

几种极性有机晶体的生长习性与形成机理

王步国* 施尔畏 仲维卓 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

叶成 冯知明

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 有机晶体特别是极性有机晶体,在不同的溶剂中具有明显不同的生长习性.本文通过对4-氨基-4'-硝基二苯硫醚(ANDS)等几种典型极性有机晶体在不同溶剂中的生长习性和结晶形貌的讨论,提出了偶极生长基元叠合模型,从两个方面探讨了这些习性的形成机理,即(1)有机晶体在不同的溶剂中具有不同结构和形式的生长基元(对于极性有机晶体而言,这些生长基元都具有偶极子特征),而不同的生长基元往晶体的各个面族上叠合的相对速率不同,从而导致了晶体习性的改变;(2)晶体生长界面的性质不同,特别是对于极性晶体,晶体界面的极性不同;不同的溶剂与生长晶体的界面相互作用不同,即使同种溶剂对晶体不同界面上的作用也不同,因而改变了生长界面的性质,影响了生长基元在晶体界面,特别是晶体正、负极面上的叠合速率,从而导致了晶体形貌的变化.由此比较合理地解释了晶体所呈现的不同的生长习性,特别是合理地解释了极性有机晶体所呈现的极性生长特征.

关键词 极性有机晶体,生长习性,偶极生长基元叠合模型,溶剂效应,分子间相互作用力

晶体的形貌主要由晶体的内部结构所决定,而生长时的物理化学条件对此却有着重要的影响.研究晶体在一定的物理化学条件下的生长习性和形貌是晶体生长所要关心的重要问题之一^[1~3].这是因为一方面可以通过研究晶体的生长习性和形貌获悉晶体生长规律,另一方面又可以通过研究晶体生长机理,了解晶体形貌的形成原因,更好地掌握晶体的生长习性.有机晶体特别是极性有机晶体易受生长时的物理化学条件的影响,在不同的溶剂中可能具有不同的生长习性;因此研究晶体的生长习性从极性有机晶体入手会得到事半功倍的效果.4-氨基-4'-硝基二苯硫醚(ANDS),4-N-硝基苯-(L)-脯氨酸(NPP),邻-二氰乙烯基苯甲醚(DIVA)和2-甲基-4-硝基苯胺(MNA)等都是具有优良性能的有机非线性光学材料,在激光倍频、光学参量振荡等方面具有良好的应用前景^[4~6];同时它们也是典型的极性有机晶体,对其晶体生长和形貌的研究正成为人们研究的重点之一^[7,8].本文通过研究它们在不同的溶剂中所具有的不同明显的生长习性,从两个方面来探讨这些习性的形成机理,即(1)有机晶体在不同的溶剂中的生长基元的结构形式及其在晶体各面族上叠合的相对速率;(2)晶体生长的界面性质,特别是极性晶体的界面极性对生长基元叠合的影响.通过提出了极性晶体的偶极生长基元叠合模型,比较合理地解释了晶体所呈现的不同的生长习性.最后还从升华法生长极

1995-10-10收到.修改稿1996-02-14收到.本工作得到国家攀登计划和山东大学晶体材料国家重点实验室的部分资助.

性有机晶体的形貌,讨论了溶质-溶质、溶质-溶剂分子间相互作用力对晶体形貌的影响,并从晶体生长机制和生长界面的粗糙度角度对晶体习性的形成进行了探讨.

1 晶体生长与形貌

1.1 晶体生长

极性有机晶体大都溶解于多种有机溶剂,适合采用溶液降温法和恒温蒸发法进行晶体生长.通过研究它们在多种溶剂和混合溶剂中的溶解和结晶行为后,选择合适的溶剂做为生长溶剂.生长装置^[9]采用水浴控温,红外灯做辅助加热源,在自行设计的生长缸中进行溶液降温法或恒温蒸发法晶体生长.在溶液降温法晶体生长过程中,须对生长缸进行严格的密封以避免溶剂的挥发.选取自发结晶的小晶体做籽晶,通过严格控制降温速率和溶剂蒸发量,作者已得到较大尺寸的光学质量良好的 ANDS, NPP, DIVA 等几种有机非线性光学晶体^[10~12].另外,作者还采用减压升华法研究了在没有生长溶剂影响情况下的 ANDS 晶体的生长^[10],在真空度为 13.3Pa,生长温度为 112~120℃ 的条件下,得到了 ANDS 的针状纤维晶体,晶体尺寸一般为 50mm×φ1mm.

1.2 晶体的生长习性和形貌

研究了它们在一些溶剂中的溶解和结晶行为以后,选择一些溶剂作生长溶剂来研究它们的生长习性,ANDS 等几种晶体在一些溶剂中的生长习性和形貌如表 1 所示.结果表明,这些极性有机晶体在不同的生长溶剂中具有明显不同的生长习性,形貌变化多样;但归纳一下可以分为三类,一类是晶体的形态呈菱锥形,晶体为明显的极性生长,通常是由于晶体的正极面生长快而消失,负极面生长慢而显露所致;一类是晶体呈长针状或菱柱形,晶体沿极轴两端生长速率都比较快,显露面积小;还有一类则是晶体呈片状或颗粒状的形态,晶体的正负极面生长都比较慢,同柱面相比显露程度较大,而正、负极面之间的显露程度差别不大.

表 1 ANDS 等几种晶体的习性和形貌

晶体	晶系、空间群	生长溶剂	习性和形貌
ANDS	正交 $C_{2v}2_1$	乙醇+正丁醇(体积 1:1) 乙酸乙酯+正己烷	不等双锥(111),(100) 长针状(110),(001),(00 $\bar{1}$)
NPP	单斜 $P2_1$	丙酮、四氢呋喃 DMSO+水(体积比 2:1) 异丙醇	菱锥状(0 $\bar{1}$ 0),(011),(001) 菱柱形(101),(001),(011) 片状(101),(001),(010),(0 $\bar{1}$ 0)
DIVA	单斜 $P2_1$	丙酮 乙酸乙酯	片状(010),(0 $\bar{1}$ 0),(100),(001) 菱锥形(0 $\bar{1}$ 0),(011),(001)
MNA	单斜 C_c	甲醇+o-二甲苯(体积 1:1) 苯	片状(010),(10 $\bar{1}$),(0 $\bar{1}$ 0) 针状

2 讨论

从溶液中生长晶体的过程可以分为两个步骤,即原子、离子或分子集团(即生长基元)从过饱和溶液中输运到晶体生长界面的过程以及这些生长基元在晶体界面上叠合的过程.因此,由于生长基元叠合速率的差异所造成的晶体形貌的变化既与晶体的内部结构有关,还与生长基元的结构形式和晶体生长界面的性质有关.下面将分别讨论它们对极性有机晶体的生长习性与形貌的影响.

2.1 晶体结构与形貌

晶体的形貌与其晶体结构有关,Bravais 最早提出这一关系,即面网密度大(面间距小)的晶面生长速度慢、易保留.后经 Friedel, Donnary 和 Harker 的完善,即在计算某一晶面面间距的时候应该考虑螺旋轴和滑移面的影响^[13],晶面指数(h, k, l)应该写成(nh, nk, nl), n 是螺旋轴的轴次和某一方向的滑移分量,形成了 BFDH 法则. BFDH 法则只是从晶体结构出发来分析晶体的形貌,没有考虑原子(分子)之间的键链性质和生长时的物理化学条件的影响,因而只是一种近似;尽管对一些晶体的形貌分析与实验结果或矿物形貌一致,但是对于很多溶液生长的晶体形貌的分析,往往与实验事实不符.现以 NPP 晶体为例. NPP 属单斜晶系,晶胞参数 $a = 0.5260\text{nm}$, $b = 1.4906\text{nm}$, $c = 0.7183\text{nm}$, $\beta = 105.217^\circ$;将晶胞参数代入面间距公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2/a^2 + l^2/c^2 - (2hl/ac)\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}$$

计算得到的 d 值,和考虑 b 方向的二次螺旋轴后的晶体形貌重要性顺序列在表 2 中.由于晶体晶面的法线方向的生长速率 $R \propto d_{hkl}$,因此晶体形貌的重要性(M. I) $\propto 1/d_{hkl}$.

表 2 NPP 晶体各晶面的 d_{hkl} 值及其形貌重要性

	(111)	(101)	(110)	(011)	(001)	(010)	(0 $\bar{1}$ 0)
d_{hkl}	3.559	3.665	4.806	6.287	6.934	7.454	7.454
M. I	(111)	> (101)	> (110)	> (011)	> (001)	> (010)	= (0 $\bar{1}$ 0)
实验形貌	在丙酮中 (0 $\bar{1}$ 0) > (001) > (011); (010), (101)等不出现 在 DMSO + H ₂ O 中 (101) > (110) > (011) > (001) > (010) \approx (0 $\bar{1}$ 0)						

根据 BFDH 法则,预测的晶体形貌只有一种;从表 2 可以看出, BFDH 法则分析的晶体形貌,在一定条件下与某一实验事实有一定程度的吻合,但对晶体的生长习性受生长时的物理化学条件的影响无法解释,例如 NPP 在丙酮溶液中的生长形貌, ANDS 在乙酸乙酯和正己烷混合溶剂中的生长形貌等(见表 1)均无法解释.

为了弥补 BFDH 法则的不足, Hartman 等^[1]发展了 PBC(周期性键链)理论.该理论既考虑了晶体结构的因素,又深入考虑了原子(分子)之间的键链性质;认为晶体的晶面根据含有 PBC 的多少,可以将其分为 K, S 和 F 面;通常 K 面生长最快,一般不显露;S 面次之,偶尔显露;F 面生长最慢,通常是显露面.并从晶体结构出发,将晶体在结晶学方向上分成若干薄片层,计算这些薄层叠合到晶体晶面上的叠合能,把晶面的生长速率同叠合能的大小相联系,从而能够比较定量地描述晶体的形貌特征. PBC 理论在解释一些晶体的习性与形貌方面比较成功,预测的形貌在不少情况下与实验事实亦基本相符^[15];然而,在解释晶体形貌的问题上仍然存在着一一定的不足,例如该理论没有深入考虑生长时的物理化学条件(如温度、压力和溶剂等)的变化对晶体形貌的影响,更为明显的不足是对极性晶体的生长特征无法得到满意的解释^[16,17].

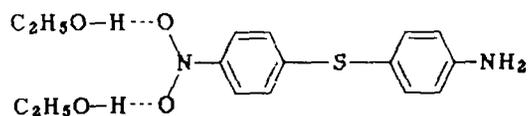
晶体生长的实际过程是一个具有界面反应的结晶化学过程,生长基元在晶体生长界面上

的叠合过程中既要受晶体结构规律的制约,晶体的生长基元和晶体的生长界面又要受生长时的物理化学条件的影响,例如从溶液中生长易受生长溶剂的影响.因此,研究晶体的生长习性和生长机理,从研究晶体生长的溶液结构,即研究生长基元在介质中的行为和生长在界面上的叠合出发,既考虑晶体的内部结构又考虑生长时的物理化学条件对生长基元在晶体界面上叠合的影响,对合理解释晶体的生长习性无疑具有重要的实际意义,特别是在解释极性有机晶体的生长习性方面将会显得尤为重要.

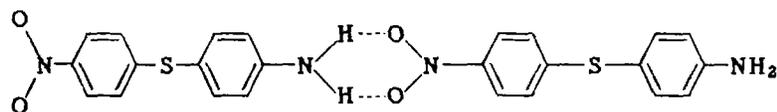
2.2 溶液结构和晶体的生长基元

同一晶体在不同的溶剂中表现了明显不同的结晶习性,这就要求我们首先要分析一下晶体生长时的溶液结构,考虑溶液中的溶质-溶质之间、溶质-溶剂之间的相互作用以及溶质、溶剂分子与晶体生长界面的相互作用.通过对一些物质的过饱和溶液结构的测定^[18]表明,在过饱和溶液中存在着同晶体结构相类似的溶质集团,对于晶体生长而言,即形成了具有一定大小和结构形式的生长基元;当然由于溶质-溶质之间、溶质-溶剂之间的相互作用不同,以及由于过饱和程度等物理化学条件的不同,形成的生长基元可能是单分子,也可能是溶质分子或溶质分子与溶剂分子之间的多聚体;这些生长基元再按照晶体结构的对称性往晶体各个面族上叠合,同时还要受键链方向(叠合能)、溶剂效应以及界面极性等因素的影响^[17,19].

现以 ANDS 在醇和乙酸乙酯与正己烷的混合溶剂中的生长为例,来看一下晶体生长基元的结构形式. ANDS 分子与醇分子之间有很强的相互作用:



而 ANDS 在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂中生长时,溶质-溶剂之间的相互作用很弱,晶体生长基元是单个 ANDS 分子或几个 ANDS 联成的链状分子,如两联分子为:



对 NPP, DIVA 和 MNA 等晶体在不同的溶剂中生长时的溶液结构分析,同样会发现生长溶液中存在着很强的溶质分子与溶剂分子之间,或者是溶质分子与溶质分子之间的相互作用.这是因为极性有机分子大都容易与溶剂分子或与自身形成氢键,生长基元即是这样的分子集团.对这些生长基元进行分析发现,它们都具有偶极子的特征.正如极性有机分子本身一样,一端显负电性,另一端显正电性,我们称之为偶极生长基元.根据溶质-溶质之间、溶质-溶剂之间的相互作用的不同,它们的偶极特性或增大或减小,使得它们往晶体面族上叠合的速率,特别是在晶体正、负极面上叠合速率发生变化,进而引起晶体形貌的改变.

2.3 偶极生长基元在晶体面族上的叠合

偶极生长基元在晶体面族上的叠合,除了受其晶体结构和键链方向的制约以外,还受溶剂效应和晶体生长界面的性质影响,特别是对于极性晶体,晶体界面的极性不同;不同的溶剂与生长晶体的界面相互作用不同,即使同种溶剂对晶体不同界面上的作用(吸附)也不同,进而改变了生长界面的性质,影响了偶极生长基元的叠合.

ANDS 晶体在醇的溶液中生长时,ANDS 分子与醇分子之间形成了一种偶极生长基元;同时醇分子对晶体极面即晶体极轴方向 c 上的两个面也有相互作用,这是因为晶体极轴一端是

NO_2 显露,另一端是 NH_2 显露(见图 1);并且与含 NO_2 一端的相互作用要强,因而此时偶极生长基元易于向晶体的正极方向上叠合,也就是说此时晶体的正极方向生长快,从而导致了 ANDS 晶体在醇溶液中生长呈不等双锥^[10],如图 2(b).当 ANDS 在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂中生长时,溶质-溶剂之间的相互作用很小,晶体生长基元是单个 ANDS 分子或几个 ANDS 联成的链状偶极生长基元,溶剂分子与生长晶体的正负极面的相互作用也很小,晶体的正、负极面的极性明显显示,偶极生长基元则由于偶极力的作用沿着晶体的极轴两端都易于叠合,因此,此时晶体沿着 C 轴的两个方向生长都很快,晶体形态上为纤维状,如图 2(a).

NPP 在丙酮和四氢呋喃溶液中的生长则呈现更为明显的极性生长特征,晶体呈锥形.图 3 是 NPP 晶体在四氢呋喃溶液中生长所得晶体的照片,可以看出,晶体的负极面明显显露,对它的生长基元及其在晶体各个面族上的叠合已作了分析^[19].再看一下 NPP 在异丙醇以及在二甲亚砜和水的混合溶剂中生长的情形,异丙醇与 NO_2 和 CH_2OH 都存在氢键相互作用,因而异丙醇与溶液中的 NPP 分子具有强的相互作用,对生长的 NPP 晶体的两个极面即含有 NO_2 的一端和含有 CH_2OH 的一端(如图 4 所示),也都存在着很强的相互作用,因此晶体沿正负极面生长都很难,两个

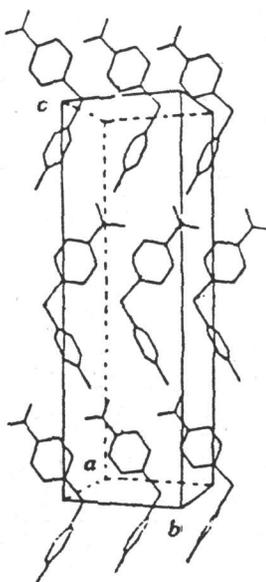


图 1 ANDS 晶体结构在 (100) 面上的投影

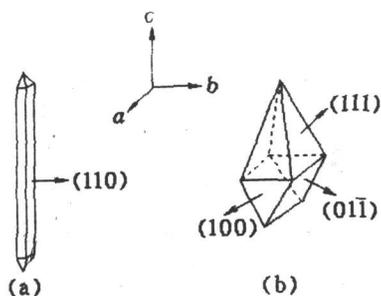


图 2 ANDS 晶体在不同溶剂中生长习性
(a) 乙酸乙酯 + 正己烷; (b) 乙醇 + 正丁醇

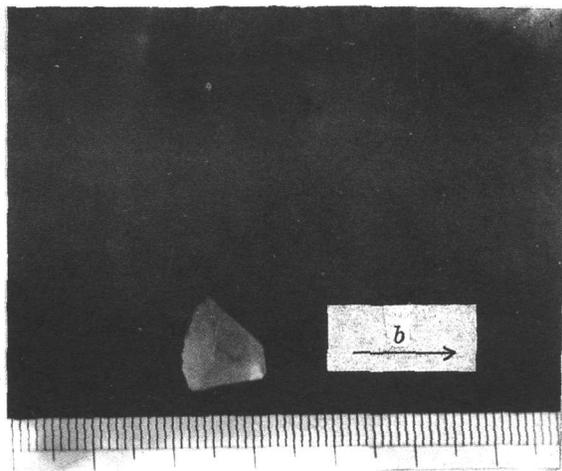


图 3 NPP 在四氢呋喃溶液中呈极性生长晶体照片

极面显露为两个平坦面,晶体生长只能靠分子与分子平面之间的范德华力结合,因此得到的是片状结晶;而在二甲亚砜和水的混合溶剂中生长的情形则相反,NPP 几乎不溶于水,可见水与 NPP 分子之间的相互作用很小,二甲亚砜作为弱极性溶剂对溶质分子、对生长晶体的正负极的作用也较小,因此偶极生长基元在晶体正、负极两端的叠合速率相近,晶体生长为菱柱状.

DIVA 在不同溶剂中的生长习性也可以得到解释.图 5 是 DIVA 晶体在 (001) 面上投影的结构图,极轴 b 的一端是甲氧基,一端是氰基;当晶体在丙酮溶液中生长时,丙酮分子对单个 DIVA 分子或对生长晶体的甲氧基一端即 (010) 面都具有较强的相互作用;与此同时,生长晶

体的(010)面上的氰基与丙酮中的羰基氧对甲氧基上的氢作用强度差不多, DIVA 分子往(010)面上叠合时先要脱附丙酮分子, 因此 DIVA 往两个极面上生长都较慢, 易显露, 生长习性上晶体易呈片状^[11](如图 6). DIVA 在乙酸乙酯中生长情形则不同, 乙酸乙酯的极性比丙酮小(从其介电常数可以看出, 乙酸乙酯的介电常数为 6.02, 丙酮的介电常数为 20.7), 乙酸乙酯与 DIVA 分子相互作用较小, 但乙酸乙酯对生长晶体的两个极面作用却是不同的, 很明显氰基一端对乙酸乙酯的吸附要大, 导致了沿 b 的正方向生长较其负方向快, 晶体呈菱锥状, 表现为明显的极性生长特征^[11].

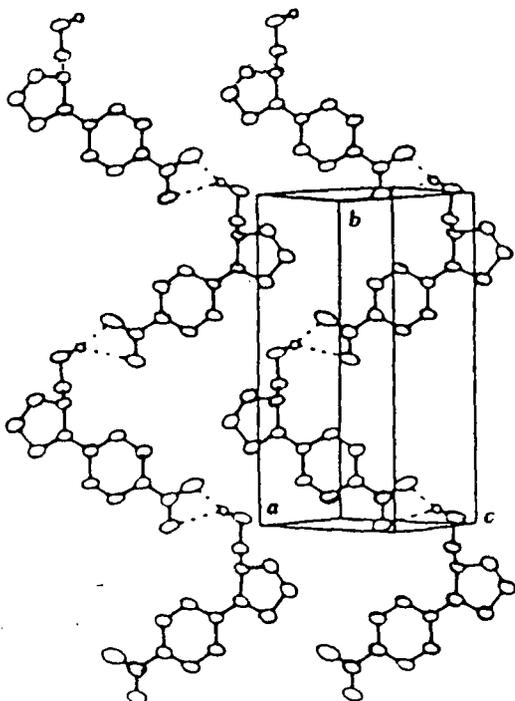


图 4 NPP 晶体结构在(101)面的投影

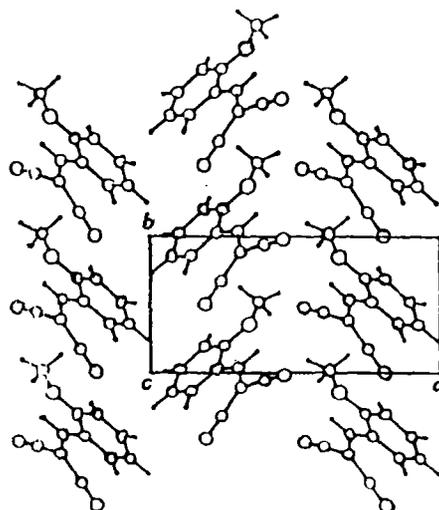


图 5 DIVA 晶体结构在(001)面上的投影

结构上 MNA 是具有良好非线性光学效应的代表物, 是许多优良的有机非线性光学晶体分子设计的出发点. 因为它的分子结构是典型的 A-C₆H₄-D 型结构, 而晶体结构又具有非中心对称性, 即晶体中存在极轴, 是典型的极性有机晶体. 从 MNA 的晶体结构和它在不同溶剂中生长时的溶液结构进行分析, 就不难理解 MNA^[7]在甲醇与二甲苯的混合溶剂中何以呈片状结晶(如 DIVA 晶体在丙酮溶液中的生长机理相似), 和 MNA 在苯的溶液中生长呈针状习性(其机理则类似于 ANDS 在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂中生长). 事实上, 其它具有类似结构的极性有机晶体尽管在不同的溶剂中具有不同的生长习性, 但均有与以上几种晶体相类似的习性规律^[7,20]. 可见, 对于极性有机晶体在不同溶剂中的生长习性, 从生长基元的结构形式及其在性质不同的晶体生长界面上的叠合, 特别是在晶体正、负极面上的叠合速率两个方面, 来讨论它们的形成机理将会得到更深刻的理解.

2.4 溶剂效应和溶剂选择

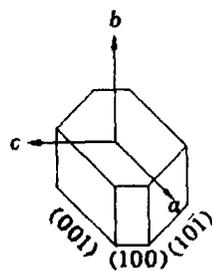


图 6 DIVA 晶体在丙酮溶液中的生长习性

以上分析表明,影响极性有机晶体在溶液中的生长习性的主要因素,除了本身的晶体结构、分子键链性质等内在因素以外,最重要的一点就是溶剂效应.溶剂效应可以分为两个方面:一方面溶剂影响了晶体生长基元的大小和结构形式,另一方面则是溶剂影响着晶体生长的界面性质,对极性有机晶体而言主要影响了其正负极面的生长速率,从而使得极性有机晶体特别容易呈现纤维状、片状或块状等多种结晶习性.因此,从溶液中生长极性有机晶体,溶剂选择就很关键.

溶剂效应可以用来指导生长溶剂的选择.对于极性有机晶体的生长,当生长溶剂是极性有机溶剂时,溶质-溶剂之间的相互作用较强;而非极性溶剂作生长溶剂时,溶质-溶质之间的相互作用则显得重要.从这些相互作用对晶体的习性规律和生长形貌的影响出发,作者认为溶剂的选择可以从以下两方面考虑:

1. 溶剂与生长晶体的分子之间有无强的相互作用.极性有机晶体的分子大都具有强的授质子或供质子的能力,因此溶质-溶剂之间能否形成氢键很重要.当溶剂分子与晶体分子 $A-C_6H_4-D$ 的一端有较强的相互作用时,晶体大都呈明显的极性生长,晶体形貌表现为锥形;溶解度较大,可以选取作为较大块状晶体的生长溶剂.当溶剂分子与晶体分子 $A-C_6H_4-D$ 的两端均有较强相互作用时,晶体沿正负极方向生长都很缓慢,晶体大都呈现为片状,尽管可以选取作为晶体的生长溶剂,但晶体很难发育.最后一种情况是溶剂分子与晶体分子之间没有相互作用或相互作用很弱,此时溶解度较小,晶体生长靠溶质之间相互作用进行,生长基元易于头尾相连,晶体形态表现为纤维状,作为块状晶体生长溶剂不很合适.

2. 从溶剂分子与晶体分子的偶极矩差来考虑.极性有机晶体大都有较大的分子偶极矩,当溶质分子和溶剂分子之间偶极矩大小相近时,一般可以发现晶体呈块状结晶.与此相反,当它们之间的差很大时,一般具有极端结晶行为,如针状等习性,一般不选做晶体生长的溶剂.

2.5 分子间作用力与晶体的形貌

极性有机晶体在溶液中的生长习性,受溶剂效应在两个方面的影响十分明显.实际上,晶体生长的溶液中存在着多种分子间的相互作用,如溶质-溶质之间、溶质-溶剂之间的相互作用、生长晶体界面上的溶质分子和吸附溶剂分子之间的相互作用等等.研究这些作用力对理解实际生长基元在晶体各个生长界面上叠合的影响,将会更好地理解溶剂效应与极性有机晶体的生长习性之间的关系.

有机晶体结构可视为各种类型的分子间相互作用力之平衡结果. Roberts 等从原子-原子势能函数出发^[21],研究了晶体分子之间相互作用力与晶体形貌的关系; Berkovitch^[22] 等用静电势能图分析了溶剂吸附时和没有溶剂吸附时生长晶体的界面性质,讨论了溶剂对晶体生长的影响.作者用升华法生长极性有机晶体来研究分子间相互作用力与晶体形貌之间的关系,目的是避免生长溶剂对生长基元和对晶体生长界面的影响. ANDS 晶体的升华生长实验表明,升华法生长的 ANDS 晶体呈长针状,形貌类似于如图 2(b)所示,以(110),(100)明显显露,(111)锥面显露程度很小.这表明,由于此时只存在晶体分子之间的相互作用,不存在溶剂对晶体生长界面的影响,具有偶极特性的 ANDS 分子两端都可以靠分子间氢键与另一 ANDS 分子联结,偶极生长基元可以在生长晶体的正负两个界面上同时叠合,因此升华法生长的 ANDS 晶体呈长针状.

值得注意的是,尽管升华法晶体生长过程中不存在溶剂效应,但升华生长所得的 ANDS 晶体的形貌并不符合 BFDH 法则.根据 BFDH 法则,ANDS 晶体的形貌重要性顺序为,(111) > (110) > (101) > (100) > (011) > (010) > (001),这与实验事实即主要以柱面 {110} 和 {001}

为显露面的习性并非一致. 因此只有非极性有机晶体的升华生长, 所得晶体的形貌才能比较好地符合 BFDH 法则^[22], 因为这样的生长既不存在溶剂的作用, 也不存在分子本身键链的影响. ANDS 晶体的升华生长实验所得的晶体形貌, 同其在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂中生长时所得晶体形貌相似, 证实了在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂中生长时的溶质-溶剂之间的相互作用小; 同时也证实了 ANDS 在醇的溶液中生长时的形貌是由于溶剂分子对生长晶体的正负极面的相互作用所致. 可见, 极性有机晶体在溶液中的生长习性明显地受各种分子间相互作用力的影响. 研究分子间相互作用力与晶体形貌之间的关系正受到越来越多的重视, 通过研究有机晶体分子之间的相互作用力, 以及与生长溶剂的分子之间的相互作用力, 对理解有机晶体分子的堆积和晶体形貌显然是十分重要的.

2.6 晶体生长机制与形貌

极性有机晶体在不同的溶剂中具有不同的生长习性, 其形成机理也可以从晶体的生长机制、生长界面的粗糙度的角度来探讨.

根据 PBC 理论, 晶体的生长界面可以分为 K 面、S 面和 F 面, 溶剂在晶体生长界面上吸附, 即溶剂分子对 K、S 或 F 面的影响不同, 如对 K 面起毒化作用, 引起了晶面相对生长速率的改变, 使晶体呈现不同的生长形态. PBC 理论还认为, 溶解度大, 溶质-溶剂之间的相互作用强, 溶剂吸附就强, 晶面的生长速率就会降低, 相对生长速率就会不同, 由此可见晶体生长习性对生长溶剂的依赖性. 但是根据 PBC 理论, 极性晶体的正负极面一般均为 K 面, 溶剂对这样的生长界面应该均有强的相互作用, 正极一端也应该生长慢, 但除了极性有机晶体在与其相互作用很强的溶剂中生长, 如 NPP 在异丙醇溶液中生长、DIVA 晶体在丙酮溶液中生长表现为类似情况以外, 它们大都呈现为极性生长或纤维状生长, 对此用 PBC 理论不能得到很好的解释.

晶体在溶液中生长的动力学从两个方面考虑了晶体生长的界面行为, 一是考虑了与表面台阶自由能有关的生长界面的粗糙度, 另一则是考虑了溶剂对界面吸附的化学特性. 一般用 α 因子来表示生长界面的粗糙度, 对溶液晶体生长, 其表达式为^[23]:

$$\alpha = \zeta_{hkl} \left[\frac{\Delta H_f}{RT} - \ln X_S(T) \right]$$

这里 ΔH_f 为溶质的熔化热, X_S 是溶解度, ζ_{hkl} 是结晶学因子, 它和所描述的特定界面的各向异性有关. α 值决定了一个晶面的生长机制, 一般认为, 当 $\alpha \leq 3$ 时, $R = C\sigma$ (σ 是过饱和度) 是粗糙化生长; 当 $3 \leq \alpha \leq 5$ 时, $R = A\sigma^{5/6} \exp(-B/\sigma)$, 认为是二维成核生长; 当 $\alpha > 5$ 时, $R = (C/\sigma_1)\sigma^2 \tanh(C/\sigma_1)$, 生长被认为是位错机制.

可以看出, 晶体生长机制和生长速率依赖于给定晶面的 α 值, 对于一个给定的生长条件 (特定的生长溶剂和生长温度), ΔH_f , $\ln X_S$ 和 T 恒定, α 值只与生长界面的结晶学各向异性因子 ζ 有关, 因此不同面族由于 ζ 不同其生长机制和生长速率不同, 也就导致了晶体晶面的各向异性发展; 当晶体的生长溶剂改变时, X_S 不同, α 值也就改变, 进而导致了晶体形貌的改变, 因此晶体在不同生长溶剂中具有不同的生长习性. 但是, 结晶学上等价的晶面其各向异性因子 ζ 相同, 而且从统计力学出发求算 α 值, 固-液界面的相互作用 Φ_{st} 在结晶学等价的晶面上也是相同的^[2], 也就是说在这样的面上其界面粗糙度相同; 因此从晶体生长机制和生长界面粗糙度的角度无法合理解释极性晶体的生长特征. 以 NPP 晶体的 (010) 和 (0 $\bar{1}$ 0) 两个极性面生长为例来说明之. 这两个面属于结晶学等价面, 从晶体生长机制来考虑, 它们都应该属于粗糙面生长, (0 $\bar{1}$ 0) 面显露程度也应该很小, 而事实上, NPP 晶体在丙酮和四氢呋喃溶液中的生长呈现十分明显的极性生长特征, 正极面生长快而消失, 负极面生长慢明显显露, 如前所述得到的是

锥状晶体,对此用通常的溶液晶体生长动力学也是无法得到合理解释的。

致谢 本工作初期得到了苏州大学化学系曹阳教授的指导与关心,晶体生长工作中得到了国家建材局人工晶体研究所的支持,在此表示感谢。

参考文献

- 1 I. Sunagawa, "Morphology of Crystals", Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987.
- 2 P. Bennema, in "Handbook of Crystal Growth", edited by D. T. J. Hurle, Elsevier Science Publishers B. V., 1993, Vol 1, p. 477.
- 3 仲维卓,刘光照,施尔畏,华素坤,中国科学(B),1994,24(4),349.
- 4 D. S. Chemla, J. Zyss, eds. "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, New York, 1987.
- 5 T. Wada, C. H. Grossman, S. Yamada, A. F. Garito, H. Sasabe, *Mat. Res. Soc. Symp. Pros.*, 1990, 173, 519.
- 6 G. F. Lipscomb, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 1509.
- 7 Y. Tanaka, M. Matsuoka, *J. Cryst. Growth*, 1990, 99, 1130.
- 8 B. Yu. Shekunov, E. E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, G. S. Simpon, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 7130.
- 9 王步国, "分子非线性光学的理论与实践"(叶成, J. Zyss 编著), 化学工业出版社, 北京, 1996.
- 10 张惠芳, 王步国, 人工晶体学报, 1991, 20(1), 8.
- 11 B. G. Wang, C. Ye, W. Z. Zhong, Z. W. Yin, *Cryst. Res. Technol.*, 1995, 30, K53.
- 12 王步国, 张惠芳, 叶成, 冯知明, 人工晶体学报, 1995, 24(2), 100.
- 13 J. D. H. Donnay, D. Harker, *Am. Mineral.*, 1937, 22, 446.
- 14 P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Cryst.*, 1955, 8, 49; 521.
- 15 P. Hartman, *J. Cryst. Growth*, 1980, 49, 157.
- 16 R. J. Davey, B. Milisavljevic, J. R. Bourne, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 2032.
- 17 王步国, 仲维卓, 叶成, 殷之文, 人工晶体学报, 1995, 24, 297.
- 18 A. S. Myerson, in "Handbook of Crystal Growth", edited by D. T. J. Hurle, Elsevier Science Publishers B. V., 1993, Vol 1, p. 251.
- 19 Wang Buguo, Zhong Weizhuo, Ye Cheng, Shi Erwei, Yin Zhiwen, *J. Cryst. Growth*, 1996, 160, 375.
- 20 E. E. A. Shepherd, J. N. Sherwood, G. S. Simpon, C. S. Yoon, *J. Cryst. Growth*, 1991, 113, 360.
- 21 R. Docherty, K. J. Roberts, *J. Cryst. Growth*, 1988, 88, 159.
- 22 Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 105, 8239.
- 23 R. J. Davey, *J. Cryst. Growth*, 1986, 76, 637.

Growth Habits and Mechanism of Several Polar Organic Crystals in Various Solvents

WANG Bu - Guo* SHI Er - Wei ZHONG Wei - Zhuo YIN Zhi - Wen

(*Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800*)

YE Cheng FENG Zhi - Ming

(*Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080*)

Abstract Growth habits of several polar organic crystals with a structure A - C₆H₄ - D such as 4 - amino - 4' - nitrodiphenyl sulfide (ANDS), *o* - dicyanovinyl anisole (DIVA), *N* - 4 - nitrophenyl - (*L*) - prolinol (NPP) and 2 - methyl - 4 - nitroaniline (MNA) depend strongly on the solvents from which they are grown. An incorporation model of polar growth units has been proposed to qualitatively explain the observed growth forms, which was based on: (1) the influence of the interaction between the solvent molecules and the growth units on the structural forms of the growth units; and (2) the interaction between the solvent molecules and the growth interfaces, particularly two polar faces for polar organic crystals. Since these interactions strongly affect the incorporation rates of the growth units on the positive and negative faces, a variety of the crystal habits such as polar growth, needle habits or platelet forms appear, and thus a good explanation for the observed habits in various solvents is expected to be obtained.