

纳米材料的 X射线分析

X-Ray Analysis of Nano Materials

程国峰 杨传铮 黄月鸿 编著



化学工业出版社

纳米材料的 X射线分析

X-Ray Analysis of Nano Materials

程国峰 杨传铮 黄月鸿 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是介绍用 X 射线激发样品, 由于入射线与材料中原子的交互作用, 从而发出各种各样的信号, 通过探测器接收处理这些信号从而获得有关纳米材料结构、成分、原子价态等信息的专著。考虑到与一般材料相比纳米材料和介孔材料的特殊性, 本书主要包括晶体学基础、X 射线衍射原理、实验方法、物相定性定量分析、纳米材料微结构的表征、非晶局域结构、小角散射、原子价态的 X 射线分析以及纳米薄膜、介孔材料的 X 射线表征等内容。

本书可供从事纳米材料研制、生产和应用的研究人员和工程技术人员, 以及高等院校相关专业的教师、学生阅读, 也可供从事 X 射线衍射和散射等分析的专业技术人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料的 X 射线分析/程国峰, 杨传铮, 黄月鸿编
著. —北京: 化学工业出版社, 2010.3
ISBN 978-7-122-07681-6

I. 纳… II. ①程…②杨…③黄… III. 纳米材料-
X 射线-分析 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 016577 号

责任编辑: 窦 臻
责任校对: 吴 静

文字编辑: 管景岩
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 19 字数 379 千字 2010 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

纳米材料是当前材料科学领域的研究热点，由于它具有区别于一般材料的优异特性而备受关注，在塑料、陶瓷、建材、纤维、金属等领域得到广泛应用，前景辉煌。纳米材料是一个不十分明确的概念，它是纳米大小、纳米尺度、纳米颗粒、纳米晶粒材料的统称，它们的大小、尺度、颗粒或晶粒一般在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围。由于纳米材料的性能与它们的结构、成分等息息相关，因此对纳米材料的表征显得尤为重要。传统的表征手段主要有透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、粒度分布仪等，近年来，扫描探针显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等在纳米材料研究中得到广泛应用，成为纳米科技的“手”和“眼”，但是那些传统表征方法的作用仍不容小觑。

X射线分析是基本的材料表征手段，因为不管材料是晶态抑或是非晶态，也不管它是否在纳米尺度，都是X射线衍射、散射等的极好研究对象。本书就是介绍利用X射线表征纳米材料的著作，它的主要特点在于详细介绍了利用X射线衍射方法表征纳米材料的微结构，即纳米晶体的形状、尺度、微应力存在情况以及纳米材料中的堆垛层错的存在情况，同时分别用一章的篇幅介绍了纳米薄膜和介孔材料的X射线表征以及表征纳米材料粒度分布与分形结构的小角散射法。

本书在编写过程中得到了中科院上海硅酸盐研究所的大力支持，在此致以衷心的感谢！

由于编著者学识所限以及编写经验的不足，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编著者
2010年3月

目 录

第 1 章 晶体几何学基础	1
1.1 晶体点阵.....	1
1.1.1 点阵概念	1
1.1.2 晶胞、晶系	2
1.1.3 点阵类型	3
1.2 晶体的宏观对称性和点群.....	4
1.2.1 宏观对称元素和宏观对称操作	4
1.2.2 宏观对称性和点群	6
1.3 晶体的微观对称性和空间群.....	9
1.3.1 微观对称要素与对称操作	9
1.3.2 230 种空间群	10
1.4 倒易点阵	11
1.4.1 倒易点阵概念的引入.....	11
1.4.2 正点阵与倒易点阵间的几何关系.....	12
1.4.3 晶带、晶带定律.....	14
1.5 晶体的结合类型	15
1.5.1 离子结合.....	15
1.5.2 共价结合.....	16
1.5.3 金属结合.....	17
1.5.4 分子结合.....	17
1.5.5 氢键结合.....	17
1.5.6 混合键晶体.....	18
参考文献.....	18
第 2 章 X 射线衍射理论基础	19
2.1 X 射线及 X 射线谱	19
2.1.1 X 射线的本质.....	19
2.1.2 X 射线谱.....	19

2.2 射线与物质的交互作用	22
2.2.1 X射线的吸收	22
2.2.2 激发效应	23
2.2.3 X射线的折射	23
2.2.4 X射线的反射	24
2.2.5 物质对X射线的散射和衍射	24
2.3 衍射线的方向	25
2.3.1 劳厄方程	25
2.3.2 布拉格定律	27
2.4 多晶体衍射强度的运动学理论	29
2.4.1 单个电子散射强度	29
2.4.2 单个原子散射强度	30
2.4.3 单个晶胞散射强度	31
2.4.4 实际小晶粒积分衍射强度	32
2.4.5 实际多晶体衍射强度	33
参考文献	36

第3章 X射线衍射实验装置和方法

3.1 X射线源	37
3.1.1 普通X射线源	37
3.1.2 同步辐射光源	38
3.2 X射线探测器和记录系统	43
3.2.1 盖格计数器、正比计数器和闪烁计数器	44
3.2.2 能量探测器	46
3.2.3 面探测器	46
3.2.4 阵列探测器	48
3.2.5 记录系统的发展	49
3.3 现代X射线粉末衍射仪	49
3.3.1 现代X射线粉末衍射仪的结构	49
3.3.2 粉末衍射仪的工作模式	51
3.3.3 X射线粉末衍射仪中的附件	54
3.3.4 X射线粉末衍射仪有关实验技术	55
参考文献	57

第4章 物相定性分析

4.1 物相定性原理和ICDD数据库	58
--------------------------	----

4.1.1	物相定性分析的原理和方法	58
4.1.2	粉末衍射卡组及其索引	59
4.1.3	PDF 数据库	63
4.2	定性分析的步骤	67
4.2.1	实验获得待检测物质的衍射数据	67
4.2.2	数据观测与分析	68
4.2.3	检索和匹配	68
4.2.4	最后判断	68
4.3	定性分析的计算机检索	69
4.3.1	PCPDFWIN 定性相分析系统的应用	69
4.3.2	Jade 定性相分析系统的应用	73
4.3.3	人工检索和计算机检索的比较	78
4.4	复相分析和无卡相分析	79
4.4.1	复相分析	81
4.4.2	无卡相分析	82
4.5	纳米材料定性分析的特点	84
	参考文献	84
第 5 章	多晶物相定量分析	86
5.1	多晶物相定量分析原理	86
5.1.1	单相试样衍射强度的表达式	87
5.1.2	多重性因数	87
5.1.3	结构因数	87
5.1.4	温度因数	88
5.1.5	吸收因数	89
5.1.6	衍射体积	89
5.1.7	多相试样的衍射强度	90
5.2	采用标样的定量相分析方法	91
5.2.1	内标法	91
5.2.2	增量法	94
5.2.3	外标法	102
5.2.4	基体效应消除法 (K 值法)	107
5.2.5	标样方法的实验比较	110
5.3	无标样的定量相分析方法	111
5.3.1	直接比较法	111
5.3.2	绝热法	113

5.3.3 Zevin 的无标样法及其改进	114
5.3.4 无标样法的实验比较	122
5.4 定量分析的最新进展	124
参考文献	126
第 6 章 纳米材料微结构的 X 射线表征	127
6.1 谱线线形的卷积关系	127
6.2 微晶宽化与微应力宽化效应	128
6.2.1 微晶宽化效应——谢乐公式	128
6.2.2 微应力引起的宽化	129
6.3 分离微晶和微应力宽化效应的各种方法	130
6.3.1 Fourier 级数法	130
6.3.2 方差分解法	131
6.3.3 近似函数法	132
6.3.4 前述几种方法的比较	132
6.4 堆垛层错引起的宽化效应	133
6.4.1 密堆六方的堆垛层错效应	133
6.4.2 面心立方的堆垛层错效应	134
6.4.3 体心立方的堆垛层错效应	135
6.4.4 分离密堆六方 ZnO 中微晶-层错宽化效应的 Langford 方法	135
6.5 分离多重宽化效应的最小二乘法	136
6.5.1 分离微晶-微应力宽化效应的最小二乘法	136
6.5.2 分离微晶-层错宽化效应的最小二乘法	137
6.5.3 分离微应力-层错二重宽化效应的最小二乘法	138
6.5.4 分离微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘法	140
6.5.5 计算程序的结构	141
6.6 应用举例	142
6.6.1 M_mB_5 储氢合金微结构的研究	143
6.6.2 纳米 NiO 的制备和微结构的表征	144
6.6.3 纳米 Ni 粉的制备和微结构的表征	146
6.6.4 V-Ti 合金在储放氢过程中的微结构研究	148
6.6.5 β -Ni(OH) ₂ 中微结构的研究	150
6.6.6 纳米 ZnO 微结构的研究	157
6.6.7 Mg-Al 合金的微结构研究	160
6.6.8 石墨堆垛无序度的研究	162
6.6.9 应用小结	167

参考文献	167
第 7 章 纳米薄膜和一维超晶格材料的 X 射线分析	169
7.1 概述.....	169
7.2 薄膜分析中常用的 X 射线方法	170
7.2.1 低角度 X 射线散射和衍射	170
7.2.2 掠入射 X 射线衍射	170
7.2.3 粉末衍射仪和薄膜衍射仪	171
7.2.4 双晶衍射仪和多重晶衍射仪	171
7.3 原子尺度薄膜的研究.....	172
7.4 纳米薄膜和多层膜的研究.....	173
7.4.1 膜的厚度测定	173
7.4.2 厚度涨落的研究	177
7.4.3 薄膜组分测定	179
7.4.4 薄膜的相分析和相变	180
7.4.5 薄膜晶粒大小和嵌镶块大小的测定	181
7.4.6 单晶膜完整性的观测	182
7.5 薄膜材料中的应力测定.....	182
7.5.1 单晶薄膜的应变和弯曲度的测定	182
7.5.2 多晶膜的应力测定	184
7.5.3 纳米薄膜材料应力测定的特征	186
7.6 一维超晶格材料的 X 射线分析	187
7.6.1 非晶超点阵的研究	187
7.6.2 多晶超点阵的研究	188
7.6.3 单晶超点阵的研究	190
7.7 超点阵界面粗糙度的 X 射线散射理论	196
7.7.1 一般介绍	196
7.7.2 来自不同粗糙界面的散射	199
7.8 不完整性 and 应变的衍射空间或倒易空间图研究.....	200
7.8.1 衍射空间绘制	200
7.8.2 倒易空间测绘	201
参考文献	203
第 8 章 非晶局域结构的 X 射线分析	204
8.1 非晶物质及其结构模型.....	204
8.2 各向同性非晶物质结构的表征.....	205

8.2.1	一种原子的非晶物质的径向分布函数	205
8.2.2	含有多种原子的非晶物质的 <i>RDF</i>	206
8.3	各向异性非晶物质结构的表征	208
8.3.1	多重峰分离法	208
8.3.2	取向分布函数	210
8.3.3	柱体分布函数	212
8.4	非晶物质结构参数	213
8.4.1	最近邻原子的平均距离	213
8.4.2	原子的平均位移	213
8.4.3	配位数	213
8.4.4	有序畴尺寸	215
8.5	全径向分布函数的测定	215
8.5.1	实验数据收集和数据处理	215
8.5.2	几个例子	218
8.6	偏径向分布函数的测定	219
8.7	全取向径向分布函数和柱体分布函数的测定	221
8.8	非晶局域结构 EXAFS 的测定	222
8.8.1	EXAFS 的基本原理	222
8.8.2	EXAFS 谱的测量方法	225
8.8.3	实验测量 EXAFS 谱和预处理	227
8.8.4	径向分布函数 <i>RDF</i> (r) 和结构参数的计算	228
8.9	DAFS 和 EELFS 测定非晶局域结构	229
8.9.1	衍射异常精细结构	230
8.9.2	扩展电子能量损失谱精细结构	231
8.10	局域结构分析方法的比较	232
	参考文献	233
第 9 章	粒度分布和分形结构的小角散射测定	235
9.1	小角 X 射线散射理论简介	235
9.1.1	一个电子的散射	235
9.1.2	两个电子的散射	236
9.1.3	多电子系统的散射	237
9.1.4	多粒子系统的小角 X 射线散射	237
9.2	小角 X 射线散射实验装置	239
9.2.1	三狭缝系统	240
9.2.2	针状狭缝系统	240

9.2.3	锥形狭缝系统	240
9.2.4	Kratky 狭缝系统	241
9.2.5	多重晶反射系统	241
9.2.6	同步辐射 SAXS 装置	242
9.2.7	小角 X 射线散射的实验配置	242
9.3	小角散射的实验技术和方法	242
9.3.1	试样制备技术	243
9.3.2	光路的校准	243
9.3.3	散射数据的前处理	243
9.4	异常小角 X 射线散射和二维小角 X 射线散射	244
9.4.1	异常小角 X 射线散射	244
9.4.2	二维小角 X 射线散射	245
9.5	纳米材料颗粒大小及其分布的测定	246
9.5.1	一些常用的计算方法	246
9.5.2	小角散射与其他方法的比较	248
9.6	纳米材料分形结构研究	249
9.6.1	分形	249
9.6.2	来自质量和表面尺幂度体的小角散射	250
9.6.3	散射强度与尺幂度体维度的关系	251
	参考文献	252
第 10 章	化学组分和原子价态的 X 射线分析	253
10.1	X 射线发射谱	253
10.1.1	激发 X 射线	253
10.1.2	X 射线发射谱化学分析	254
10.1.3	X 射线发射谱的精细结构	256
10.2	X 射线吸收谱	256
10.2.1	吸收限	256
10.2.2	用 X 射线吸收谱的化学定性定量分析	257
10.3	俄歇电子能谱	258
10.3.1	俄歇电子的能量和强度	258
10.3.2	用俄歇电子谱的元素定性定量分析	259
10.3.3	用俄歇谱的化学价态研究	260
10.4	光电子能谱	260
10.4.1	光电子谱的能量和强度	261
10.4.2	X 射线光电子能谱化学分析	262

10.4.3	价态研究	262
10.4.4	价态研究实例	263
10.5	软 X 射线磁圆二色谱	265
10.5.1	X 射线磁圆二色的基本原理	265
10.5.2	软 X 射线磁圆二色谱实例	266
	参考文献	267
第 11 章	介孔材料的 X 射线表征	268
11.1	介孔材料的分类	268
11.2	介孔材料的 X 射线表征	269
11.2.1	X 射线表征的特点和实验要求	269
11.2.2	孔结构参数的计算	270
11.3	介孔氧化硅材料的 X 射线表征	270
11.3.1	二维六方结构	270
11.3.2	立方孔道结构	272
11.3.3	三维六方-立方共生结构	274
11.4	金属氧化物介孔材料的 X 射线表征	275
11.4.1	金属氧化物介孔材料的结构特征	275
11.4.2	氧化钛介孔材料	276
11.4.3	介孔氧化铁的 X 射线表征	277
11.4.4	介孔 Co_3O_4 和 Cr_2O_3 的 X 射线表征	279
11.4.5	介孔 NiO 的 X 射线表征	280
11.4.6	介孔 MnO_2 的 X 射线表征	281
11.4.7	介孔稀土氧化物的 X 射线表征	281
11.5	介孔碳材料的 X 射线表征	282
11.6	介孔聚合物和高分子材料的 X 射线表征	286
11.6.1	以介孔氧化硅为模板制备的高分子介孔材料	286
11.6.2	以 Pluronic F127 为模板制备的高分子介孔材料	286
11.7	介孔材料的分形结构 SAXS 研究	289
	参考文献	290

第 1 章 晶体几何学基础

传统的固体分为晶体和非晶体，这两者的主要差别在于原子、分子排列是否具有周期性和对称性，具有周期性和对称性的是晶体（结晶体）。晶体是由原子（或离子、分子等）在空间周期性地排列构成的固体物质，这种周期性是三维空间的。这种周期性结构，使得晶体具有以下共性：晶体的外形往往是有规则的多面体，即使外观上没有明显的形状，但在显微条件下，仍可看出它们是由很多具有一定形状的细小晶粒堆积而成的；晶体在一定的压力条件下往往具有恒定的熔点和熔解热；晶体的物理性质往往因观察方向不同而有差异，呈现出各向异性，即晶体的不同方向具有不同的物理性质；晶体还具有均一性，即从单晶体中任何一个部位取出足够大的一块体积时，它们内部物质点的排列方式和各种性质都是完全一致的，这种均一性来源于原子分布的统计规律。

非晶体不具备上述周期性和对称性，但它有短程的局域结构，它们的性质在不同方向上没有差别，具有各向同性。非晶体没有恒定的熔点和熔解热，其内部原子、离子或分子的排列是无规则的，处于热力学的不稳定状态。近年来，人们又发现一种介于晶体（取向及平移有长程序）及玻璃态（取向及平移无长程序）之间的固体存在新状态，这种既没有平移周期性又能产生明锐衍射斑点花样的凝聚态固体，显然属于一类新的有序物质，称为准晶态。本章的主要研究对象是晶体。

1.1 晶体点阵^[1,2]

1.1.1 点阵概念

为了集中描述晶体内部原子排列的周期性，把晶体中按周期重复的那一部分原子团抽象成一个几何点，由这样的点在三维空间排列构成一个点阵，点阵结构中每一个阵点代表的具体的原子、分子或离子团称为结构基元，故晶体结构可表示为：

晶体结构 = 点阵 + 结构基元

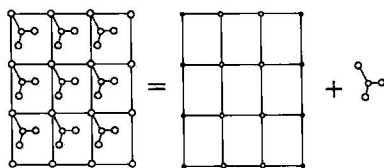


图 1.1 表示晶体结构和点阵的关系。所谓

图 1.1 晶体结构和点阵的关系

结构基元就是重复单元，如原子、原子团、分子等。如果把重复单元想象为一个几何点，并按结构周期排列，这就是点阵，

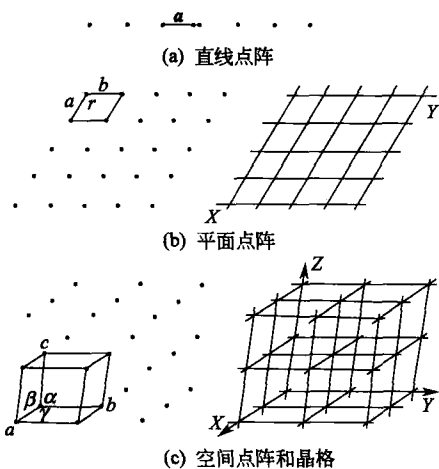


图 1.2 一维、二维和三维点阵的示意图

根据点阵的性质，把分布在同一直线上的点阵称为直线点阵或一维点阵，分布在同一平面中的点阵称为平面点阵或二维点阵，分布在三维空间的点阵称为空间点阵或三维点阵。图 1.2 给出了一维、二维和三维点阵的示意图。

在直线点阵中，若以连接两个点阵点的单位矢量 a 进行平移，必指向另一点阵点，而矢量的长度 $|a| = a$ 称为点阵参数。平面点阵可分解为一组平行的直线点阵，并选择两个不相平行的单位向量 a 和 b 划分为无数并置的平行四边形单位，点阵中的各点都位于平行四边形的顶点处，矢量 a 和 b 的长度

$|a| = a$ 、 $|b| = b$ 及其夹角 $\angle ab = \gamma$ ，称为平面点阵参数。空间点阵可分解为一组平行的平面点阵，并可选择三个不相平行的单位矢量 a 、 b 和 c 划分成并置的平行六面体，而点阵中各点都位于各平行六面体的顶点。矢量 a 、 b 和 c 的长度 a 、 b 、 c 及其相互间的夹角 $\angle ab = \gamma$ 、 $\angle ac = \beta$ 和 $\angle bc = \alpha$ ，称为点阵参数。晶体三个坐标轴方向 X 、 Y 、 Z 或称格子线方向，通常选择右手定则，它们分别与 a 、 b 和 c 平行。

必须指出的是，晶体的空间点阵只不过是晶体中原子、离子或分子所占据的位置在三维空间的重复平移而已，因此点阵这个词绝不应该用来代表由原子堆积成的真实晶体的结构。

1.1.2 晶胞、晶系

根据晶体内部结构的周期性，划分出许多大小和形状完全等同的平行六面体，在晶体点阵中，这些确定的平行六面体称为晶胞（或称单胞），用来代表晶体结构的基本重复单元。这种平行六面体可以由晶体点阵中不同结点连接而形成形状大小不同的各种晶胞，显然这种分割方法有无穷多种，但在实际确定晶胞时，应遵守布拉菲法则，即选择晶胞时应与宏观晶体具有相同的对称性，具有最多的相等晶轴长度 a 、 b 、 c ，晶轴之间的夹角 α 、 β 、 γ 呈直角数目最多，满足上述条件时所选择的平行六面体的体积最小，这样在三维点阵中选择三个基矢 a 、 b 和 c ，它们间的夹角 α 、 β 和 γ ，按它们的特性把晶体分为七大晶系，即立方、六方、四方、三方（又称菱形）、正交、单斜、三斜。立方晶系对称性最高，是高级晶系（有一个以上高次轴）；六方、四方、三方（又称菱形）属中级晶系（只有一个高次轴）；正交、单斜、三斜属低级晶系（没有高次轴），三斜晶系对称性最低。

1.1.3 点阵类型

单位晶胞中，若只在平行六面体顶角上有阵点，即一个晶胞只分配到一个阵点时，则称它为初基晶胞。若在平行六面体的中心或面的中心含有阵点，即一个晶胞含有两个以上的阵点时，称为非初基晶胞。初基晶胞构成的点阵称为简单点阵，记为 P。非初基晶胞构成的点阵根据顶角外的阵点是在体心、面心和底面心而分别称为体心、面心和底心点阵，记为 I、F、C。用数学方法可以证明只存在 7 种初基和 7 种非初基类型，称为布拉菲点阵，因是通过平移操作而得，故又称为平移群或点阵类型，示于图 1.3 中。表 1.1 列出的是晶系划分和点阵类型的对应关系。

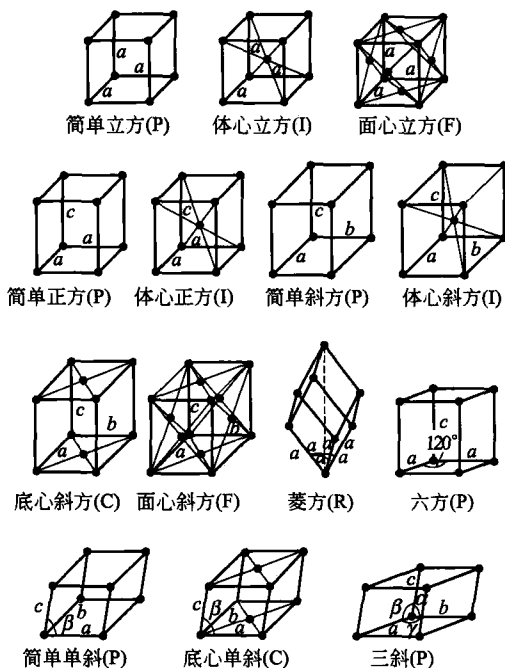


图 1.3 14 种布拉菲点阵或平移群

表 1.1 晶系划分和点阵类型的对应关系

晶系	晶胞参数	点阵类型	点阵符号
立方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单、体心、面心	P、I、F
六方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	简单	P
四方	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单 体心	P I
三方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	简单	P(R)

续表

晶系	晶胞参数	点阵类型	点阵符号
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单、体心、底心、面心	P, I C, F
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单 底心	P C
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单	P

1.2 晶体的宏观对称性和点群^[1,2]

晶体的宏观外形可同时存在多种点对称元素，如图 1.4 所示的岩盐晶体，同时具有一个对称中心、三个 4 次轴、四个 3 次轴、若干个 2 次轴和若干个镜面。晶体的对称元素相互结合，就构成了晶体的各种宏观对称性。

X
纳米材料的 X 射线分析
X

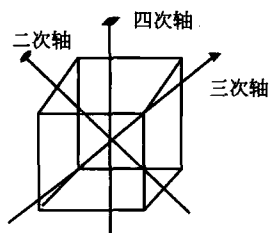


图 1.4 晶体可具有多种对称元素

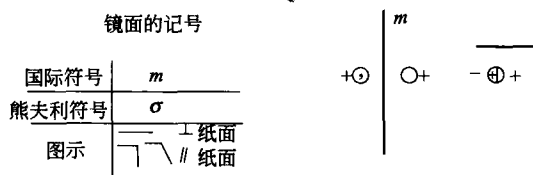


图 1.5 镜面记号和镜面反映 (“+”在纸面上方；“-”在纸面下方)

1.2.1 宏观对称元素和宏观对称操作

1.2.1.1 对称中心

对称中心的对称操作是反演，它的效果是使 (x, y, z) 变到 $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 处，有手性变化。操作矩阵 R 为：

$$R = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

1.2.1.2 镜面

镜面的对称操作是反映，涉及手性变化，如图 1.5 所示。图中 \odot 表示对称操作前后手性有变化。当纸面为镜面时，上下等效点重合在一起，按国际表的表示方法，此时可用 $-\oplus+$ 来表示这两个重叠的对称相关点。“+”表示镜面上方的点；“-”表示镜面下方的点。

镜面反映操作可表达为：

$$\{m[uvw]\}(x, y, z) = (x', y', z') \quad (1.2)$$

式中 $[u v w]$ 表示镜面法线方向。以 $m[0 0 1]$ 为例，它的操作矩阵为：

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$





当它作用到某个一般点 (x, y, z) 上时，其对称相关点坐标可如下求得：

$$\{m[001]\}(x, y, z) = \mathbf{R} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

这就是图 1.5 中上下等效点重合的情况（纸面为 m ， $[0 0 1]$ 和纸面垂直）。

1.2.1.3 旋转（真旋转）

一个 n 次旋转轴定义为绕此轴旋转 $\alpha (= 2\pi/n)$ 后晶体的外观复原， α 称为旋转角。

国际符号	2	3	4	6
熊夫利符号	C_2	C_3	C_4	C_6
图示				

和一般的宏观图形旋转对称不同的是，晶体中只存在 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 几种旋转轴，不存在 5 次及 6 次以上的旋转轴。这是晶体的三维周期性制约所致。

旋转轴除了轴次外还有轴线的方向。晶体学中用记号 $[u v w]$ 表示某一方向，在需要时常常同时标出轴次和轴的方向，如

国际符号： $n[u v w]$

熊夫利符号： $C_n[u v w]$

真旋转的效果，如用手来表示，只涉及单手，“手性”没有变化。

以 $2[0 0 1]$ 为例，它的操作矩阵为：

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

当它作用到某个一般点 (x, y, z) 上时，其等效点坐标可如下求得：

$$\{2[001]\}(x, y, z) = \mathbf{R} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

写成通式：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y\cos\theta - z\sin\theta \\ y\sin\theta + z\cos\theta \end{bmatrix} \quad (1.7)$$