

新型介观晶体结构及 形成机理的电子显微学 研究

XINXING JIEGUAN JINGTI JIEGOU JI
XINGCHENG JILI DE DIANZI XIANWEIXUE
YANJIU

韩 璐 车顺爱◎著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

新型介观晶体结构及 形成机理的电子显微学 研究

XINXING JIEGUAN JINGTI JIEGOU JI
XINGCHENG JILI DE DIANZI XIANWEIXUE
YANJIU

韩 璐 车顺爱◎著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

新型介观晶体结构及形成机理的电子显微学研究 / 韩璐, 车顺爱著. —北京: 知识产权出版社, 2015.10

ISBN 978-7-5130-3281-0

I. ①新… II. ①韩… ②车… III. ①电子显微术—应用—晶体结构测定 IV. ①O766

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第004187号

内容提要

本书主要是关于通过电子显微学对新型介观晶体的结构特征和形成机理进行详细表征的研究, 包括介孔材料的共结构导向法合成体系及以DNA分子为模板进行自组装矿化。第1章介绍了晶体学和电子显微学的概括, 第2章是关于介孔晶体的相转变与曲率研究, 第3章是关于具有多面体内部形貌的介孔空心球晶体研究, 第4章是关于DNA-二氧化硅共组装介观晶体的研究, 第5章是关于阴离子表面活性剂导向形成纳米颗粒和空心球的机理研究, 第6章在总结的基础上提出了该研究领域的展望。

本书可供从事自组装、介观结构、孔材料合成和表征的科研工作者参考。也可作为化学、材料学等相关专业的高年级本科生和研究生的参考教材。

责任编辑: 彭喜英

新型介观晶体结构及形成机理的电子显微学研究

韩璐 车顺爱 著

出版发行: 知识产权出版社有限责任公司

电 话: 010-82004826

社 址: 北京市海淀区马甸南村1号

责编电话: 010-82000860 转 8539

发行电话: 010-82000860 转 8101 / 8029

印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司

开 本: 720mm×1000mm 1/16

版 次: 2015年10月第1版

字 数: 150千字

网 址: <http://www.ipph.cn>

<http://www.laichushu.com>

邮 编: 100088

责编邮箱: pengxyjane@163.com

发行传真: 010-82000893 / 82003279

经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店

印 张: 8.75

印 次: 2015年10月第1次印刷

定 价: 45.00元

ISBN 978-7-5130-3281-0

出版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

前 言

晶体是具有平移操作对称性,由结构的构成单元在三维空间无限排列而构成的一类特殊的固态物质。晶体有着非常特殊的内部结构和外部形貌,从而具有很多特殊性能,因此研究晶体的内部微观结构及合成具有不同性能的晶体材料就有着极其重要的意义。随着纳米科技的发展,介观尺度上的有序及组装成为化学界及材料学界的研究热点。特别是一些介观尺度有序的晶体引起了人们的广泛关注。如介孔晶体就是一种非常特殊的晶体,其内部的原子尺度排列是无定形的,但在介观尺度上,模版分子(簇)或内部的孔洞具有高度有序的排列。这些介观晶体在常规的XRD或SAXS分析方面存在诸多困难,很多结构和机理并没有得到充分表征和研究。因此需要通过电子显微学对不同的新型介观晶体进行结构表征和机理研究。通过透射电子显微学,可以同时得到倒易空间和正空间的信息,因此通过电子晶体学方法可以方便得到介观晶体的结构特征。此外,在共生、缺陷的研究上面,电子显微学的方法相比X射线衍射有着明显优势。

本书主要通过电子显微学对新型介观晶体的结构特征和形成机理进行详细表征的研究。其实本人最初的主要研究方向是新型功能化介孔材料的合成,后来去瑞典斯德哥尔摩大学学习电子显微学和结构解析的知识,因此找到了一个很好的交叉点,利用电镜学对材料进行结构分析及机理研究。由于本课题组在多孔材料的合成方面有着很丰富的经验,我很快就找到了两个大的体系来开展研究工作,一个是介孔材料的共结构导向法合成体系,另一个是以DNA分子为模板进行自组装矿化。这两个体系都非常新颖,结构上也有很多可以做的地方,后续的工作基本都是围绕这两个体系来进行的。

在第2章中,利用氨基酸头部的阴离子表面活性剂和共结构导向剂,通过添加

非离子共表面活性剂 Brij-56, 合成出了一系列具有不同有机/无机界面曲率的介孔晶体。由于高温下 Brij-56 的疏水性, Brij-56 分子可以与 $C_{18}GluA$ 的疏水端相容而增加胶束疏水部分的体积, 降低有机/无机界面曲率, 生成 g 值较大的介观结构。因此, 随着 Brij-56 加入量增高, 介观相从高有机/无机界面曲率的结构转变为低有机/无机界面曲率的结构, 得到了含有两种双连续立方结构的相图, 对其相变顺序进行了研究, 并通过电子晶体学的方法根据实验所得出的平均曲率和高斯曲率值计算两种结构的表面活性剂堆积参数, 从而在同体系中通过实验结果区分了这两种最小表面的双连续立方结构。此外, 还通过 HRTEM 研究确认了多种结构的外延共生关系。

在第3章中, 通过使用谷氨酸衍生阴离子表面活性剂, 采用共结构导向剂的合成方法, 添加非离子表面活性剂 Brij-56 作为共结构导向剂, 发现了一种具有罕见多面体内部形貌 (二十面体、十面体、Wulff 多面体等) 的介孔空心球晶体。经过 HRTEM 的表征, 发现球壳是由高度有序的双连续金刚石介孔结构组成的, 而多面体结构是由于球壳形成了“反向”多重孪晶而形成的, 这是第一次发现晶体能够以多重孪晶结构来形成空心晶体。通过反应过程的时间实验, 确认在反应溶液中最初形成了层状囊泡, 之后发生了介观相相变而形成了高度有序的双连续金刚石结构。到目前为止, 这是第一次通过一步法使用两亲性分子自组装和后续的介观相相变形成了具有多面体内部形貌的介孔空心球晶体, 并且第一次对多面体内部形貌的空心球晶体的生长及形成机理进行了详细的解析。这种新型空心球晶体的合成过程引入了一种全新的晶体生长和合成策略, 是对目前已知晶体结构和形貌的补充。

在第4章中, 通过以 DNA 为模板, 使用共结构导向法合成了 DNA-二氧化硅复合晶体, 并进行了详细的结构表征和机理研究。随着合成体系 DNA 溶液初始浓度的增高, 晶体从二维六方结构变为罕见的二维正方对称性结构。研究发现, 具有二维正方结构的片状晶体呈现出六方的外形, 且由若干个晶区融合而成, 不同晶区取向角度之差互为 60° 。其形成过程结果表明, 在早期先形成了二维六方紧密堆积结构, 随着缩聚的进行, 二维正方晶区逐渐出现并扩大、融合, 最终形成了具有几个大的晶区的纯二维正方结构和六方外形的片状晶体。而二维正方堆积是由于 DNA 分子自己的螺旋构型产生的。依据 Kornyshev-Leikin 模型, 当螺旋状分子紧密堆积时, 相邻分子会采取不同的相位, 即取向错位, 分子和分子之间形成“拉链”, 以达

到最大作用和最紧密堆积,即DNA骨架磷酸呈现负电荷螺旋带,而TMAPS为正电荷螺旋带,相邻分子取向错位,拉近DNA分子之间的距离,使得DNA分子的正电荷螺旋带与邻接DNA分子的负电荷螺旋带相互作用,形成静电作用“拉链”,使得二维正方结构稳定存在。而二维六方晶体的形成是由于在较低浓度下,相对来说二氧化硅墙壁的形成较快,屏蔽了DNA分子表面的电荷,使分子按照柱状均匀分子的方式进行二维六方紧密堆积。这些结论对DNA理论研究、DNA自组装、生物矿化、大分子自组装和新型功能材料等设计方面都有重要的意义。

在第5章中,以阴离子表面活性剂C₁₂GluA, P123或Brij-56作为分散剂,通过不同的实验配方合成具有不同结构、不同粒径的介孔纳米颗粒。使用不同链长的表面活性剂得到了粒径比较均匀的纳米颗粒,且平均粒径随着表面活性剂碳链长度的增加而减小。其中使用短链表面活性剂得到的是具有高度有序 $Fd\bar{3}m$ 面心立方结构的晶体。此外,通过调节表面活性剂的浓度,得到了具有不同粒径的介孔纳米颗粒结构,并探讨了其形成机理。此外,通过使用油酸作为表面活性剂得到了空心介孔球结构,添加乙醇可以提高孔隙率,形成薄壁而具有介孔垂直于球壳的通透结构。通过跟踪其形成过程,发现这种空心球是在乳液/表面活性剂双重作用下形成的。在反应体系中添加乙醇,可以调节反应液的乳化速度,降低表面活性剂堆积参数 g ,形成具有通透球壳内外介孔的空心球结构。

本书的主要研究内容大部分是在3年期间内完成的,由于当时着急入职,写作只用了一个多月,比较仓促,很多内容是从我发表的英文文章直接翻译过来的,用了很多被动语态,并不符合中文的使用习惯,也有很多错别字,结果盲审的时候被匿名专家评审为“语言不合格”,又重新认真修改了一遍才通过,匿名专家在意见里面还写到“推荐全国优博”。结果本论文真的有幸获得了全国优博称号,现在想想特别想感谢那位专家。这里将论文出版,也希望能给化学、材料学从事自组装、介观结构、孔材料合成和表征的研究者一些参考。

此外,我要最诚挚地感谢我的导师车顺爱教授,正是她将我带入了一个崭新广阔的科研世界。在学术上,车老师渊博的学术知识,严谨的治学态度使我受益匪浅,特别是车老师向科研高峰不断攀登的精神尤其使我难忘。我从大学四年级进入研究室以来,车老师在论文选题、实验方案的设计和论文的完成上面都给予了我悉心指导,使我在学习和研究过程中能够不断提高,不断进步。能够遇到一位负责任、有才干的一流的导师,我感到很幸运。此外,车老师为我们提供了很多出国访

学、交流和参加国际会议的机会,能够学习众多先进技术,并且接触到最新的领域前沿。此外,在生活上,车老师就像母亲一样关怀我们,无微不至。

我还要诚挚地感谢瑞典斯德哥尔摩大学的 Osamu Terasaki 教授。Terasaki 教授与车老师之间维持了一种令人羡慕的国际合作关系,我也因此有幸与他结下了深厚的师生情谊。他亲授了我 TEM 结构解析的原理和技术,在科研中给了我专业的结构解析上的指导。他和蔼可亲、平易近人、治学严谨,对科学有一种常人无法理解的热情和执着,让我深受鼓舞。本研究工作的完成,也与 Terasaki 先生的培养分不开。

我要感谢瑞典斯德哥尔摩大学 Yasuhiro Sakamoto 博士,阮娟芳博士和 Keiichi Miyasaka 博士,邹晓冬教授, Sven Hovmöller 教授, Margareta Sundberg 教授,张大梁博士,丰田中心的 Tetsu Ohsuna 博士,你们在 TEM 分析和结构解析方面给予了我巨大的帮助和指导。其中特别感谢 Miyasaka 博士,他在晶体的三维重构和曲率分析方面为我提供了很大的支持和帮助。此外,我还要感谢舒谋海老师为我的工作提出的宝贵建议,化学化工学院分析测试中心的刘丽月老师在 TEM 测试方面的帮助。

博士研究生的生活和研究离不开同学们给予的帮助和支持。在这个五年里,本课题组的所有老师同学包括李永生博士、彭保卫博士、姚远博士、曾威博士、李华春博士、吴小伟博士、靳海英博士、张伊峰、陈茜茹博士、邱惠斌博士、高传博博士、范荏兴、于亚涛、郑浩铨、宫润欢、金晨羽、舒鹏、刘少华、邢磊、谢俊杰、刘犇、黄哲昊、许冬冬、许东坡、段瑛滢、马朝重、王玉、李晨光、冉华、郭勇、冯汲、曹渊渊、韩光、林芮羽、马延航、丁之光、王赢、阿热帕提等人,在工作和生活中给予了我很大的帮助,我们一起度过了一段美好的时光,永远难忘。特别要感谢我的共作者金晨羽,在 DNA 为模板合成方面取得了很大的进展,提供了很多非常有趣的样品。此外,还有斯德哥尔摩大学结构化学系的舒南江博士,孙俊良博士,石磊博士,朴淑英博士,肖长虹,黄石亮,王正阳,万威博士, Ping Tu 博士, Sam M. Stevens 博士, Miia Klingstedt 博士, Kristina Lund 博士, Norihiro Muroyama 博士, Hirotoshi Furusho, Toen Castle 博士, Eduardo Ruiz - Hernández 博士, Adolfo López - Noriega 博士, Petr Vasiliev 博士, Mikaela Gustaffson, Jovice BoonSing Ng 博士, Zoltan Takacs, Andrew Kentaro Inge 等人,你们创造了良好氛围,我们相处愉快,留下了很多美好的记忆。

我还要感谢我的父母和我的爱人徐欣欣,你们对我一如既往的支持和鼓励,正是因为有你们作为我坚实的后盾,正因为有你们,才令我更加坚强、自信地在科研的道路上奋斗,努力实现人生的价值,祝福你们永远健康幸福。我爱你们。

最后感谢所有关心过我、帮助过我的人,祝你们幸福。

A handwritten signature in black ink, consisting of the characters '韩' (Han) and '璟' (Jing) in a cursive style.

2015年6月于上海交通大学

缩略词语表

1D	One-dimensional 一维
2D	Two-dimensional 二维
3D	Three-dimensional 三维
AMS	Anionic surfactant-templated mesoporous silica 阴离子表面活性剂导向介孔二氧化硅
APS	(3-aminopropyl) trimethoxysilane 3-氨基三甲氧基硅烷
APES	(3-aminopropyl) triethoxysilane 3-氨基三乙氧基硅烷
BCC	Body-centered cubic 体心立方
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CCP	Cubic close-packed 立方紧密堆积
CMC	Critical micelle concentration 临界胶束浓度
CSDA	Co-structure directing agent 共结构导向剂
EC	Electron crystallography 电子晶体学
ED	Electron diffraction 电子衍射
EM	Electron microscopy 电子显微学
FCC	Face-centered cubic 面心立方
FD	Fourier transform diffractogram 傅里叶变换衍射图谱
HCP	Hexagonal close-packed 六方紧密堆积
HRTEM	High-resolution electron microscopy 高分辨透射电镜
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会
MCM	Mobil composition of matter Mobil 公司合成材料
MTP	Multiply twinned particle 多重孪晶

SAED	Selected area electron diffraction 选区电子衍射
SBA	Santa Barbara Amorphous 圣芭芭拉无定形材料
SDA	Structure directing agent 结构导向剂
SEM	Scanning electron microscopy 扫描电子显微学
SMC	Silica mesoporous crystal 二氧化硅介孔晶体
TCP	Tetrahedrally close-packed 正四面体紧密堆积
TEM	Transmission electron microscopy 透射电子显微学
TEOS	Tetraethylorthosilicate 正硅酸乙酯
TMAPS	<i>N</i> -trimethoxysilylpropyl- <i>N,N,N</i> -trimethylammonium chloride <i>N</i> -三甲氧基硅基- <i>N,N,N</i> -三甲基氯化铵
XRD	X-ray diffraction X 射线衍射

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 晶体学基础	1
1.1.1 晶体、晶面及晶向	3
1.1.2 晶体的对称性	5
1.1.3 正空间和倒易空间	7
1.1.4 晶体的衍射条件	8
1.2 透射电子显微学	11
1.2.1 透射电子显微镜	12
1.2.2 电子衍射和结构因子	15
1.2.3 高分辨透射电镜 (HRTEM) 和衬度传递函数 (CTF)	17
1.3 自组装、介孔晶体与生物矿化	19
1.3.1 多孔材料概述	20
1.3.2 介孔晶体的合成	21
1.3.3 介孔晶体的结构	27
1.3.4 介孔晶体的形貌	33
1.3.5 生物矿化	33
1.4 介观晶体与 TEM	35
1.5 本书选题及主要内容	39
1.6 参考文献	41
第2章 介孔晶体的相转变与曲率研究	46
2.1 引言	46
2.2 实验部分	47

2.2.1 试剂	47
2.2.2 介孔晶体的合成	48
2.2.3 介孔晶体的表征	48
2.3 结果与讨论	49
2.3.1 介孔晶体相变过程的表征	49
2.3.2 相变过程的机理和表面曲率研究	61
2.4 结论	65
2.5 参考文献	66
第3章 具有多面体内部形貌的介孔空心球晶体	69
3.1 引言	69
3.2 实验部分	70
3.2.1 试剂	70
3.2.2 介孔晶体的合成	71
3.2.3 介孔晶体的表征	71
3.3 结果与讨论	71
3.4 结论	84
3.5 参考文献	84
第4章 DNA-二氧化硅共组装介观晶体	87
4.1 引言	87
4.2 实验部分	88
4.2.1 试剂	88
4.2.2 DNA-二氧化硅复合晶体的合成	89
4.2.3 DNA-二氧化硅复合晶体的表征	89
4.3 结果与讨论	89
4.3.1 DNA-二氧化硅复合晶体的结构表征	89
4.3.2 DNA-二氧化硅复合晶体的结构研究	96
4.3.3 二维正方结构的形成机理研究	102
4.4 结论	106
4.5 参考文献	107
第5章 阴离子表面活性剂导向形成纳米颗粒和空心球的机理研究	109
5.1 引言	109

5.2 实验部分	109
5.2.1 试剂	109
5.2.2 纳米颗粒的合成	110
5.2.3 空心球的合成	111
5.2.4 表征与测试	111
5.3 结果与讨论	111
5.3.1 阴离子表面活性剂导向纳米颗粒的形成及机理研究	111
5.3.2 阴离子表面活性剂导向空心球的形成及机理研究	118
5.4 结论	123
5.5 参考文献	124
第6章 全书总结与展望	125
6.1 全书主要内容和结论	125
6.2 工作展望	127

第1章 绪 论

晶体是一种特殊的固态物质,它具有周期性排列的内部结构。在晶体内部的原子、离子或者分子按照一定规律在三维空间内进行排列堆积,很多晶体在结晶过程中可以形成具有一定规则的几何外形。晶体这个单词最初来源于古希腊词语“κρύσταλλος”(krustallos)和“κρύος”(kruos),意为“石头一样的晶体,冰”和“冷的冰”,英文的“crystal”也来源于此^[1,2]。晶体具有很多特殊性质,在人们的日常生活中和工业生产中扮演着重要角色,因此研究晶体的内部结构和形成机理有着极其重要的意义。

介观晶体是一类特殊晶体,主要指在介观尺度有序的结构。如介孔晶体,其在原子尺度上具有无定形二氧化硅或其它化合物构成的骨架结构,但其内部结构在介观尺度上以一维(1D)、二维(2D)或三维(3D)高度有序排列。它们的点阵和原子晶体类似,但结构基元变成了模板分子或内部孔洞,因此可以认为是由有序孔洞或模板所组成的“cavity crystal”。这类材料的结构解析离不开电子显微学方法。

本章将通过教科书《Introduction to Solid State Physics》(C. Kittel)^[3]、《Transmission Electron Microscopy》(D. B. Williams, C. B. Carter)^[4]、《Electron Crystallography - Electron Microscopy and Electron Diffraction》(X.Zou, S. Hovmöller)^[5],对晶体学和透射电子显微学进行简单叙述,再对介观晶体包括介孔晶体、生物矿化材料的结构和形成机理进行介绍。

1.1 晶体学基础

人眼在明视距离(25cm)处的分辨率为0.073mm,对于更小的物体,人们可以借

助于光学显微镜。图1-1是光学显微镜的光路图,平行光路通过凸透镜会聚在后焦平面,在像平面成一个物体倒立的放大实像。

对于凸透镜来说,若 u 为物距, f 为焦距, v 为像距,则有

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{u} + \frac{1}{v}$$

传统的光学显微镜并不能达到分析晶体内部结构的分辨率。若忽略透镜的各种相差,光学显微镜的分辨率可以用下式来表示:

$$d = \frac{\lambda}{2NA}$$

式中, d 为光学显微镜的分辨率; λ 为光的波长; NA (Numerical Aperture)为数值孔径(镜口率),是能够进入或射出系统的角度,干燥物镜的数值孔径为0.05~0.95,在油相中可以高达1.5。可见光波长范围为400~700nm,取其平均波长550nm,即绿光所对应的波长,油浸物镜的数值孔径为1.25,分辨率 $d = 270\text{nm}$ 。在实际中,光学显微镜能达到的最高分辨率约为200nm。

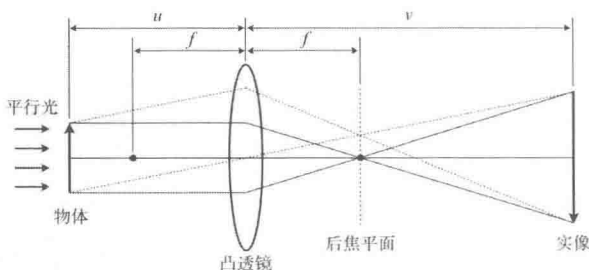


图 1-1 光学显微镜光路示意图

Figure 1-1 Ray diagram showing the principle of the optical microscope

在晶体当中,原子之间的间距只有 $1\sim 2\text{Å}$ ($0.1\sim 0.2\text{nm}$),远远小于光学显微镜的分辨率极限,被晶体单个原子弹性散射(elastic scattering)的光波叠加将给出光折射。只有当辐射波长同晶格常量相当或小于晶格常量时,才能通过衍射解析晶体结构。

目前人们主要通过三种方法来研究晶体结构,分别是X射线衍射(X-ray diffraction, XRD, Cu的 $K\alpha_1$ 波长为 $\lambda = 1.5406\text{Å}$)、中子衍射(热中子波长 $\lambda \sim 0.5\text{Å}$)和电子衍射(200kV加速电压下 $\lambda = 0.0251\text{Å}$)。在这三种方法中,简单易用的XRD法得到了非常广泛的应用。相对于XRD来说,由于电子与物质的作用力远远大于X射

线和物质的作用力,电子衍射不需要单晶 XRD 那样很大的单晶($>5\mu\text{m}$),也没有粉末 XRD 峰位置重叠的问题,对于局部结构特别是缺陷的解析更加方便。此外,因为电子带有电荷,可以通过电磁透镜聚焦而像可见光一样成像,因此通过透射电子显微镜既可以得到衍射花样又可以得到晶体的图像,也为晶体的结构解析提供了很大的方便。通过使用电子进行成像和衍射的晶体学方法叫做电子晶体学,本书将重点介绍。

1.1.1 晶体、晶面及晶向

晶体是具有平移操作对称性的物质,由结构的构成单元在三维空间无限排列而成,这些构成单元称为基元(basis)。在数学上,这些结构基元可以抽象为几何点,这些点的集合称为晶格(lattice)。这样晶体结构就可以看作晶格和结构基元的复合(图 1-2)。

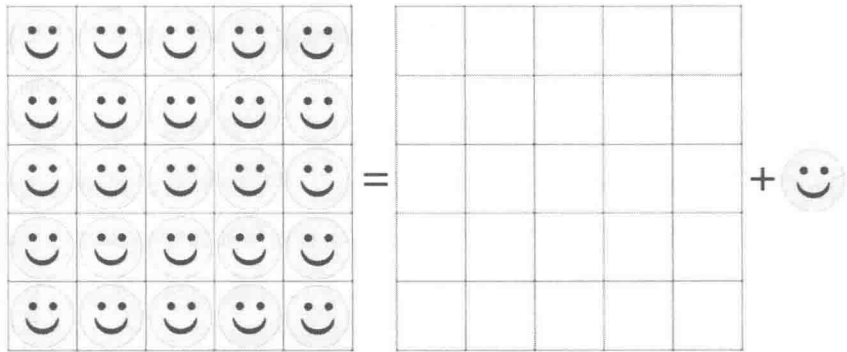


图 1-2 晶体结构为晶格与结构基元的复合

Figure 1-2 Schematic drawing of the crystal lattice which is an imaginative grid system with every point has an identical environment of the basis

在三维情况下,在晶体当中给定任意一个矢量 $\mathbf{r}$, $\rho(\mathbf{r})$ 为矢量 $\mathbf{r}$ 处的电子密度,那么存在三个矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 使得对于给定的任意整数 u, v, w ,有

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c})$$

由这三个矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 围城的空间就称为晶胞(unit cell),晶体中所有的晶胞都是等同的,晶胞可以用 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 三个矢量和三个矢量之间的夹角 α, β, γ 来表示(图 1-3)。

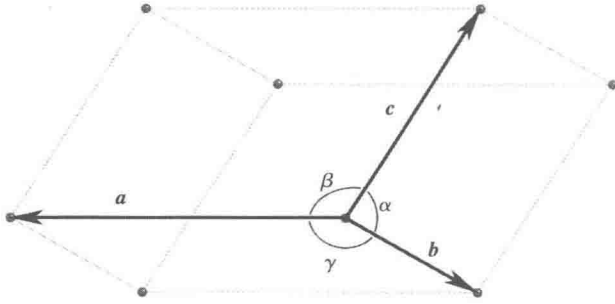


图 1-3 晶胞示意图

Figure 1-3 Schematic drawing of a unit cell

这样,每个点阵点都是完全等同的,并且每个点阵点都可以作为晶胞的原点。当把坐标原点取在晶胞的某一角点上时,每个坐标分别是在坐标轴方向上的轴长 $|a|, |b|, |c|$ 的分数,即晶胞中的原子位置可以用分数坐标(fractional coordinates) x, y, z 来表示,比如说体心坐标就是 $(1/2, 1/2, 1/2)$,面心坐标则为 $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ 和 $(0, 1/2, 1/2)$,晶体中的任意原子位置则可以表示为

$$\mathbf{r} = (u+x)\mathbf{a} + (v+y)\mathbf{b} + (w+z)\mathbf{c}$$

其中, u, v, w 为整数; $0 \leq x, y, z < 1$ 。

通过晶体中不共线的三个点阵点的平面叫做晶面。由于晶体中的点阵点是等同且无限重复,因此晶面也是一组完全等同且相互平行的平面。晶面的取向可以通过这个晶面上任意三个不共线的点来决定,用米勒指数(Miller indices)来表示,一般取晶面在三个晶轴上的截距坐标来表示,取这些截距的倒数化成与之具有相同比率的三个整数,用 h, k, l 表示这三个数, h, k, l 就是所谓晶面指数,表示为 (hkl) 。晶面之间的距离叫做晶面间距,表示为 d_{hkl} 。如果晶面平行于一个晶轴,即截距无穷大,相应的指数就为零。因对称性而等价的晶面,称为等效晶面,用等效晶面指数 $\{hkl\}$ 表示。图 1-4 是具有 Miller 指数 (001) , (110) , (111) 晶面的示意图。

除晶面指数外,用 $[uvw]$ 来表示晶体某一方向的指数,称为晶向指数,等于该方向矢量在三个晶轴上的分量的最小整数比,如 a 轴的方向为 $[100]$ 、 $-c$ 轴的方向为 $[00\bar{1}]$ 。与等效晶面指数相似,等效晶向指数用 $\langle uvw \rangle$ 表示。在立方晶系中, $[hkl]$ 垂直于具有相同指数的晶面 (hkl) 。