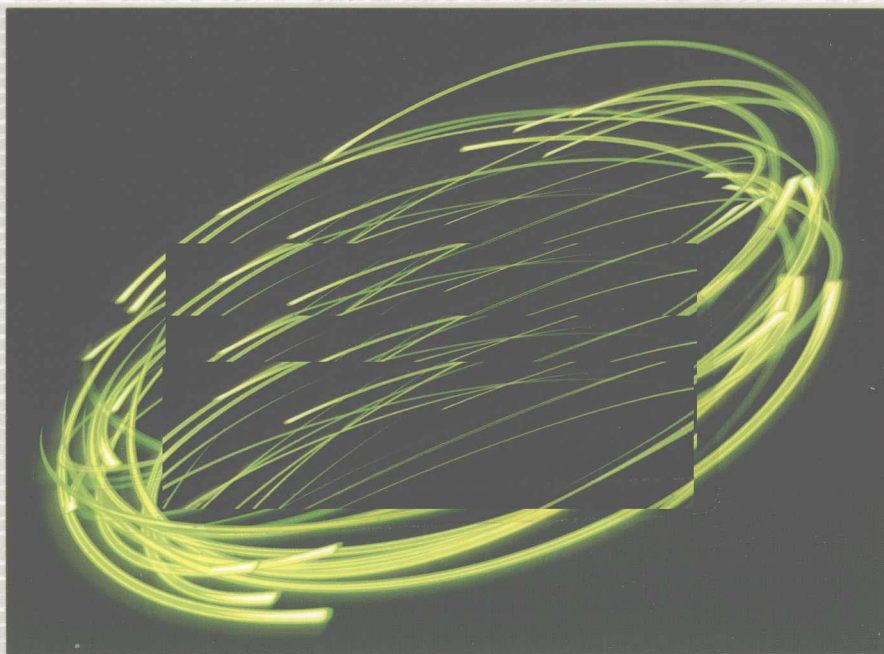




无机发光材料 研究及应用新进展

余泉茂 等 编著

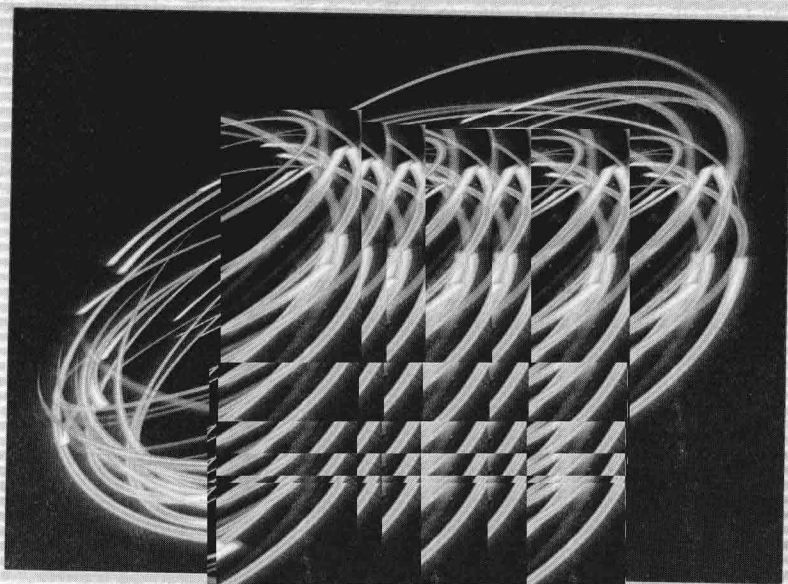


中国科学技术大学出版社



无机发光材料 研究及应用新进展

余泉茂等 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

无机发光材料是一类重要的功能材料,它在很多领域已得到广泛应用.无机发光材料及其应用研发是功能材料研究及器件制造领域的重要内容.

本书融先进无机发光材料及其器件的结构、工作原理、应用于一体,既有一定理论性,又密切结合发光材料与器件的生产实践及进展.可作为“材料科学与工程”专业教材或教学参考书,也可供从事发光材料与器件研发生产的工程技术人员和科研人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

无机发光材料研究及应用新进展/余泉茂等编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2010.6

ISBN 978-7-312-02686-7

I. 无… II. 余… III. 无机材料—发光材料 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 029357 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

<http://www.press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥现代印务有限公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710mm×1000mm 1/16

印张 11.5

字数 260 千

版次 2010 年 6 月第 1 版

印次 2010 年 6 月第 1 次印刷

定价 28.50 元

前 言

本书的作者们多年以来一直从事无机发光材料及其应用的科研和教学工作。在研究工作中,他们深刻地体会到无机发光材料是个充满活力的领域,特别是在当今科技飞速发展的时期,无机发光材料及其器件发挥出越来越重要的作用。与此同时,无机发光材料及其应用的研发前沿也越来越活跃,越来越多的人投身到这个领域中,新成果、新器件被不断地开发出来。他们希望通过这本书为广大科研工作者、对本领域感兴趣的读者和政府决策部门提供该领域一些最新进展的信息。

本书内容既包括各位作者几年的研究结晶,同时也参考了很多他人的研究成果。全书在内容上可以分为无机发光材料的基础理论、无机发光材料的制备和几类主要的发光材料及应用三部分。应该说,无机发光材料及其应用是一个范围很广的领域,涉及的材料、器件很多,但本书仅将几类常用的、目前研究的热点进行了介绍。

本书内容融先进无机发光材料及其器件的结构、工作原理、应用于一体,既有一定理论性,又密切结合发光材料与器件的生产实践及进展。全书共分9章,其中第1章由陈忠编写,第2、4、5、7章由余泉茂编写,第3、6章由李小侠编写,第8章由吕兴栋编写,第9章由黄新阳编写。在本书的整个编写过程中,作者们得到了很多前辈和同事的帮助,在此一并表示感谢。由于水平所限,书中疏漏之处在所难免,望读者批评和指正。

本书的顺利出版得到了很多老师、同事和领导的支持、帮助和关怀。江西财经大学新能源技术与应用研究中心为本书的出版提供了经费支持,北京大学荆西平老师提供了很多有益的建议和指导,在此向他们表示由衷的感谢!

本书是作者们几年来研究结果的总结,同时也参考了大量前人的工作和成果,在此向他们表示感谢和敬意!

感谢中国科学技术大学出版社为本书的出版提供了很多支持和帮助!

感谢为此书顺利出版提供帮助的所有朋友!

作 者

2009年10月于江西财经大学

目 录

前 言	(i)
第 1 章 无机发光材料基础知识	(1)
1.1 晶体结构	(1)
1.1.1 几种晶格的实例	(2)
1.1.2 晶体结构的周期性	(4)
1.1.3 晶面指数和晶向指数	(6)
1.1.4 晶体的对称性	(7)
1.1.5 晶体的点群、7 个晶系、14 种空间点阵形式	(9)
1.1.6 倒易点阵	(10)
1.1.7 晶体缺陷	(11)
1.2 能带理论	(11)
1.2.1 布洛赫定理	(12)
1.2.2 近自由电子近似	(12)
1.2.3 布里渊区	(14)
1.2.4 紧束缚近似	(15)
1.2.5 电子的准经典运动	(16)
1.2.6 导体、绝缘体和半导体的能带模型	(18)
1.3 稀土能级	(20)
1.3.1 稀土元素和离子的电子结构	(20)
1.3.2 稀土离子的光谱项	(21)
1.3.3 稀土离子在发光材料中的 4f 能级跃迁	(22)
1.3.4 稀土离子的跃迁选择定则和电荷迁移带	(24)
1.3.5 稀土离子发光与淬灭	(24)
参考文献	(25)
第 2 章 发光材料基本概念	(27)
2.1 发光材料简介	(27)
2.2 发光材料基本概念	(28)



2.2.1 发光材料的组成	(29)
2.2.2 发光材料的分类	(29)
2.3 发光材料基本性能指标及测试方法	(32)
2.3.1 发光亮度及其测试	(32)
2.3.2 光谱及其测试	(34)
参考文献	(34)
第3章 发光原理	(35)
3.1 引言	(35)
3.2 光吸收和光发射过程	(36)
3.2.1 光吸收和光发射的概念	(36)
3.2.2 光吸收过程	(37)
3.2.3 光发射过程	(40)
3.3 位形坐标模型	(41)
3.3.1 位形坐标模型的定义	(41)
3.3.2 位形坐标图的应用	(43)
参考文献	(44)
第4章 无机发光材料的合成与制备	(45)
4.1 引言	(45)
4.2 高温固相反应法	(46)
4.2.1 固相反应法的一般程序	(46)
4.2.2 固相反应法的原理	(50)
4.3 软化学方法	(52)
4.3.1 溶胶-凝胶法	(53)
4.3.2 沉淀法	(55)
4.3.3 溶剂蒸发法	(56)
4.3.4 水热合成和溶剂热合成	(57)
4.3.5 燃烧法	(58)
4.4 其他方法	(59)
4.4.1 发光薄膜的制备	(59)
4.4.2 单晶的制备	(61)
4.5 展望	(62)
参考文献	(63)



第 5 章 各种照明器件及其研究进展	(64)
5.1 引言	(64)
5.2 白炽灯	(64)
5.3 高压气体放电灯	(66)
5.4 荧光灯	(66)
5.4.1 荧光灯的结构及工作原理	(67)
5.4.2 荧光灯用荧光粉	(68)
5.5 节能灯	(69)
5.5.1 节能灯的结构及工作原理	(69)
5.5.2 节能灯用荧光粉的开发与发展	(70)
5.6 白光发光二极管(WLED)	(72)
5.6.1 白光发光二极管的结构及原理	(73)
5.6.2 白光发光二极管用荧光粉的发展	(74)
参考文献	(76)
第 6 章 等离子体平板显示(PDP)用荧光粉及其研究进展	(78)
6.1 引言	(78)
6.2 等离子平板显示器简介	(78)
6.2.1 PDP 的工作原理	(78)
6.2.2 PDP 的基本结构	(79)
6.2.3 PDP 的特点	(80)
6.3 PDP 用荧光粉的发光机理	(82)
6.4 PDP 对荧光粉的要求	(83)
6.5 PDP 用荧光粉的现状	(83)
6.5.1 PDP 用荧光粉存在的问题	(83)
6.5.2 PDP 用荧光粉的研究进展	(86)
6.6 展望	(111)
参考文献	(112)
第 7 章 场发射平板显示及其研究进展	(119)
7.1 引言	(119)
7.2 场发射平板显示器(FED)简介	(119)
7.2.1 FED 的工作原理	(119)
7.2.2 FED 的主要部件	(121)
7.3 场发射显示器(FED)对荧光粉的要求	(121)
7.3.1 发光亮度	(122)



7.3.2	发光效率	(122)
7.3.3	发光亮度饱和性	(123)
7.3.4	荧光粉的导电性	(123)
7.3.5	荧光材料的发光颜色	(123)
7.3.6	荧光材料的稳定性	(124)
7.3.7	荧光材料的颗粒形貌	(124)
7.3.8	荧光材料的寿命	(125)
7.4	FED 荧光粉的历史和现状	(125)
7.4.1	第一代 FED 荧光粉	(125)
7.4.2	第二代 FED 荧光粉	(126)
7.4.3	FED 荧光粉的改进	(127)
7.4.4	新型 FED 荧光粉的研究	(127)
7.5	FED 荧光粉激发机理和发光机理的研究	(129)
7.5.1	电子束对荧光材料的激发机理	(129)
7.5.2	ZnO 荧光粉的发光机理研究	(130)
7.6	展望	(131)
	参考文献	(132)
第 8 章	长余辉发光材料应用及其研究进展	(135)
8.1	引言	(135)
8.2	长余辉发光材料的种类和特性	(135)
8.2.1	硫化物长余辉材料	(136)
8.2.2	碱土铝酸盐长余辉材料	(137)
8.2.3	硅酸盐长余辉材料	(139)
8.2.4	硫氧化物长余辉材料	(139)
8.3	长余辉发光材料的应用	(140)
8.3.1	塑料工业中的应用	(140)
8.3.2	涂料工业中的应用	(140)
8.3.3	陶瓷工业中的应用	(140)
8.3.4	玻璃工业中的应用	(141)
8.4	长余辉发光材料的表面改性	(142)
8.4.1	长余辉发光材料的功能性缺失	(142)
8.4.2	长余辉发光材料的功能化应用改性研究现状	(143)
8.5	长余辉发光机理	(145)
8.5.1	空穴转移模型	(146)
8.5.2	位型坐标模型	(146)



8.5.3 能量传递模型	(147)
8.5.4 热致发光模型	(147)
8.6 展望	(148)
参考文献	(149)
第9章 激光晶体的研究与发展	(154)
9.1 激光的诞生及激光晶体发展概述	(154)
9.2 激光晶体材料的概述	(156)
9.2.1 基质晶体	(156)
9.2.2 稀土激活离子	(157)
9.2.3 激光晶体应具备的条件	(158)
9.3 激光晶体材料的研究现状与发展趋势	(159)
9.3.1 掺 Nd 激光晶体的研究现状	(160)
9.3.2 掺 Yb^{3+} 激光晶体的研究现状	(162)
9.3.3 掺 Er^{3+} 上转移激光晶体的研究现状	(164)
参考文献	(165)

第 1 章 无机发光材料基础知识

1.1 晶体结构

世界上的固体材料可分为两类,一类是晶体,一类是非晶体.自然界存在大量的晶体物质,如高山岩石、地下矿藏、海边砂粒、两极冰川都是由晶体组成的.人类制造的金属、合金器材,水泥制品及食品中的盐、糖等都属于晶体,不论它们大至成千上万吨,小至毫米、微米,这些晶体中的原子、分子都按某种规律周期性地排列,主要体现是原子排列具有周期性,或者称为是长程有序的.另一类固体材料,如玻璃、明胶、碳粉、塑料制品等,它们内部的原子、分子排列杂乱无章,没有周期性规律,通常称为玻璃体、无定形物或非晶态物质.

晶体结构最基本的特征是周期性.晶体是由原子(离子、原子团或离子团)近似无限地、在三维空间周期性地重复排列而成的.由于这样的内部结构,晶体具有以下性质:

① 均匀性:晶体中原子周期排布的周期很小,宏观观察分辨不出微观的不连续性,因而,晶体内部各部分的宏观性质(如化学组成、密度)是相同的.

② 各向异性:在晶体的周期性结构中,不同方向上原子的排列情况不同,使得不同方向上的物理性质呈现差异.如不同的方向具有不同的电导率、不同的折光率和不同的机械强度等.

③ 各种晶体生长中会自发形成确定的多面体外形.无论是天然矿物晶体还是人工合成晶体,在一定的生长条件下,可以形成多面体外形,这是晶体结构的宏观表现之一.晶体也可以不具有多面体外形,大多数天然和合成固体是多晶体,它们是许多取向混乱、尺寸不一、形状不规则的小晶体或晶粒的集合.

④ 晶体有确定的熔点而非晶态没有.晶体加热至熔点开始熔化,熔化过程中温度保持不变,熔化成液态后温度才继续上升.而非晶态玻璃体熔化时,随着温度升高,黏度逐渐变小,成流动性较大的液体.

⑤ 对称性:晶体的理想外形和内部结构具有对称性.

⑥ X 射线衍射:晶体结构的周期和 X 射线的波长差不多,可以作为三维光栅,使 X 射线产生衍射现象. X 射线衍射是了解晶体结构的重要实验方法.



上面晶体所具有的基本性质,非晶体都不具有,它是晶体与非晶体的本质区别,最重要原因是内部结构的不同.晶体的宏观性质是其内部微观结构规律性的反映.为了更好了解晶体性质,就必须深入地对晶体的微观结构加以研究.

1.1.1 几种晶格的实例

晶体中原子排列的具体形式一般称为晶体格子,或简称为晶格.这一节先介绍几个典型的晶格结构.

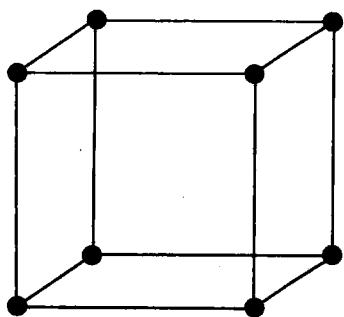


图 1.1 简单立方晶格的典型单元

1. 简单立方晶格(sc)

图 1.1 是简单立方晶格的典型单元,可以看出,原子只分布在立方体的 8 个顶角上.容易知道,这种结构的原胞与晶胞的选取方式是相同的.

2. 体心立方晶格(bcc)

图 1.2 给出了体心立方晶格的典型单元,可以看出,除了在立方体的顶角位置存在原子外,在体心位置也存在一个原子.在每一层内原子仍然是呈正方形排列.有相当多的金属,如铬、钨、钼、铌、钒及 α -铁等,具有体心立方晶格结构.

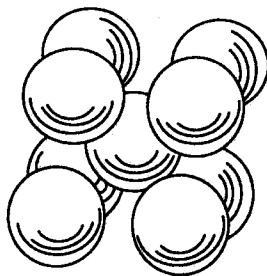
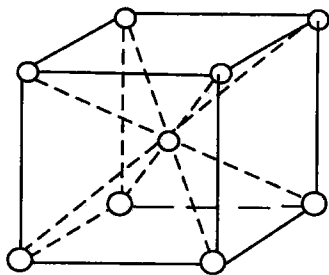


图 1.2 体心立方晶格的典型单元

3. 面心立方晶格(fcc)

图 1.3 中画出了面心立方晶格的典型单元,可以看出,除了在立方体的顶角位置存在原子外,在每个立方面中心位置也存在一个原子.具有面心立方晶格结构的金属有铝、铜、镍、铅和 γ -铁等.

4. 密排六方晶格

图 1.4 中画出了密排六方晶格的典型单元,可以看出,在柱体的 12 个顶角上各有一个原子,上下底面的中心各有一个原子.具有密排六方晶格结构的金属有:



镁、锌、铍、镉和 α -钛等。

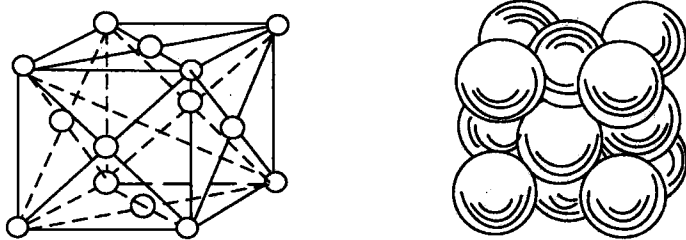


图 1.3 面心立方晶格的典型单元

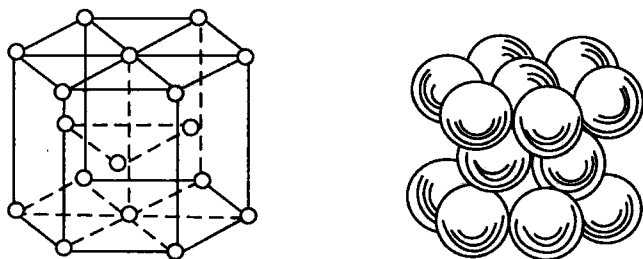


图 1.4 密排六方晶格的典型单元

5. 复式晶格

复式晶格包含两种或两种以上的等价原子。一种是不同原子或离子构成的晶体,如:NaCl、CsCl、ZnS 等;一种是相同原子但几何位置不等价的原子构成的晶体,如:具有金刚石结构的 C、Si、Ge 以及具有六角密排结构的 Be、Mg、Zn 等。

复式晶格的特点是不同等价原子各自构成相同的简单晶格(子晶格),复式晶格由它们的子晶格相套而成。

(1) NaCl 晶格

NaCl 由 Na^+ 和 Cl^- 结合而成,如图 1.5(a)所示,是一种典型的离子晶体, Na^+ 构成一个面心立方晶格; Cl^- 也构成相同的一个面心立方晶格。两个面心立方子晶格各自的原胞具有相同的基矢,由它们相套形成 NaCl 复式晶格,如图 1.5(b)所示。

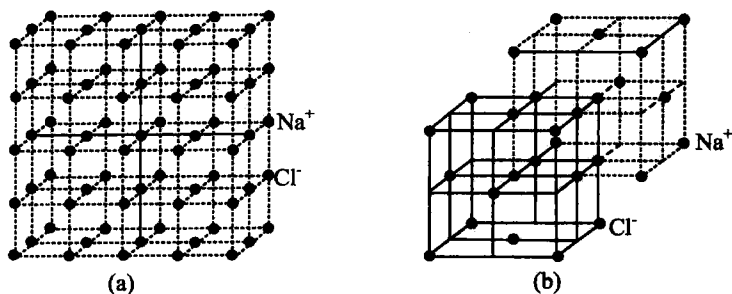


图 1.5 NaCl 晶格结构的典型单元

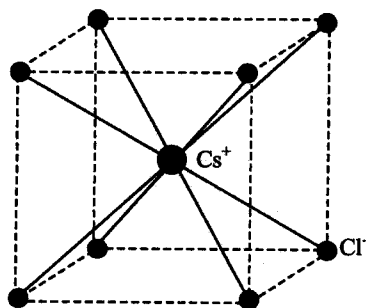


图 1.6 CsCl 晶格结构的典型单元

(2) CsCl 晶格

如图 1.6 所示, CsCl 晶格结构和体心立方相似, 只是体心位置为一种离子, 顶角为一种离子, 如果把整个晶格画出来, 体心位置和顶角位置实际上完全等效, 各占一半, 正好容纳数目相等的正、负离子。

(3) ZnS 晶格

ZnS 晶格结构由硫和锌分别组成面心立方结构的子晶格而沿空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。如图 1.7 所示。

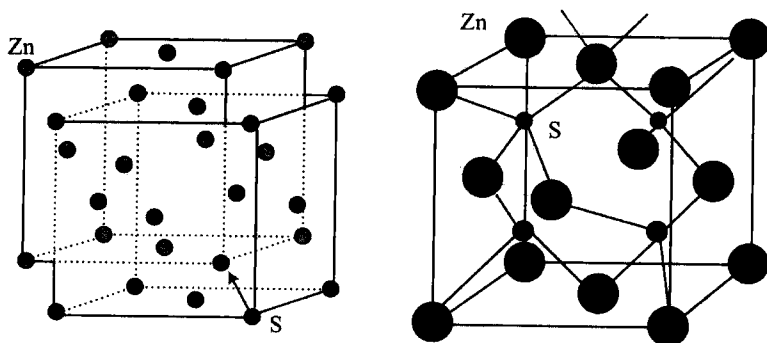


图 1.7 ZnS 晶格结构的典型单元

(4) 金刚石晶格

由碳原子形成的金刚石晶格是一个重要的基本晶格结构。它的典型单元往往用图 1.8 表示。由面心立方单元的中心到顶角引 8 条对角线, 在其中互不相邻的 4 条对角线的中点, 各加一个原子就得到金刚石晶格结构。

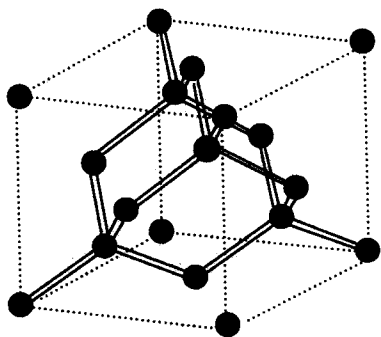


图 1.8 金刚石晶格结构的典型单元

1.1.2 晶体结构的周期性

1. 空间点阵与晶格

按照空间点阵学说, 晶体内部结构是由一些相同的点在空间规则地作周期性无限分布所构成的系统, 这些点的总体称点阵。空间点阵学说准确地反映了晶体结构的周期性, 它可以概括为四个要点:

① 空间点阵中点子代表了结构中相同的位置, 称为结点。如果晶体是由完全相同的一种原子所组成, 则结点一般代表原子周围相应点的位置, 也可能是原子本



身的位置.若晶体是由多种原子组成,通常称这几种原子构成的晶体的基本结构单元为基元,结点既可以代表基元中任意的点子,也可以代表基元重心.

② 空间点阵学说准确地描述了晶体结构的周期性.由于晶体中所有的基元完全等价,所以整个晶体的结构可以看作是由基元沿三个不同方向,各按一定的周期平移而构成的.一般而言,晶体在同一方向上具有相同的周期性,而不同方向上具有不同周期性.另外,由于结点代表结构中情况相同的位置,因此,任意两个基元中相应原子周围的情况是相同的,而每个基元中各原子周围的情况则是不同的.

③ 沿三个不同的方向,通过点阵中的结点可以作许多平行的直线族和平行的晶面族,使点阵形成三维网格.这些将结点全部包括在其中的网格称为晶格.由晶格可知,某一方向上相邻两结点之间的距离即是该方向的周期.

④ 结点的总体称为布喇菲点阵或布喇菲格子.布喇菲格子中,每点周围的情况都一样.如果晶体由完全相同的一种原子构成,且基元中仅包含一个原子,则相应的网格就是布喇菲格子,与结点所构成的相同.

布喇菲格子的数学描述是:一个理想的晶体是由组成晶体的粒子,排列在由不共面的三个基本矢量 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 按下列方式所确定的一个点阵所构成.当我们从任何一点 $\mathbf{r}$ 观察粒子排列时,将同我们从另一点

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为任意整数}) \quad (1.1)$$

去观察所看到的粒子排列在各方向都是一样的.令 l_1 、 l_2 、 l_3 取一切整数,则由(1.1)式所确定的空间无穷多个点的集合即定义为一个空间点阵.点阵仅是一个数学的抽象或者说是一个几何概念.一个实际晶体就是由某种原子、分子或其集团这样的基本结构单元配置在三维点阵上构成的.带有原子、分子或其集团的点阵就是前面提到的晶格.

晶格的基元若只由一个原子构成,原子中心与阵点中心重合,则称为布喇菲格子,含基元的阵点一般称格点.布喇菲格子的特点是每个原子周围的情况都是完全一样的.然而,更为普遍的是晶体的基元包括两个或两个以上原子,这种晶格称为复式格子.复式格子的特点是:各基元中相应的同种原子构成布喇菲格子,且基元中不同原子构成的布喇菲格子是相同的,只是相对地有一定位移.所以复式格是由若干相同的布喇菲格子相互位移套构而成.

2. 原胞与晶胞

点阵和晶格的概念用于描述晶体微观结构的周期性,从理论上说,无论是点阵还是晶格都是一个空间的无限图形,研究问题总会有些不便.若取任一格点为顶点,以基矢 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 为边构成平行六面体,整个晶体可看成是由这样的最小单元在空间以 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 为周期无限重复排列构成,通常称这样选取的最小的重复单元为固体物理学原胞或初基原胞,简称原胞.

晶体除了微观结构的周期性外,每种晶体还有其特殊的宏观对称性在结晶学中能反映晶体的周期性,又能反映其对称性的特征,通常不一定取最小的结构单元



作为重复单元,而是按对称性特点选取其结构单元,通常是最小单元的几倍,称为结晶学原胞或简称晶胞,其基矢通常写作 a 、 b 、 c 。因此,对于晶胞,格点不仅分布在顶点上,也可能位于体心,面心或其他位置上,反之,对于原胞,格点只能位于顶点。一般而言,晶体的原胞和晶胞有习惯选取方法,图 1.9 为立方晶系的三种结构:简立方、面心立方和体心立方的结构及原胞选取示意图。

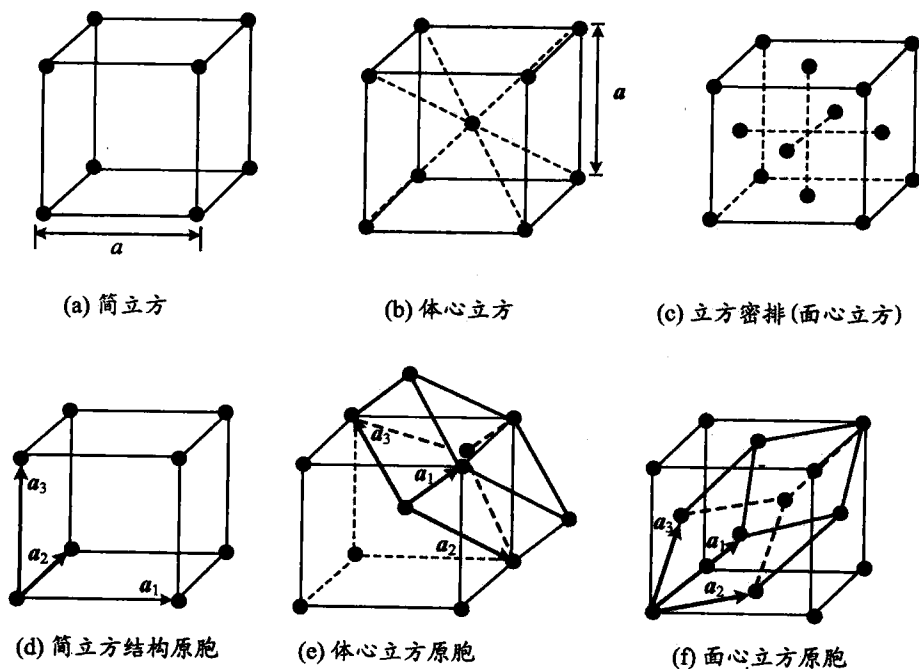


图 1.9 立方体系的结构与原胞图示

1.1.3 晶面指数和晶向指数

1. 晶面指数(密勒指标)

将空间点阵划分为一组相互平行、间距相等的平面点阵。并设一组平面点阵和三个坐标轴相交,其中一个平面在三个轴上的截距分别为 r_a 、 s_b 、 t_c 、 r 、 s 、 t 称为截数。有时平面会与某个轴平行,这时,在该轴上的截距为无穷大,为了避免这种情况,对截长取倒数 $1/r$ 、 $1/s$ 、 $1/t$,这些倒数称为倒易截数。把倒易截数进一步化作互质的整数 h^* 、 k^* 、 l^* ,即

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h^* : k^* : l^* \quad (1.2)$$

则称 $(h^* \ k^* \ l^*)$ 为晶面指数。它表示一组相互平行的平面点阵。

晶面指数的性质:



① 一个晶面指标($h^* k^* l^*$)代表一组互相平行的晶面。

② 晶面指标的数值反映了这组晶面间的距离大小和阵点的疏密程度。晶面指标越大,晶面间距越小,晶面所对应的平面点阵上的阵点密度越小。

③ 由晶面指标($h^* k^* l^*$)可求出这组晶面在三个晶轴上的截数和截长。

2. 晶向指数[uvw]

在晶胞中,若取某一格点 O 为原点,则任一格点的位矢 R 可表示为

$$R = ua + vb + wc \quad (1.3)$$

式(1.3)中 a, b, c 为结晶学原胞的基矢。这族晶列就可用 $[uvw]$ 来标记,称为晶向指数。

1.1.4 晶体的对称性

我们知道,晶体是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列而成的固体。若对晶体实施某种操作,则会使晶体各原子的位置发生变化。人们定义,当操作使各原子的位置发生变换,若变换后的晶体状态与变换前的状态相同,则称这个操作为对称操作。对称操作所依赖的几何要素叫对称元素。

晶体的对称性可分为宏观对称性和微观对称性。宏观对称性也就是布喇菲原胞的对称性,它由宏观对称性(或称点对称操作)来描述;微观对称性指的是无限在晶体的空间对称性,它由点对称操作和平移对称操作的组合来共同描述。

1. 宏观对称性(点对称操作)

在一般的对称操作中,空间有许多点在动,且操作前后状态是一样的,在对称操作过程中保持空间至少有一个不动点的操作称为点对称操作。

(1) n 度旋转对称轴

大家知道,一个正方形绕中心且与垂直的轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ 后,能够自身重合,这种轴称为旋转轴。如果晶体绕某一旋转轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后,仍能自身重合,则称其为 n 度旋转对称轴。利用晶体周期性的限制,可以证明这里 n 值只能取 1、2、3、4、6 共 5 个整数,也就是不具有 5 度或 6 度以上的旋转对称轴,如图 1.10 所示。不难设想,如果晶体中有 $n=5$ 的对称轴,则垂直于轴的平面上格点的分布至少应是五边形,但这些五边形不可能相互拼接而充满整个平面,从而不能保证晶格的周期性。

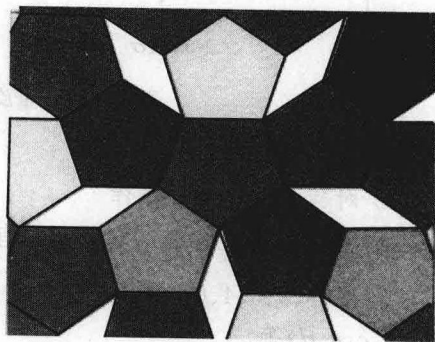


图 1.10 无法使五边形相互连接充满整个平面

现在,已经发现一些固体具有 5 次旋



转对称轴,这些具有 5 次或 6 次以上旋转对称轴,但又不具备周期性结构的固体称为准晶体。

(2) 中心反演

中心反演作用于空间某一位置 (x, y, z) 后,使之变换为 $(-x, -y, -z)$ 。常用 i 表示中心反演操作。如旋转对称轴的对称元素是一条直线一样,中心反演的对称元素是一个点,中心反演又称为对称心。

(3) n 重旋转反演轴

晶体绕某一固定轴旋转 $2\pi/n$ 后,再经过中心反演,晶体能自身重合,则称该轴为 n 重旋转反演轴,通常以 $\bar{n}$ 来表示 n 重旋转反演轴,当然这里 n 只能取 1、2、3、4、6,即不能有 5 重或 6 重以上的旋转反演轴。具有 n 度重旋转反演轴的晶体不一定具有 n 重旋转轴和中心反演的对称操作。如图 1.11 所示,分析 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$, $\bar{1}$ 就是反演中心 i ; $\bar{2}$ 的对称元素是垂直于转轴的对称面,通常又称为镜面操作,常以 m 或 σ 为表示; $\bar{3}$ 的对称性与 3 度旋转轴加上对称心的总效果是一样的,不是一种独立的对称操作;同样不是一种独立的对称操作的是 $\bar{6}$,其对称性是由 3 重旋转轴加上垂直于该轴的对称面的总效果一样;这里, $\bar{4}$ 是一种独立的对称操作,它不能由其他的操作组合得到。

所以,晶体的点对称操作中只有 8 种独立的基本操作: 1 、 2 、 3 、 4 、 6 、 i 、 m 、 $\bar{4}$ 。

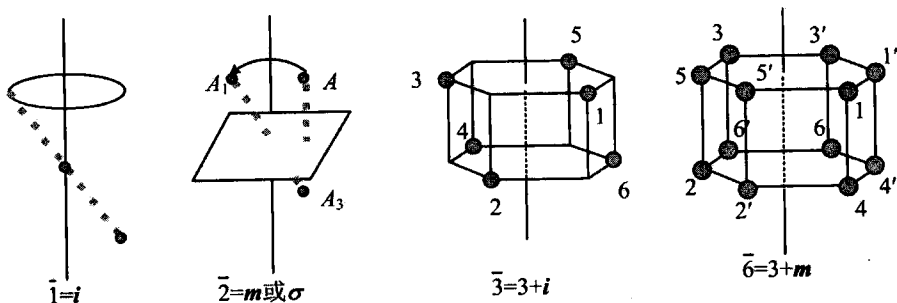


图 1.11 n 重旋转反演操作示意图

2. 微观对称性

(1) 对称元素和对称操作

晶体结构中可能存在的对称元素有:对称中心(i);镜面(m);轴次为 1、2、3、4、6 的旋转轴(1 、 2 、 3 、 4 、 6)、螺旋轴(2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_3 、 6_4 、 6_5)、反轴($\bar{4}$);滑移面(a 、 b 、 c 、 n 、 d)等。

(2) 230 个空间群

空间群是指晶体结构中存在的空间对称操作群,共有 230 种。将晶体中可能存