

现代物理基础丛书

32

# 粉末衍射法测定晶体结构

上册：X射线衍射结构晶体学基础

(第二版)

梁敬魁 编著



科学出版社

现代物理基础丛书 32

# 粉末衍射法测定晶体结构

上册：X 射线衍射结构晶体学基础

(第二版)

梁敬魁 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础, X 射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一. 本书除了扼要介绍 X 射线衍射的晶体学基础、化合物结构的晶体化学基本概念、X 射线粉末衍射的实验方法, 以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外, 还比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构、固溶体类型与超结构的测定, 以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用. 重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事 X 射线晶体学和材料科学的科技工作者, 以及高等院校有关专业的师生参考.

### 图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(上册)/梁敬魁编著. —2 版 —北京: 科学出版社, 2011

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-030473-5

I. ① 粉… II. ① 梁… III. ① 粉末衍射法—晶体结构测定 IV. ① O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 037194 号

责任编辑: 钱 俊 刘延辉 / 责任校对: 刘小梅

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003 年 4 月 第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2011 年 3 月 第 二 版 印张: 43 1/2

2011 年 3 月 第 二 次 印 刷 字数: 832 000

印数: 3 001—5 500

定价: 98.00 元(上、下册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 第二版前言

本书结合著者多年来从事 X 射线粉末衍射工作的实践经验和积累编著而成。主要阐述 X 射线粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新物相的晶体结构的各种方法，特别是根据粉末衍射数据从头算方法，以及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构等。为广大从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生提供参考。

本书第一版于 2003 年 4 月由科学出版社出版，面世后受到有关科技工作者的欢迎，早已脱销。在中国科学院物理研究所饶光辉研究员、陈小龙研究员、中国物理学会 X 射线衍射专业委员会和相图专业委员会的大力支持以及科学出版社刘延辉博士的推动下，本书得以再版。再版书主要作了如下更改：

1. 改正了原书第一版中一些书写、印刷的疏漏和错误。
2. 对个别表述不清部分，作了文字的修改和补充。
3. 增添了部分国内近期利用 X 射线粉末数据、单晶结构分析方法从头算测定新物相晶体结构的研究结果，以及对非等效本征重叠的衍射强度合理分配方法的探讨。
4. 增加了化合式的索引，并充实了主题词的索引内容。

本书再版得到黄懋容同志协助仔细校对全书并提出宝贵意见，王刚同志提供国内近几年应用从头算方法测定新物相晶体结构有关结果，钱俊同志对本书再版进行了认真的编辑和审定。借此机会对本书再版付出辛勤劳动和大力支持的同志们表示衷心的感谢。

由于编著者学术水平所限，再版书虽经再次审校，可能还难免存在不足和错误，恳请广大读者批评指正。

梁敬魁  
2010 年 10 月

# 第一版序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果，是当前的重要研究领域之一。物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关。对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础。

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法。然而，许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量。同时新材料探索初期和通常使用的固体材料，也往往是多晶的形态。在这种情况下，特别是复合材料、纳米材料等，有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据。近代，由于粉末衍射实验设备条件的改善，大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世，平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，且附以物理分析方法的应用，使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能。

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士，随后作为前苏联科学院 H. B. Агеев 院士的研究生，从事固体材料基础研究工作，获苏联科学院技术科学副博士学位。回国后，他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手，开展 X 射线晶体学的研究工作。他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础。特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣。曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成，相关系和晶体结构的论文、综述等 300 余篇。著有《相图与相结构》（上、下册）和《高  $T_c$  氧化物超导体系相关系和晶体结构》。本书是在《相图与相结构》（下册）的基础上，结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累，以及国际上最新 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的，具有特色。

本书内容丰富，层次清晰，叙述深入浅出，理论联系实际，基本概念阐述清楚，实验方法介绍具体详细，引用文献充分，所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果。这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书。目前我国进口大量粉末衍射仪，但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作，用于开展晶体结构分析工作的却很少。本书的出版为有效地

开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的发  
展必将起到积极的促进作用。

本书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高  
年级大学生来说，他们无疑将会从本书中获得益处。

中国科学院院士

梁栋材

2002年春

## 第一版前言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度。材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础。材料的性能很大程度上取决于其微观结构，1895年伦琴发现X射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法。

根据X射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的三个主要分析领域：利用不同元素对X射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的X射线透视学；利用高能X射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征X射线，根据激发出X射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的X射线荧光光谱术；由于X射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用X射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的X射线衍射术。基于X射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用。它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用。

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础。广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是X射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作。同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构。因此，X射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息的重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用。

X射线粉末衍射提供了了解物质不完整性的衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度。粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息。粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由

于结构本征的同一面间距值的重叠外, 还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠. 这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用. 从 20 世纪 80 年代后期开始, 由于近代实验设备条件的改善, 大功率 X 射线源、高分辨 X 射线衍射仪的问世, 同步辐射源和中子衍射的应用, 大大提高了粉末衍射图谱的分辨率和衍射数据的完整性, 以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善, 近代物理方法, 例如红外和 Raman 光谱、Mössbauer 谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用, 使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能. 例如, 目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据, 用从头计算法测定单胞体积为  $2500\text{\AA}^3$ , 200 个原子参数的化合物的晶体结构.

本书是根据编著者在多年从事 X 射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》(下册) 一书有关内容的基础上, 结合新近国际上对 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展, 撰写而成的. 本书着重实用性和对基本概念的介绍, 力图做到理论联系实际, 比较系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础, 实验方法和实际应用. 全书分九章阐述: 第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念. 第三、四两章介绍 X 射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理. 以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化, 晶体点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法, 重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构. 随后介绍固溶体结构与超结构的测定, 以及里特沃尔德 (Rietveld) 法修正晶体结构和键价理论. 本书既可供从事 X 射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考, 也可作为高等院校有关专业师生, 特别是研究生的教学参考书和教学用书.

本书承蒙梁栋材院士撰写序言. 在编写过程中, 中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮忙, 陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论, 并提出了建议, 黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见, 科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定. 此外, 还要特别指出的是, 本书得以顺利出版, 与中国科学院出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的. 借此机会, 对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限, 且参考资料很多, 难以全面概括, 书中不足和错误之处在所难免, 恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2002 年 2 月



# 目 录

第二版前言

第一版序

第一版前言

第一章 X 射线衍射的晶体学基础 .....	(1)
§ 1.1 晶体的基本特征 .....	(1)
§ 1.2 晶体的宏观对称元素 .....	(2)
1.2.1 对称中心 .....	(2)
1.2.2 对称面 (反映面) .....	(2)
1.2.3 旋转对称轴 (对称轴) .....	(3)
1.2.4 五次和高于六次的旋转对称轴不可能存在 .....	(5)
1.2.5 旋转反演对称轴 .....	(6)
1.2.6 旋转反映轴 .....	(8)
1.2.7 宏观对称元素的图示 .....	(9)
§ 1.3 宏观对称元素的组合定理 .....	(9)
§ 1.4 32 个晶体类型、点群和晶系 .....	(12)
1.4.1 32 个晶体类型的推导 .....	(12)
1.4.2 点群 .....	(17)
1.4.3 七种晶系 .....	(21)
§ 1.5 点阵、晶面、晶向和晶带 .....	(21)
1.5.1 空间点阵 .....	(21)
1.5.2 阵点平面指数 .....	(22)
1.5.3 空间点阵的阵点直线方向指数 .....	(24)
1.5.4 晶带与晶带轴 .....	(25)
1.5.5 晶棱与晶棱指数 .....	(25)
1.5.6 晶面指数与晶棱指数的相互关系 .....	(26)
1.5.7 同一晶带各个晶面的指数 .....	(27)
§ 1.6 倒易点阵 .....	(27)
1.6.1 倒易点阵概念 .....	(27)
1.6.2 晶体正空间和倒易空间晶胞基本参数的关系 .....	(28)
1.6.3 晶向与晶向、晶面与晶面、晶向与晶面间夹角的计算 .....	(30)

§ 1.7	14 种布拉维 (Bravais) 点阵 .....	(36)
§ 1.8	微观空间对称元素的组合 .....	(40)
1.8.1	晶体的微观对称元素 .....	(40)
1.8.2	微观空间对称元素与周期平移的组合 .....	(43)
1.8.3	微观空间对称元素之间的组合 .....	(52)
1.8.4	微观对称元素与非初基平移的组合 .....	(59)
§ 1.9	空间群 .....	(59)
1.9.1	坐标系原点的选择 .....	(59)
1.9.2	230 个空间群 .....	(60)
1.9.3	120 个 X 射线衍射群 .....	(60)
1.9.4	国际表中空间群应用的简要说明 .....	(62)
§ 1.10	X 射线衍射方程 .....	(76)
1.10.1	布拉格 (Bragg) 衍射方程式 .....	(76)
1.10.2	晶面间距与晶体点阵常数的关系 .....	(78)
1.10.3	晶面间距与晶体倒易点阵晶胞参数的关系 .....	(79)
	参考文献 .....	(80)
<b>第二章</b>	<b>化合物结构的晶体化学基础 .....</b>	<b>(82)</b>
§ 2.1	化合物分类和晶体结构类型概述 .....	(82)
2.1.1	二元和多元复杂化合物的组分分类 .....	(82)
2.1.2	晶体结构类型的分类 .....	(84)
2.1.3	晶体所属空间群分布的统计 .....	(86)
§ 2.2	密堆积理论和元素的晶体结构 .....	(87)
2.2.1	圆球密堆积在晶体结构中的意义 .....	(87)
2.2.2	等径圆球六角和立方密堆积 .....	(88)
2.2.3	圆球密堆积排列的空隙类型 .....	(89)
2.2.4	多层密堆积的表示方法 .....	(90)
2.2.5	圆球密堆积排列的点群和空间群 .....	(92)
2.2.6	元素的晶体结构 .....	(94)
§ 2.3	元素的原子半径、离子半径和共价半径 .....	(100)
2.3.1	元素的原子半径 .....	(100)
2.3.2	元素的离子半径 .....	(101)
2.3.3	元素的共价半径 .....	(119)
§ 2.4	原子的电负性、电离能和电子亲合能 .....	(121)
2.4.1	原子的电负性 .....	(121)
2.4.2	原子的电离能 .....	(124)

2.4.3 原子的电子亲合能	(126)
§ 2.5 配位数与配位多面体	(127)
2.5.1 配位多面体类型	(128)
2.5.2 离子半径与配位多面体	(129)
2.5.3 配位多面体的连接方式	(130)
§ 2.6 离子晶体结构的鲍林经验规则	(131)
§ 2.7 影响晶体结构的因素	(133)
2.7.1 化学键类型	(133)
2.7.2 结构稳定性的几何因素	(135)
2.7.3 结构稳定性的热力学因素	(150)
2.7.4 结构稳定的电子浓度因素	(156)
2.7.5 极化对晶体结构的影响	(159)
§ 2.8 晶体结构表示法	(160)
2.8.1 带原子参数与无参数的结构	(160)
2.8.2 结构中原子间距与键角的计算	(162)
§ 2.9 同构型和多型性	(163)
2.9.1 同构型 (isostructure) 和类质同形 (isomorphism)	(163)
2.9.2 多型性 (polymorphism) 和固态结构相变	(164)
2.9.3 多型性相变的热力学分类	(165)
2.9.4 多型性相变的结构分类	(169)
2.9.5 相变的压力和温度因素	(175)
§ 2.10 非化学计量化合物	(176)
2.10.1 非化学计量化合物形成原因	(176)
2.10.2 非化学计量化合物的类型	(178)
参考文献	(183)
<b>第三章 X 射线粉末衍射实验技术</b>	<b>(186)</b>
§ 3.1 X 射线源	(186)
3.1.1 X 射线发生器	(186)
3.1.2 同步辐射 X 射线源	(192)
§ 3.2 辐射波长与滤波片的选择	(194)
3.2.1 辐射波长的选择	(194)
3.2.2 滤波片的选择	(195)
3.2.3 试样和滤波片荧光辐射的消除	(197)
§ 3.3 粉末衍射照相机	(197)
3.3.1 德拜-谢乐 (Debye-Scherrer) 照相法	(199)

3.3.2	西曼-玻林 (Seemann-Bohlin) 聚焦照相机	(202)
3.3.3	背散射平板照相机	(204)
§ 3.4	粉末衍射仪	(205)
3.4.1	布拉格-布伦塔诺 (Bragg-Brentano) 衍射仪	(207)
3.4.2	德拜-谢乐型衍射仪	(210)
3.4.3	西曼-玻林型衍射仪	(212)
§ 3.5	X 射线探测器	(213)
3.5.1	气体电离计数器	(213)
3.5.2	闪烁计数器	(218)
3.5.3	半导体探测器	(220)
3.5.4	探测器的选择	(223)
§ 3.6	晶体聚焦单色器和衍射装置	(226)
3.6.1	严格单色 X 射线的获得	(226)
3.6.2	弯晶聚焦单色器类型	(227)
3.6.3	单色聚焦照相机	(231)
3.6.4	入射线单色化聚焦衍射仪	(235)
§ 3.7	高低温 X 射线粉末衍射装置	(236)
3.7.1	高温 X 射线粉末衍射装置	(236)
3.7.2	低温 X 射线粉末衍射装置	(238)
3.7.3	高低温单色聚焦照相机	(239)
§ 3.8	高压 X 射线粉末衍射装置	(241)
3.8.1	高压照相机	(241)
3.8.2	高压室试样压力的标定	(245)
§ 3.9	中子衍射	(252)
3.9.1	固定波长的中子粉末衍射	(253)
3.9.2	固定散射角连续波长的中子衍射	(253)
	参考文献	(254)
<b>第四章</b>	<b>粉末衍射法的峰形、位置和强度</b>	<b>(258)</b>
§ 4.1	衍射线峰形	(258)
4.1.1	衍射线宽的来由	(258)
4.1.2	衍射线的峰形函数	(258)
4.1.3	衍射线的不对称函数	(262)
4.1.4	衍射线的峰宽函数	(263)
§ 4.2	衍射位置表示法	(264)
4.2.1	衍射线峰值位置 $\theta_m$	(264)

---

4.2.2	衍射线重心位置 $\theta_c$ .....	(264)
4.2.3	衍射线的积分强度中心位置 $\theta_i$ .....	(265)
§ 4.3	X 射线衍射强度 .....	(266)
4.3.1	洛伦兹偏振因数 .....	(267)
4.3.2	多重性因数 .....	(268)
4.3.3	原子散射因数 .....	(270)
4.3.4	结构因数 .....	(271)
4.3.5	温度因数 $e^{-2M}$ .....	(273)
4.3.6	吸收因数 .....	(275)
4.3.7	初级消光和次级消光 .....	(286)
4.3.8	择优取向的校正 .....	(287)
4.3.9	衍射背底的校正 .....	(288)
§ 4.4	中子衍射强度 .....	(289)
4.4.1	热中子固定波长的衍射强度 .....	(289)
4.4.2	连续波长脉冲中子衍射强度 .....	(290)
§ 4.5	衍射强度的实验测定 .....	(292)
4.5.1	测定衍射强度对试样的要求 .....	(292)
4.5.2	探测器响应的非线性 .....	(294)
4.5.3	计数器测量的统计精度 .....	(295)
4.5.4	记录衍射强度方式 .....	(297)
4.5.5	照相法衍射强度的测定 .....	(300)
参考文献	.....	(303)

# 第一章 X 射线衍射的晶体学基础

有关晶体学的基本理论,已有许多专著论述,例如参考文献[1]~[19].本章仅就有关 X 射线衍射方面的晶体学知识,作重点介绍.

## § 1.1 晶体的基本特征

任何物质均由原子、离子或分子所组成.晶体有别于非晶物质,它的内部所含原子、离子或分子具有严格的三维有规则的周期性排列.在不同物质的晶体内,原子、离子或分子的排列方式是各不相同和丰富多样的,因此呈现出各种不同的性质.但千差万别的不同晶体都有一个共同基本点,这就是它们内部都具有在三维空间排列上的周期性,即一定数量和一定种类的原子、离子、分子或分子集团在空间排列上每隔一定距离重复出现,呈现三维空间的周期性.这是晶体与其他非晶形态物质的最主要区别,也是晶体具有各种不同特性的根本原因.

晶体除了内部物质点作周期性的排列外,还具有其他一些基本性质.例如:

1. 对称性 晶体的宏观外形或内部微观结构都具有自身特有的对称性.晶体对称性是由其周期性所决定的.

2. 均一性 由于在晶体结构中任一物质点在三维空间都是周期性重复,因而在晶体的不同部位取足够大的一块体积时,它们内部物质点的性质和排列方式都是相同的,其性质也是相同的.

3. 各向异性 在晶体结构中,各物质点在不同的方向的排列方式是不同的,因而在不同的方向上,其性质不相同.例如石墨在平行于  $z$  轴和垂直于  $z$  轴的物理和力学性能存在很大的差别.

4. 封闭性 晶体的封闭性指晶体具有自发地形成封闭的几何多面体外形.并以此范围封闭着晶体本身.氯化钠在理想的生长环境,它可以结晶成一个完整无色透明的立方体,这种立方体由六个正方平面互相连接组成的有限封闭空间.晶体表面的每一个平面称为晶面,两个晶面之间所连接的直线称为晶棱,由多个晶面组成的有限封闭体称为晶体多面体.

5. 自由能最小 根据热力学原理,任何物质,包括晶体在内,在平衡条件下,稳定存在的是自由能最小的物相.对于化学组分相同的物质,在不同的外界热力学条件(温度、压力等)下,可能出现具有不同结构的物相.然而,其稳定存在的物相都相应于该热力学条件下自由能最小的物相.

## § 1.2 晶体的宏观对称元素

由于晶体内部原子、离子或分子排列方式不同,晶体的外形也各不相同,并具有对称性,即经过适当的操作后,图形可以完全复原.这种使图形保持不变的操作称为对称操作.在对称操作中始终保持不变的点、平面或轴线被称为对称元素.对众多晶体的研究已经证明,宏观晶体的对称元素是非常简单,且数目不多,总共有对称中心、对称面、旋转对称轴以及它们组合的旋转反演对称轴和旋转反映对称轴.

### 1.2.1 对称中心

国际符号为  $\bar{1}$ , 习惯记号为  $C$ .

对称中心是通过它的反演对称操作使图像复原的一种对称元素.图 1.1 是平行六面体,其中心点  $C$  即为这一图形的对称中心.每个晶面都以反演对称操作与另一个平行晶面匹配成对.例如图 1.1 中  $ABDE$  上的任一点与  $C$  连接并延长相同距离,其结果可以在相反的方向得到  $A'B'D'E'$ ,使图像复原, $C$  即为对称中心.

设对称中心在任意坐标系的坐标原点上  $\bar{1}(000)$ ,任一点坐标为  $(x, y, z)$ ,经对称中心操作后,则其等效点为

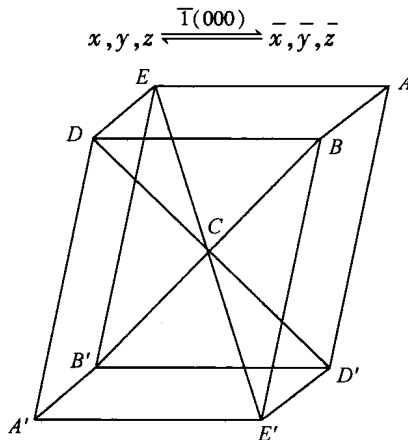


图 1.1 具有对称中心的六面体

### 1.2.2 对称面(反映面)

国际符号为  $m$ , 习惯记号为  $P$ .

对称面的对称操作是反映对称操作,对称面的一侧与另一侧成反映位置或镜

面像位置. 对称图形中的任一点作为初始点向对称面作垂直线,并向对称面的另一方延伸等距离的点,此点与初始点的性质完全相同.

在直角坐标系中,有

(1) 与  $x$  轴垂直的对称面  $m(0,y,z)$ ,其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(0yz)} \bar{x},y,z$$

(2) 与  $y$  轴垂直的对称面  $m(x,0,z)$ ,其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(x0z)} x,\bar{y},z$$

(3) 与  $z$  轴垂直的对称面  $m(x,y,0)$ ,其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(xy0)} x,y,\bar{z}$$

对于一个晶体最多可能具有九个对称面,即立方体的三个平行于立方体表面的对称面[见图 1.2(a)],以及六个通过立方体对立棱的对称面[见图 1.2(b),(c)和(d)]. 对称面总是平行于可能的晶面,而它们的法线总是平行于两个晶面的交线.

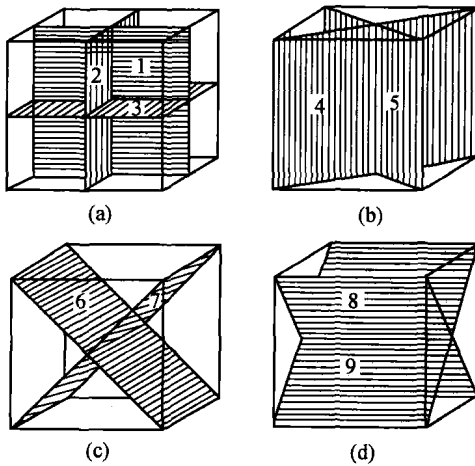


图 1.2 立方体的九个对称面

### 1.2.3 旋转对称轴(对称轴)

旋转对称轴的对称操作是绕轴旋转的对称操作. 当假想晶体中以一条直线为轴而旋转晶体时,使晶体能够恢复原始的状态,这条假想直线或方向就是旋转对称轴. 旋转一周即  $360^\circ$ ,晶体能够出现恢复原始相同状态的次数  $n$ ,称该旋转轴为  $n$  次旋转对称轴.  $n = \frac{360}{\alpha}$ ,  $\alpha$  为恢复与原始相同状态所旋转的角度.

(1) 一次旋转对称轴( $n=1, \alpha=360^\circ$ ). 国际符号为 1,习惯记号为  $L_1$ .



一次旋转对称轴的操作就是自身对称操作,实际上什么操作也没有进行,这是晶体中实际存在的一种最低对称性的对称元素,它没有对称等效。

(2) 二次旋转对称轴( $n=2, \alpha=180^\circ$ )。国际符号为 2, 习惯记号为  $L_2$ 。

二次旋转对称轴与坐标系中的  $z$  轴重合, 且与  $x$  轴和  $y$  轴垂直, 其坐标为  $2(00z)$ 。一般等效点为

$$x, y, z \xrightarrow{2(00z)} \bar{x}, \bar{y}, z$$

二次旋转对称轴与坐标系中的  $y$  轴重合, 且与  $x$  轴和  $z$  轴垂直, 其坐标为  $2(0y0)$ 。一般等效点为

$$x, y, z \xrightarrow{2(0y0)} \bar{x}, y, \bar{z}$$

二次旋转对称轴与坐标系中的  $x$  轴重合, 且与  $y$  轴和  $z$  轴垂直, 其坐标为  $2(x00)$ 。一般等效点为

$$x, y, z \xrightarrow{2(x00)} x, \bar{y}, \bar{z}$$

(3) 三次旋转对称轴( $n=3, \alpha=120^\circ$ )。国际符号为 3, 习惯记号为  $L_3$ 。

在几何晶体学中, 符合三次旋转轴特性的坐标系有如下两类:

(i)  $H$  取向坐标系:  $z$  轴与  $x$  轴和  $y$  轴垂直, 而  $x$  轴与  $y$  轴的单位轴长相等, 且相交为  $120^\circ$ , 三次旋转轴与  $z$  轴重合, 其坐标为  $3(00z)$ , 一般位置的等效点系为  $(x, y, z); (\bar{y}, x - y, z); (\bar{x} + y, \bar{x}, z)$ 。

(ii)  $R$  取向坐标系:  $x$  轴、 $y$  轴、 $z$  轴的单位轴长和它们之间的夹角均相等的等轴坐标系。三次旋转轴通过原点与 3 个坐标轴的夹角相等, 其坐标为  $3(xxx)$ , 一般位置的等效点系:  $(x, y, z); (y, z, x); (z, x, y)$ 。

(4) 四次旋转对称轴( $n=4, \alpha=90^\circ$ )。国际符号为 4, 习惯记号为  $L_4$ 。

在几何晶体学中, 符合四次旋转轴特性的坐标系必须是直角坐标系, 四次旋转轴与  $z$  轴重合,  $x$  轴与  $y$  轴的单位长度相等, 其坐标为  $4(00z)$ 。一般位置的等效点系:  $(x, y, z); (\bar{y}, x, z); (\bar{x}, \bar{y}, z); (y, \bar{x}, z)$ , 四次旋转轴包含有二次旋转轴的对称性。

(5) 六次旋转对称轴( $n=6, \alpha=60^\circ$ )。国际符号为 6, 习惯记号为  $L_6$ 。

在几何晶体学中, 符合六次旋转轴特征的坐标系必须是三次旋转轴的  $H$  取向坐标系。六次旋转轴与  $z$  轴重合, 其坐标为  $6(00z)$ 。一般位置的等效点系:  $(x, y, z); (\bar{x}, \bar{y}, z); (x - y, x, z); (\bar{x} + y, \bar{x}, z); (\bar{y}, x - y, z); (y, \bar{x} + y, z)$ , 六次旋转轴同时包含有二次旋转轴和三次旋转轴的对称性。

一条对称轴总是垂直于某一可能的晶面, 同时又总是平行于两个相邻晶面相交所形成的晶棱。一个立方体具有可能的四种旋转对称轴(除自身对称操作外)中的三种, 如图 1.3 所示。一个立方体具有六条二次轴[见图 1.3(a)], 四条三次轴[见图 1.3(b)]和三条四次轴[见图 1.3(c)]。