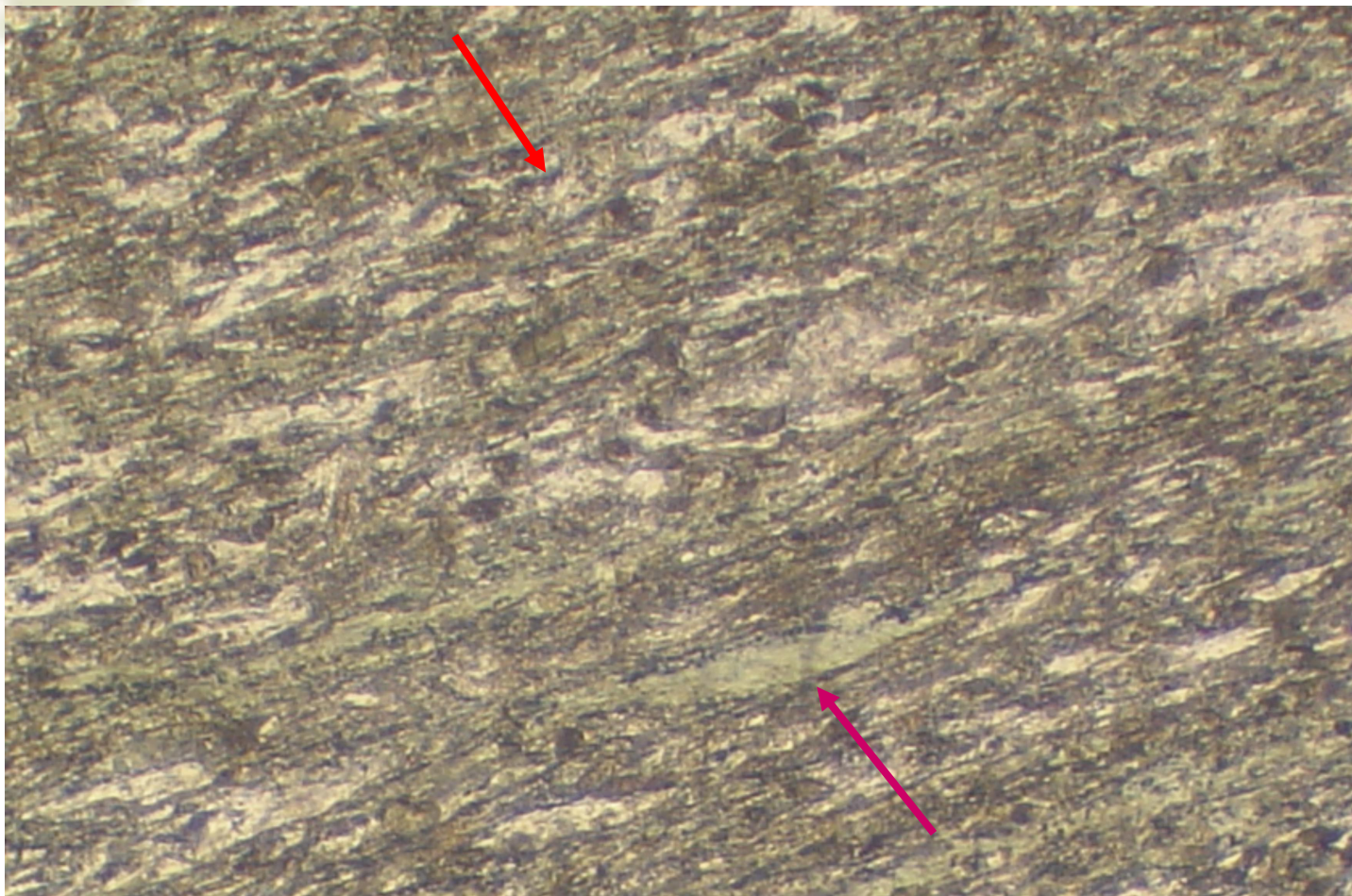
石英细砂岩重结晶变为石英岩



灰岩重结晶变为大理岩

## (5) 变晶

矿物在定向的压力方向上溶解，而在垂直压力的方向上再结晶，形成一向或二向延长的变质矿物。



阳起石片岩



## 二、晶体的生长理论

### 1. 晶核的形成

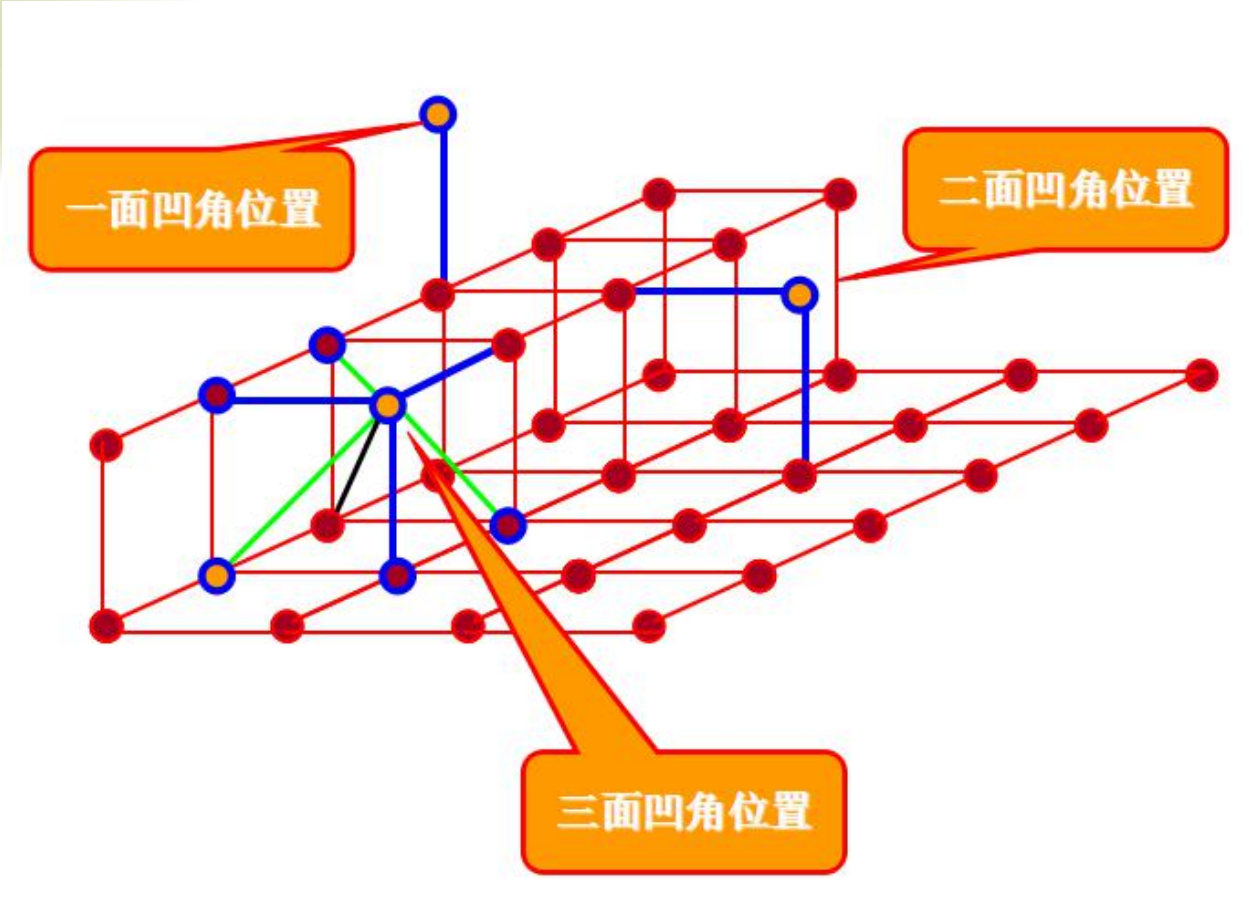
当液（熔）体或气体达到**过饱和**或**过冷却**状态时，原来在液（熔）体或气体中作无序运动的质点按空间格子规律，自发的集结成微晶粒即晶核。

晶核形成之后，围绕晶核的生长，实际上是溶液或熔体中的其它质点，按照各自构造规律不断地堆积在晶核上，使晶核逐渐长成晶体的过程。

## 二、晶体的生长理论

### 2.晶体的层生长（科塞尔理论模型，1927）

晶核表面有平坦面、两面凹角位、三面凹角位，每种位置周围分布数量不等质点，这些质点对即将进入该位置质点具有吸引作用。其中平坦面只有一个方向成键，两面凹角有两个方向成键，三面凹角有三个方向成键。



## 二、晶体的生长理论

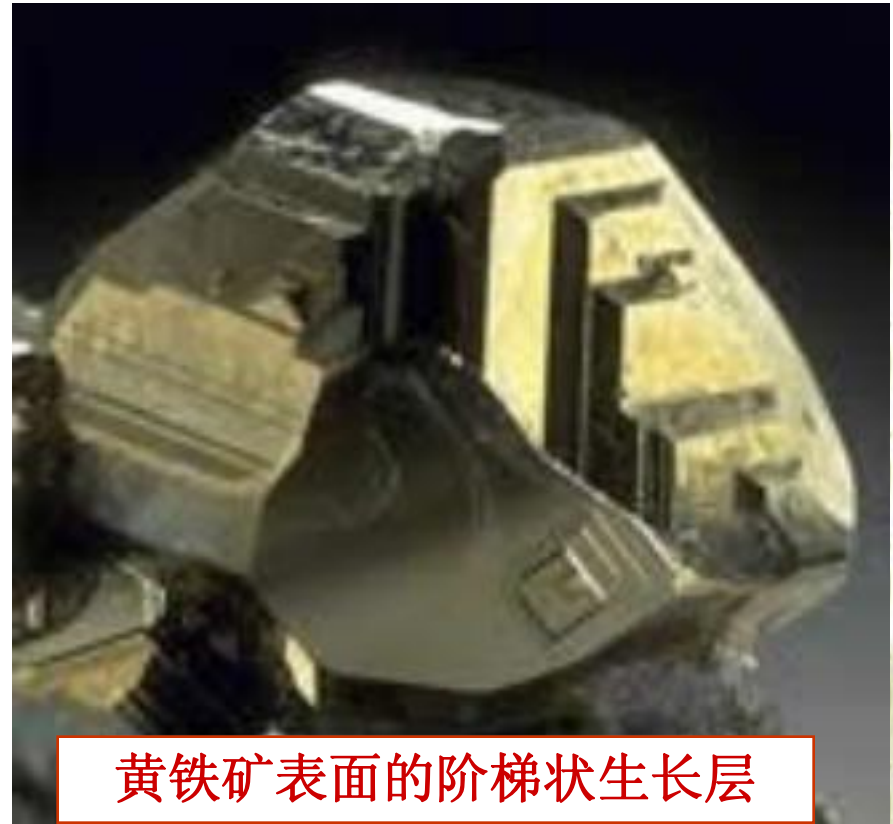
因此，最佳生长位置是三面凹角位，其次是两面凹角位，最不容易生长的位置是平坦面。

这样，最理想的晶体生长方式就是：

先在三面凹角上生长成一行，以至于三面凹角消失，再在两面凹角处生长一个质点，以形成三面凹角，再生长一行，重复下去，一层一层往外生长——层生长理论。

但是，实际晶体生长不可能达到这么理想的情况，也可能一层还没有完全长满，另一层又开始生长了，这叫阶梯状生长，最后可在晶面上留下生长层纹或生长阶梯。

阶梯状生长是属于层生长理论范畴的。



黄铁矿表面的阶梯状生长层



石英的生长纹

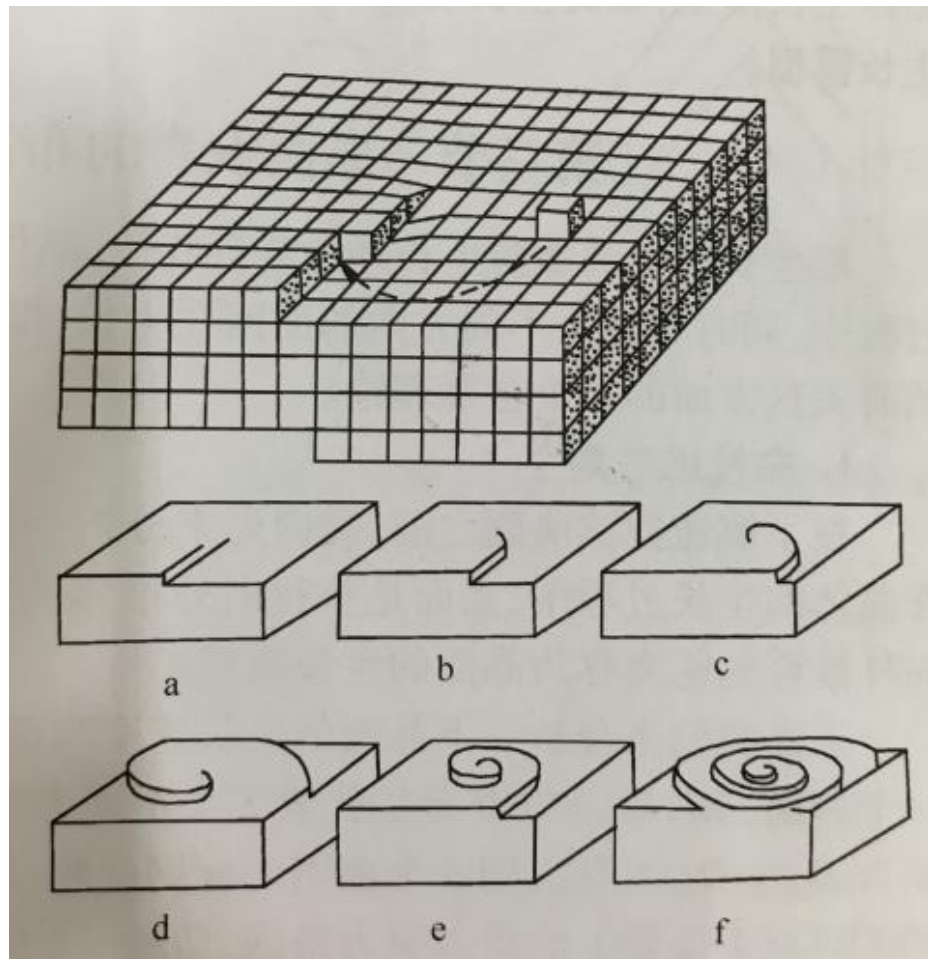
## 二、晶体的生长理论

但是，层生长理论有一个缺陷：当将这一界面上的所有最佳生长位置都生长完后，如果晶体还要继续生长，就必须在这一平坦面上先生长一个质点，由此来提供最佳生长位置。这个先生长在平坦面上的质点就相当于一个二维核，形成这个二维核需要较大的过饱和度，但许多晶体在过饱和度很低的条件下也能生长，为了解决这一理论模型与实验的差异，弗兰克(Frank)于1949年提出了螺旋位错生长机制。

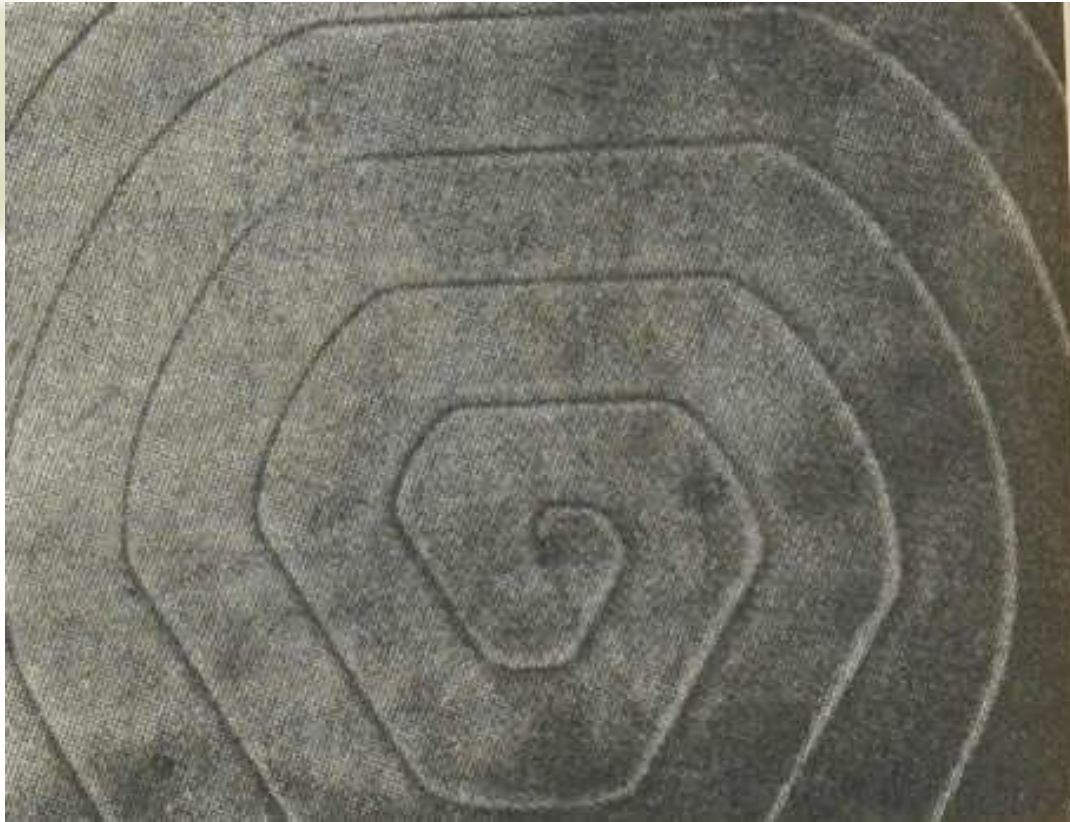
## 二、晶体的生长理论

### 3.位错理论-螺旋生长（BCF理论模型，1949， 弗兰克等）

该模型认为晶面上存在**螺旋位错**露头点可以作为晶体生长的台阶源，可以对平坦面的生长起着催化作用，这种台阶源永不消失，因此不需要形成二维核，这样便成功地解释了晶体在很低过饱和度下仍能生长这一现象。







SiC晶体表面的生长螺旋

# 三、晶面发育的布拉维法则

## 1. 布拉维法则

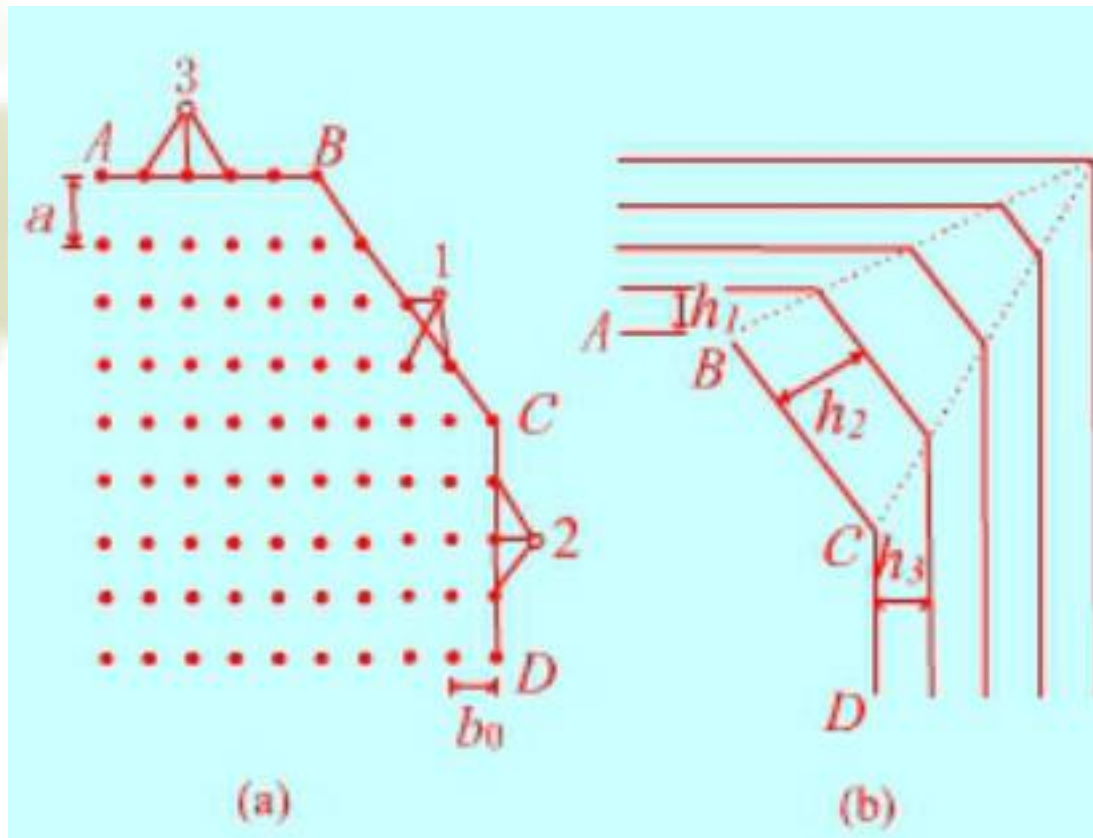
晶体上的实际晶面往往平行于格子构造中面网密度大的面网。

## 2. 布拉维法则的原因

面网密度大—面网间距大—对生长质点吸引力小—生长速度慢。

生长速度慢—在晶形上保留；

生长速度快—尖灭。



面网密度： $AB > CD > BC$ ；对质点的吸引力： $BC > CD > AB$

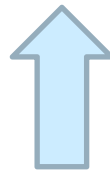
面网密度最小的BC面向外推移最快，DC次之，AB最慢。BC面逐渐减小至尖灭。

晶体生长与面网密度有关，密度越大，生长越慢，密度越小，其面积逐渐减小以至尖灭。布拉维法则——晶体上的实际晶面往往平行于格子构造中面网密度大的面网。

## 四、面角守恒定律

歪晶：在自然界，天然介质中由于杂质和伴随晶体生长而出现的涡流等因素，常常造成同一类的质点面网，在生长速度方面出现差异，结果本应是理想的几何多面体这时却成了一个偏离理想形态的晶形，这种在外界环境因素影响下形成偏离理想形态的晶体成为歪晶。

在相同的温度、压力条件下，成分和结构相同的所有晶体对应的晶面间的面角恒定。



由于晶面是平行向外推移，所以同种矿物不同晶体上对应晶面的夹角恒等

# 五、影响晶体生长的外部因素

## ❖ 涡流

在晶体的生长过程中，随着晶体周围溶液中的溶质向晶体上的粘附以及晶体生长释放出来的热量增加，晶体周围的溶液密度减小温度升高而在重力的作用下上升，使得远离晶体的冷的重溶液向晶体方向流动，从而形成涡流。

涡流使得晶体生长的物质供给不均匀，悬浮在溶液中的晶体下部易得到溶质的供应，而贴着基底的晶体底部得不到溶质的供给，因而造成晶体的形态特征不同。

# 五、影响晶体生长的外部因素

## ❖ 温度

在不同的温度条件下，同一种晶体的不同晶面，其相对生长速度会有所改变，从而影响其生长形态。

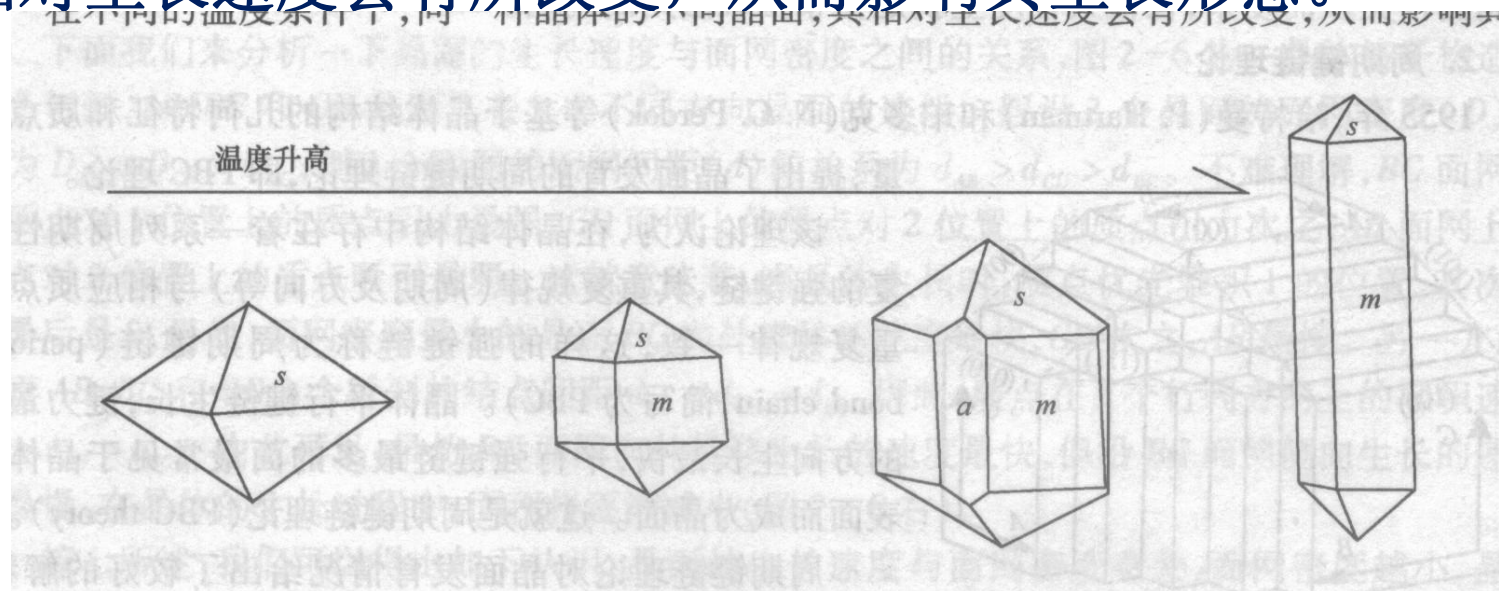


图 2-10 锡石晶体形态与温度关系图解

(据陈光远等,1988)

四方双锥  $s\{111\}$ ; 四方柱  $a\{100\}$ ;  $m\{110\}$

# 五、影响晶体生长的外部因素

## ❖ 杂质

溶液中杂质的存在可以改变晶体上不同面网的表面能，从而使其相对生长速度也随之变化，进而影响晶体的形态。

## ❖ 黏度

在黏度较大的情况下，溶液中质点的供给主要以扩散的方式进行。在这种情况下，晶体上容易接受溶质的棱、角部分生长较快，而晶面的中心部分生长较慢，甚至不生长。许多矿物的树枝状晶骸晶通常是在高黏度溶液中形成的。

# 五、影响晶体生长的外部因素

## ❖ 结晶速度

结晶速度越快，形成的结晶中心越多，在围绕多个多个结晶中心生长的情况下，晶体不易长大，因此形成的晶体多为细粒状。反之，结晶速度越慢，体系中结晶中心的数量越少，越有利于晶体的长大，晶体多呈粗粒状。

## ❖ 晶体的生长顺序与生长空间

早期结晶的晶体，具有较多的自由生长空间，晶形完整，自形程度较高，后期析出的晶体，只能在已经形成的晶体残留的空间生长，因此，其晶形一般不完整，常呈半自形晶或他形晶。



# 六、人工合成晶体简介

## 1. 焰熔法

利用氢氧火焰所产生的高温，将随着频率锤震动所落下的粉料在高温炉中加热熔化，而熔化的熔体落于装在下部支架顶端的籽晶上，伴随着支架的下降而降落，落于籽晶上得熔体会冷却而结晶成倒梨状的晶体。可合成的晶体主要有水晶，刚玉，金红石，绿柱石，石榴石等。

## 2. 水热法

在水溶液中高温高压下生长晶体的方法。可合成的晶体主要有水晶、刚玉、金红石、绿柱石、石榴石等。

# 六、人工合成晶体简介

## 3.助熔剂法

高温下从熔融盐熔剂中生长的一种方法。主要合成水晶，刚玉，绿柱石，石榴石等。

## 4.提拉法

利用籽晶从熔体中直接提拉生长出晶体的方法。可合成主要有刚玉，石榴石等晶体。

## 5.熔体导模法

直接从熔体中拉出具有各种截面形状晶体的方法。主要可以合成刚玉，合成尖晶石，合成金绿宝石等晶体

# 小 结

- ✓ 晶体生长的途径：由液相、气相和固相之间的相互转变形成晶体。
- ✓ 晶体的生长理论：层生长理论；螺旋生长理论
- ✓ 晶面发育的布拉维法则：晶体上的实际晶面往往平行于格子构造中面网密度大的面网。
- ✓ 面角守恒定律：在相同的温度、压力条件下，成分和结构相同的所有晶体对应的晶面间的面角恒定。
- ✓ 影响晶体生长的因素：涡流，温度，杂质，黏度，结晶速度，生长顺序与生长空间

# 思考



- ◆ 层生长理论与螺旋生长理论在解释晶体生长时各有哪些优缺点？
- ◆ 为什么小颗粒矿物晶面多、形态复杂，而大晶体晶面数目少，形态简单？