

Wyckoff位置的介绍和利用X射线衍射法推导晶体结构的方法

张天乙

凝聚态物理专业

2021年12月11日

1. Wyckoff位置

- 引入Wyckoff位置的原因
- Wyckoff位置的标识

2. 利用X射线衍射法推导晶体结构

- 推导空间群的方法：劳厄法，粉末衍射法
- 推导晶胞参数的方法：粉末衍射法
- 推导原子位置的方法：模型法，Patterson函数法，电子密度函数法，同晶置换法，反常散射法，直接法

1. Wyckoff位置

- 引入Wyckoff位置的原因
- Wyckoff位置的标识

2. 利用X射线衍射法推导晶体结构

- 推导空间群的方法：劳厄法，粉末衍射法
- 推导晶胞参数的方法：粉末衍射法
- 推导原子位置的方法：模型法，Patterson函数法，电子密度函数法，同晶置换法，反常散射法，直接法

引入Wyckoff位置的原因

Wyckoff位置：用来用来描写晶胞中等价原子对称性。

研究Wyckoff位置的原因：方便对晶胞内原子定位。

Wyckoff位置的标识:

不同Wyckoff位置依照等价原子数从少到多排列。
对于每个Wyckoff位置，从左到右，依次包含如下信息*：

- ① 多重数 (Multiplicity)
- ② Wyckoff字母 (Wyckoff letter)
- ③ 点 (席) 对称性 (Site symmetry)
- ④ 位置坐标 (Coordinates)
- ⑤ 反射条件 (Reflection conditions)

Wyckoff位置的标识——多重数, Wyckoff字母

① 多重数 (Multiplicity)

定义：每个晶胞中的等价点数。

记号：数字M。

② Wyckoff字母 (Wyckoff letter)

定义：用来编码不同的Wyckoff位置的字母。

记号：等价点最少的位置命名为a，随位置增加依次命名为b, c, d。

③ 点（席）对称性(Site symmetry)

定义：某一点的局域对称性，显示在一个点的对称元素是如何与晶胞的对称元素相关的。

记号：用不同等价方向对称元素的排列表示点对称性，如果等价方向不包含除1次旋转轴之外的对称元素，则用“•”来表示。

Wyckoff位置的标识——一点（席）对称性

对称元素方向排列方式如下表所示(旋转轴/反演轴平行于上述方向, 晶面垂直于上述方向)

晶系	第一位	第二位	第三位
三斜	任意	无	无
单斜	$[010]$	无	无
正交	$[100]$	$[010]$	$[001]$
四方	$[001]$	$[100]$	$[110]$
三方	$[001]$	$[100]$	$[120]$
六方	$[001]$	$[100]$	$[120]$
立方	$[001]$	$[111]$	$[110]$

④ 位置坐标 (Coordinates)

定义：等价原子的坐标。

记号：所有的等价原子的位置坐标。

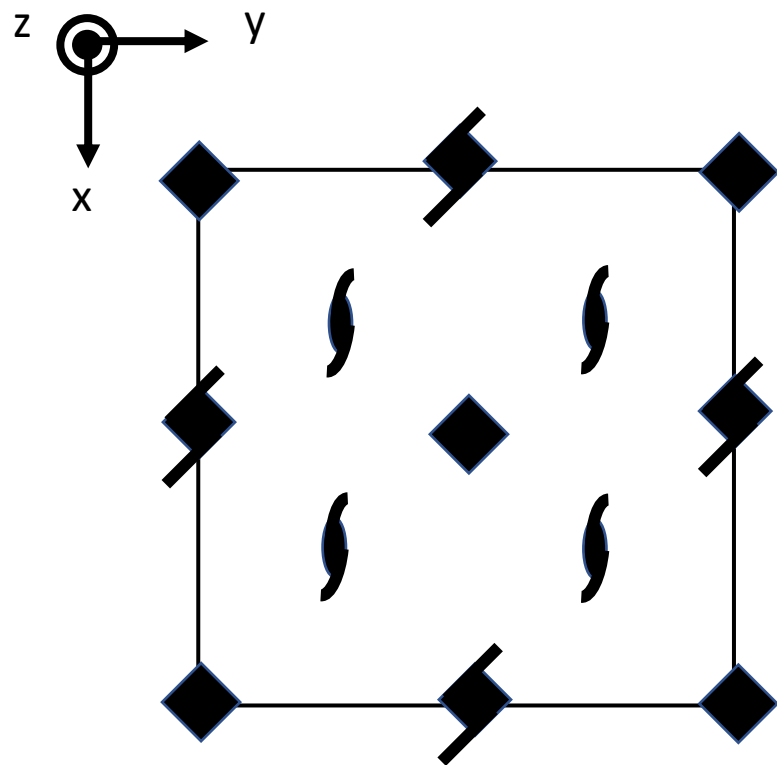
⑤ 反射条件 (Reflection conditions)

定义：对于存在系统消光现象的反射，列出不发生消光时对应的晶面指数 h, k, l 满足的关系。

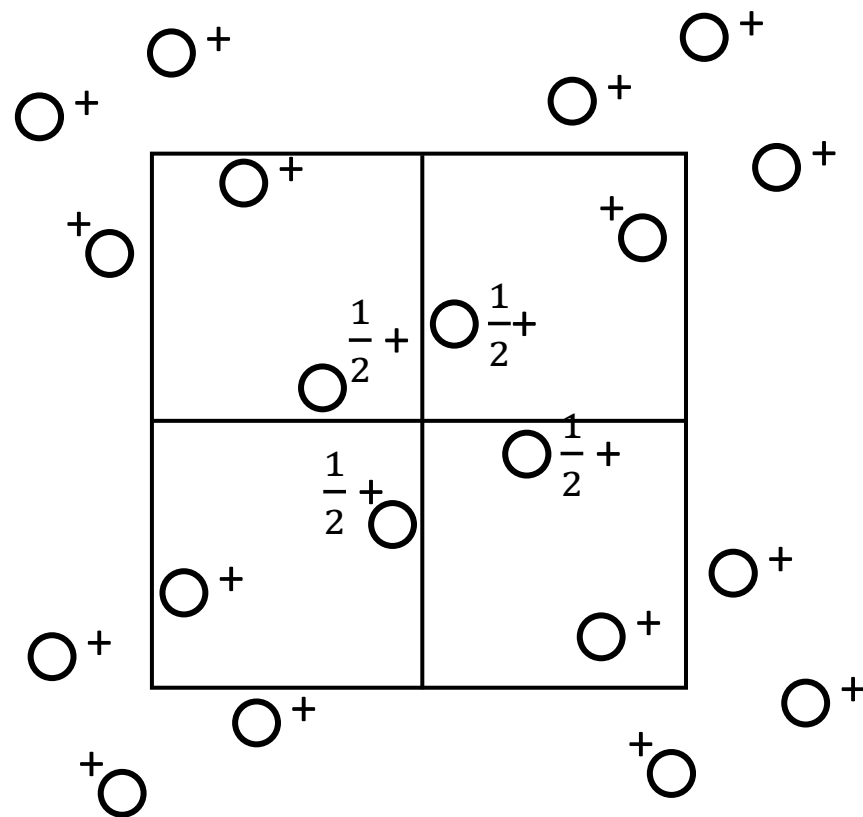
记号：晶面指数和 h, k, l 满足的关系。原子不发生简并时对应的反射条件称为一般条件，由于原子占据对称元素位置产生的新的反射条件称为特殊条件。

Wyckoff位置的标识——I4的Wyckoff位置

例1. 空间群I4的Wyckoff位置

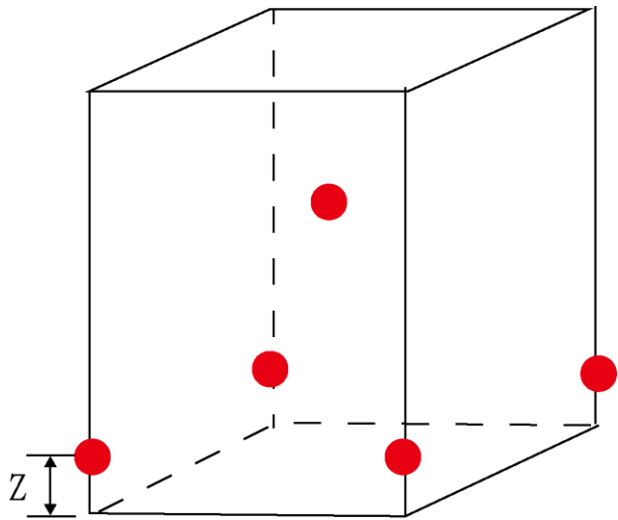


对称元素分布



等价原子分布
(无简并)

Wyckoff位置的标识——I4的Wyckoff位置

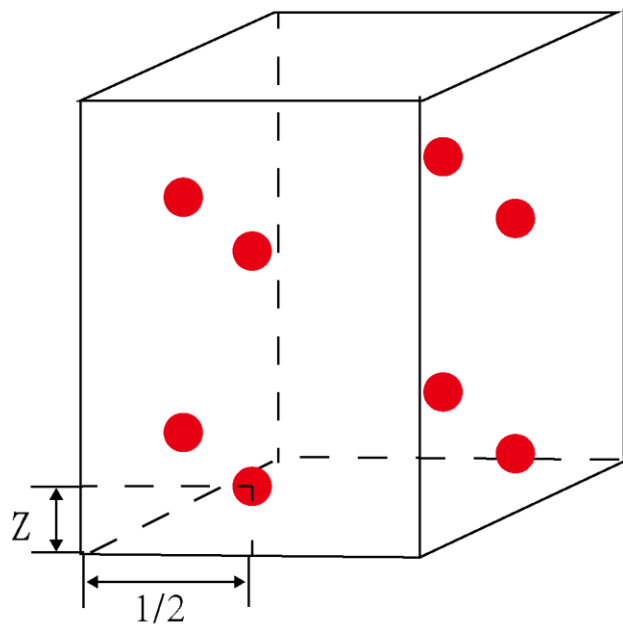


结构因子:

$$F_{hkl} = \exp(i \cdot 2\pi z) \cdot [1 + \exp(i\pi(h + k + l))]$$

多重数	Wyckoff字母	点(席)对称性	位置坐标	反射条件
2	a	4 • •	$0, 0, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	hkl: $h+k+l=2n$ hk0: $h+k=2n$ 0kl: $k+l=2n$ hh1: $l=2n$ 001 : $l=2n$ h00 : $h=2n$

Wyckoff位置的标识——I4的Wyckoff位置

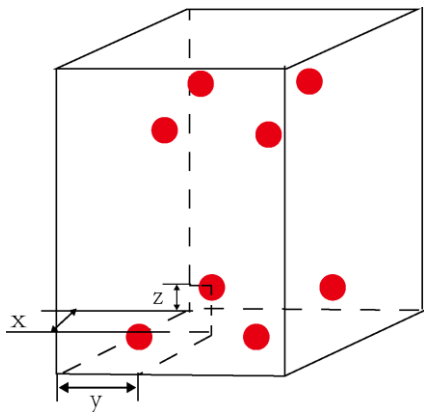


结构因子:

$$F_{hkl} = \exp(i \cdot 2\pi z) \cdot [\exp(i\pi h) + \exp(i\pi k)] \cdot [1 + \exp(i\pi(h + k + l))]$$

多重数	Wyckoff字母	点(席)对称性	位置坐标	反射条件
4	b	2 • •	$0, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, 0, z$ $0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2}$	$hkl: h+k+l=2n$ $hk0: h+k=2n$ $0kl: k+l=2n$ $hh1: l=2n$ $001: l=2n$ $h00: h=2n$ $hkl: l=2n$

Wyckoff位置的标识——I4的Wyckoff位置



结构因子:

$$F_{hkl} = 2 \exp(i \cdot 2\pi z) \cdot [\cos(2\pi(hx + ky)) + \cos(2\pi(hy - kx))] \cdot [1 + \exp(i\pi(h + k + l))]$$

多重数	Wyckoff字母	点(席) 对称性	位置坐标	反射条件
8	c	1	x, y, z \bar{x}, \bar{y}, z \bar{y}, x, z y, \bar{x}, z $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$hkl: h+k+l=2n$ $hk0: h+k=2n$ $0kl: k+l=2n$ $hh1: l=2n$ $001: l=2n$ $h00: h=2n$

Wyckoff位置的标识——I4的Wyckoff位置

I4空间群Wyckoff位置:

多重数	Wyckoff字母	点(席)对称性	位置坐标	反射条件
8	c	1	x, y, z \bar{y}, x, z $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $\bar{y}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ \bar{x}, \bar{y}, z y, \bar{x}, z $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $y+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	一般条件 hkl: $h+k+l=2n$ hk0: $h+k=2n$ 0kl: $k+l=2n$ hh1: $l=2n$ 00l : $l=2n$ h00 : $h=2n$
4	b	2 • •	$0, \frac{1}{2}, z$ $0, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, z$ $\frac{1}{2}, 0, z+\frac{1}{2}$	特殊条件 hkl: $l=2n$
2	a	4 • •	$0, 0, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z$	无特殊条件

寻找空间群Wyckoff位置的方法总结：

1. 标出空间群的对称元素和等价点的分布。
2. 寻找能使等价原子发生简并的对称元素。
3. 按照简并性从高到低的顺序将原子依次放在对称元素上得到空间群对应的Wyckoff位置。
4. 依次写出各Wyckoff位置对应的多重数，Wyckoff字母，点（席）对称性，位置坐标和反射条件。

1. Wyckoff位置

- 引入Wyckoff位置的原因
- Wyckoff位置的标识

2. 利用X射线衍射法推导晶体结构

- 推导空间群的方法：劳厄法，粉末衍射法
- 推导晶胞参数的方法：粉末衍射法
- 推导原子位置的方法：模型法，Patterson函数法，电子密度函数法，同晶置换法，反常散射法，直接法

X射线衍射

- 为什么使用X射线？

X射线波长处于 $0.01\text{nm} \sim 10\text{nm}$ ，与晶胞参数处于同一尺度，可以观察到衍射效应，通过衍射斑的分布可以推断出晶胞的结构。

- 学习X射线衍射法的目标：

使用X射线衍射法测量晶体的信息：

- ① 空间群
- ② 晶胞参数
- ③ 原子位置

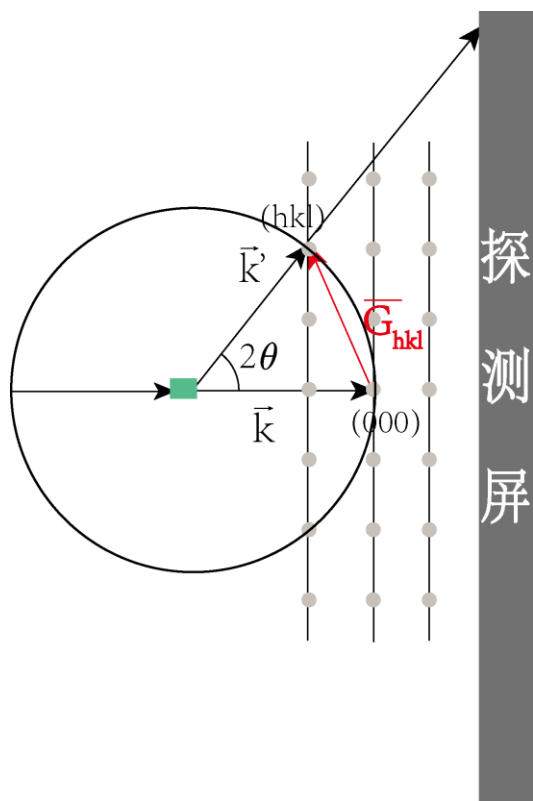
① 使用X射线衍射法测量晶体的空间群的方法：

劳厄法：用连续波长的X射线照射单晶，观察透射斑或背射斑，在特定方向会产生对称分布，因此可以用来判断晶体所属空间群，也可以用于单晶的定向。

X射线衍射——劳厄法

衍射发生的条件： $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl}$

式中 \vec{k}, \vec{k}' 分别是入射和出射的波矢， $\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ， $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ 为晶格倒格矢



晶体定向原理：当X射线沿着晶体n次旋转轴或螺旋轴入射时，在探测屏上的衍射斑也具有n次旋转对称性。

劳厄条件衍射原理图

X射线衍射——劳厄法

例2. 证明当入射X射线沿着晶体的4次旋转轴时，衍射斑的分布也存在4次旋转轴

解：当晶体c轴是4次旋转轴时，下面4个点的位置等价

$$(x, y, z), (-y, x, z), (-x, -y, z), (y, -x, z)$$

计算结构因子：

$$F_{hkl} = f_0 \left[\sum_j \exp[i \cdot 2\pi(hx + ky + lz)] + \exp[i \cdot 2\pi(kx - hy + lz)] + \exp[i \cdot 2\pi(-hx - ky + lz)] + \exp[i \cdot 2\pi(-kx + hy + lz)] \right]$$

X射线衍射——劳厄法

$$\begin{aligned} F_{\bar{k}\bar{h}l} &= f_0 \left[\sum_j \exp[i \cdot 2\pi(hx + ky + lz)] + \exp[i \cdot 2\pi(kx - hy + lz)] + \right. \\ &\quad \left. \exp[i \cdot 2\pi(-hx - ky + lz)] + \exp[i \cdot 2\pi(-kx + hy + lz)] \right] \\ &= F_{hkl} \end{aligned}$$

同理可得 $F_{\bar{h}\bar{k}l} = F_{k\bar{h}l} = F_{hkl}$

所以若晶面(hk1)发生衍射，则另外三个晶面($\bar{k}h1$), ($\bar{h}\bar{k}1$)和($k\bar{h}1$)也会发生衍射（结构因子相同）。

X射线衍射——劳厄法

旋转单晶，如果在某一方位衍射斑呈现4次旋转对称性，则单晶为四方晶系，且此时入射X射线的方向就是晶胞c轴方向。

所以我们通过研究衍射斑的对称性(劳厄群)可以得到晶体含有的对称元素，从而反推出晶体的点群。

劳厄群

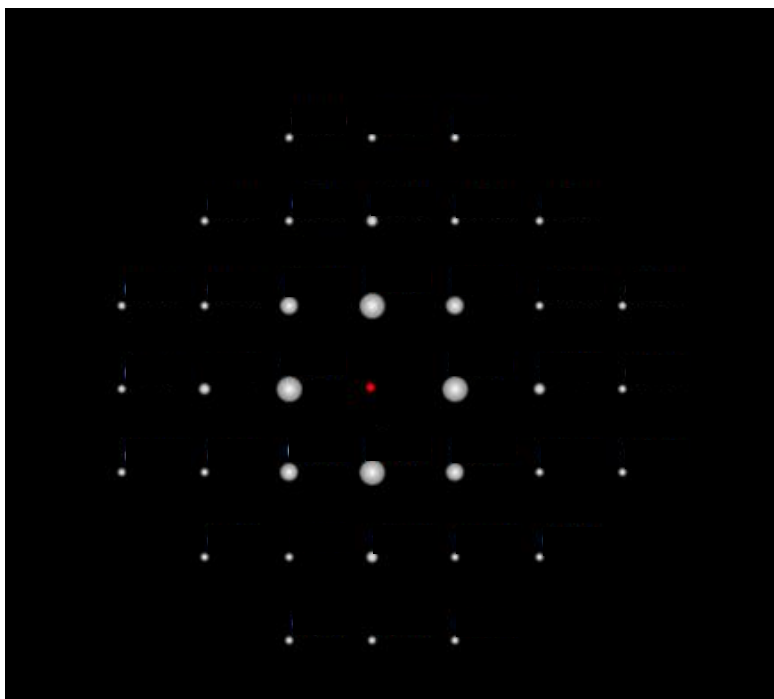
$\bar{1}$
 $\frac{2}{m}$
 mmm
 $\bar{3}$
 $\bar{3}m$
 $\frac{4}{m}$
 $\frac{4}{m}mm$
 $\frac{6}{m}$
 $\frac{6}{m}mm$
 $m\bar{3}$
 $m\bar{3}m$

点群

$1, \bar{1}$
 $2, m, \frac{2}{m}$
 $222, mm2, mmm$
 $3, \bar{3}$
 $32, 3m, \bar{3}m$
 $4, \bar{4}, \frac{4}{m}$
 $422, 4mm, \bar{4}2m, \frac{4}{m}mm$
 $6, \bar{6}, \frac{6}{m}$
 $622, 6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m}mm$
 $23, m\bar{3}$
 $43, \bar{4}3m, m\bar{3}m$

X射线衍射——劳厄法

对于实际的一张电子衍射图，我们可以通过测量衍射斑点对应的晶面间距和衍射点之间的相对几何位置关系，根据衍射条件 $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ 确定各衍射点的衍射指数。这一过程一般称为衍射谱的标定。



立方晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$

四方晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$

正交晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$

六角晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$

三斜晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} + \frac{2hk \cos\beta}{ac \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} \right)$

单斜晶系: $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2/a^2 + k^2 \sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos\beta/(ac)}{\sin^2\beta}$

X射线衍射——劳厄法

当晶体中存在底心，面心，体心，螺旋轴，滑移面的时候，衍射图样中的许多衍射点会有规律地，系统地不出现，这种现象称为系统消光。通过对衍射图像上衍射点强度的对称规律分析，可以判断出晶体属于那种点阵类型。

X射线衍射——劳厄法

有心格子消光规律

Unit-cell-type	Limiting conditions	Associated translations
P	None	None
A	$hkl: k+l=2n$	$b/2+c/2$
B	$hkl: l+h=2n$	$c/2+a/2$
C	$hkl: h+k=2n$	$a/2+b/2$
I	$hkl: h+k+l=2n$	$a/2+b/2+c/2$
F	$hkl: h+k=2n$	$a/2+b/2$
	$hkl: k+l=2n$	$b/2+c/2$
	$hkl: (h+l=2n)^a$	$c/2+a/2$
R^b_{hex}	$hkl: -h+k+l=3n_{\text{obv}}$	$a/3+2b/3+2c/3$
		$2a/3+b/3+c/3$
	or	
	$hkl: h-k+l=3n_{\text{rev}}$	$a/3+2b/3+c/3$
		$2a/3+b/3+2c/3$

螺旋轴的消光规律

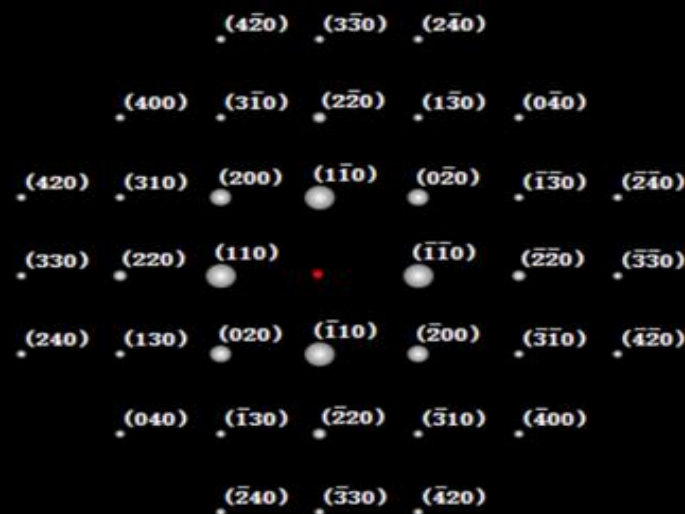
Screw axis	Orientation	Limiting condition	Translational component
2_1	$\parallel x$	$h00:h=2n$	$a/2$
2_1	$\parallel y$	$0k0:k=2n$	$b/2$
2_1	$\parallel z$	$00l:l=2n$	$c/2$
3_1 or 3_2	$\parallel z$	$000l:l=3n$	$c/3$ or $2c/3$
4_1 or 4_3	$\parallel z$	$00l:l=4n$	$c/4$ or $3c/4$
4_2	$\parallel z$	$00l:l=2n$	$2c/4$ ($c/2$)
6_1 or 6_5	$\parallel z$	$000l:l=6n$	$c/6$ or $5c/6$
6_2 or 6_4	$\parallel z$	$000l:l=3n$	$2c/6$ ($c/3$), $4c/6$ ($2c/3$)
6_3	$\parallel z$	$000l:l=2n$	$3c/6$ ($c/2$)

滑移面消光规律

Glide plane	Orientation	Limiting condition	Translational component
a	$\perp b$	$h0l : h = 2n$	$a/2$
a	$\perp c$	$hk0 : h = 2n$	$a/2$
b	$\perp a$	$0kl : k = 2n$	$b/2$
b	$\perp c$	$hk0 : k = 2n$	$b/2$
c	$\perp a$	$0kl : l = 2n$	$c/2$
c	$\perp b$	$h0l : l = 2n$	$c/2$
n	$\perp a$	$0kl : k+l = 2n$	$(b+c)/2$
n	$\perp b$	$h0l : l+h = 2n$	$(a+c)/2$
n	$\perp c$	$hk0 : h+k = 2n$	$(a+b)/2$
d	$\perp a$	$0kl : k+l = 4n(k,l=2n)$	$(b \pm c)/4$
d	$\perp b$	$h0l : l+h = 4n(l,h=2n)$	$(c \pm a)/4$
d	$\perp c$	$hk0 : h+k = 4n(h,k=2n)$	$(a \pm b)/4$

原子占据特殊位置时, d滑移 要求 $h+k+l=4n$

hk0: $h+k=2n \rightarrow$ 存在垂直于c轴的n个滑移面



劳厄法推导晶体空间群的方法总结：

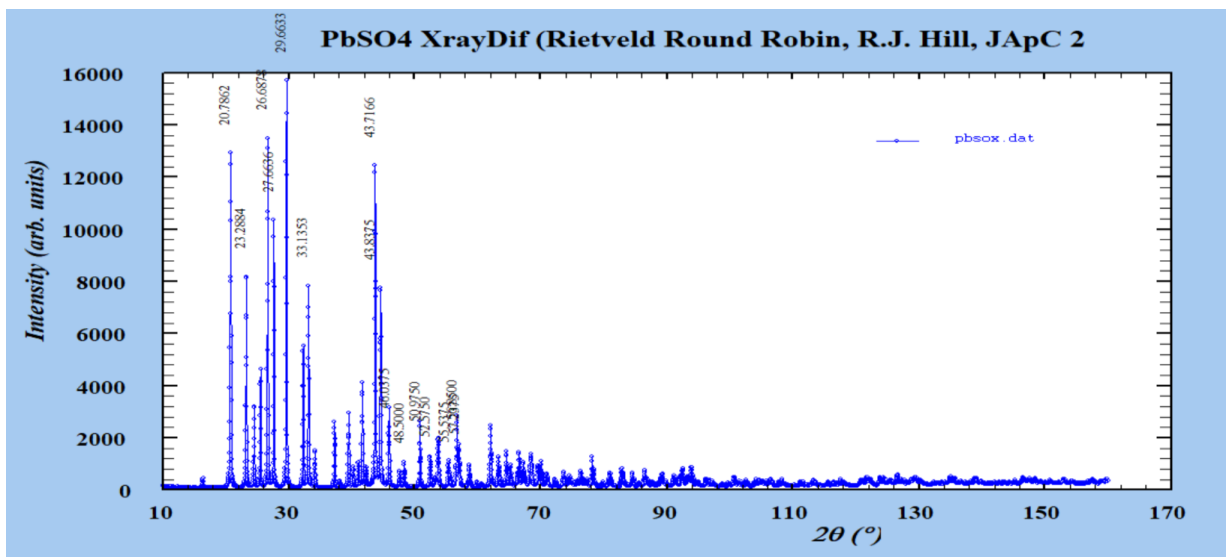
1. 旋转单晶，直到衍射斑表现出一定旋转对称性（定向）。
2. 观察衍射斑对称性，得出衍射斑对应的劳厄群和晶体对应的点群。
3. 根据衍射条件 $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ ，对衍射点标定对应的晶面。
4. 根据衍射点消光规律，推导出晶体的空间群。

若上述方法还无法唯一确定晶体属于哪种空间群，那么就只能假设那些可能的空间群都是对的，在各种可能的空间群下都去解析晶体的结构，与衍射数据最相符的那个结构所对应的空间群就是正确的空间群。

X射线衍射——粉末衍射法

2. 使用X射线衍射法测量晶体的晶胞参数的方法
(也可用计算机辅助计算空间群):

粉末衍射法: 用单色X射线照射晶体研磨成的粉末,
收集不同 θ 对应的衍射强度



PbSO_4 的粉末衍射图

X射线衍射——粉末衍射法

利用衍射峰对应的角度，我们可以拟合出晶面系数和晶胞参数

$$\text{立方晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\text{四方晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{正交晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{六角晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{三斜晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hk \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}$$

$$\text{单斜晶系: } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hk \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}$$

粉末衍射法推导晶胞参数的方法总结：

1. 实验测量得到各衍射峰对应的 2θ 角。
2. 根据衍射条件 $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ ，得出各衍射峰对应的晶面间距。
3. 根据晶面间距 d_{hkl} 的比值，对衍射峰标定对应的晶面。
4. 根据晶面系数和晶面距得出晶胞参数。

3. 使用X射线衍射法测量晶胞的原子位置的方法：有以下几种：模型法，Patterson函数法，电子密度函数法，同晶置换法，反常散射法，直接法等，下面分别简述之（本质上都是测量结构因子的相位）。

X射线衍射

已知结构因子的表达式为：

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i \cdot 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

式中 f_j 为原子散射因子, $f_j = z_j f_e$, z_j 是原子的外层电子数, f_e 是电子散射因子。考虑电子密度连续分布：

$$F_{hkl} = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i \cdot 2\pi(hx + ky + lz)) dV$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp(-i \cdot 2\pi(hx + ky + lz))$$

式中 V 指的是晶胞的体积

实验测量得到的衍射峰强度 $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

本质上都是测量结构因子的相位

① 模型法(又称为试差法或尝试法)

原理：猜测晶胞中原子的位置，然后利用衍射数据的强度信息对模型进行验证和修正，直到根据模型模拟出的衍射强度分布与实验完全一致。

② Patterson函数法

原理：定义Patterson函数

$$\begin{aligned} P(u, v, w) &= \frac{1}{V} \sum_{h, k, l = -\infty}^{+\infty} |F_{hkl}|^2 \exp[-i \cdot 2\pi(hu + kv + lw)] \\ &= V \int_0^V \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w) dV \end{aligned}$$

可以测量晶胞中重原子的相对位置

③电子密度函数法

原理：用已知位置那部分原子计算的相角做为整体结构的相角通过傅立叶级数计算的电子密度图。不仅可以显示已知部分原子的位置,还可以显现出结构中一些未知原子的电子密度的分布情况，在其位置上添加新的原子,从而得到新的结构模型。

④同晶置换法

原理：同晶置换是指两种或两种以上的晶体，它们具有相同的对称性，相同的空间群，相似的晶胞大小和形状，晶胞中对应的原子位置相同，只有某些位置上的原子可以用不同的原子置换。

⑤ 反常散射法

原理：当入射X射线的频率与晶体中原子的核外电子的吸收频率相当时，核外电子的散射能力将比自由电子散射能力大些或小些，相角也会有些变化，这将造成非中心对称晶体的衍射强度分布偏离Friedel中心对称定律，这被称为反常散射。利用反常散射效应可以判断晶体中是否有中心对称，也可以用来测定无机物和有机物的绝对构型。

⑥直接法

原理：直接从结构振幅数据中包含的信息推引出相角的方法称为直接法，用统计的方法得出结构因子的相位。

X射线衍射

例3. 利用下面粉末衍射的衍射角确定某立方晶系的晶格常数。实验使用铜的K α 线作为X射线源 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)。

2θ	$d(\text{\AA})$	$1/d^2(\text{\AA}^{-2})$	hkl
22.848	3.892	0.066	100
32.535	2.752	0.132	110
42.129	2.247	0.198	111
46.675	1.946	0.264	200
52.564	1.741	0.330	210
58.044	1.589	0.396	211
68.146	1.376	0.528	220
72.936	1.297	0.594	300,221

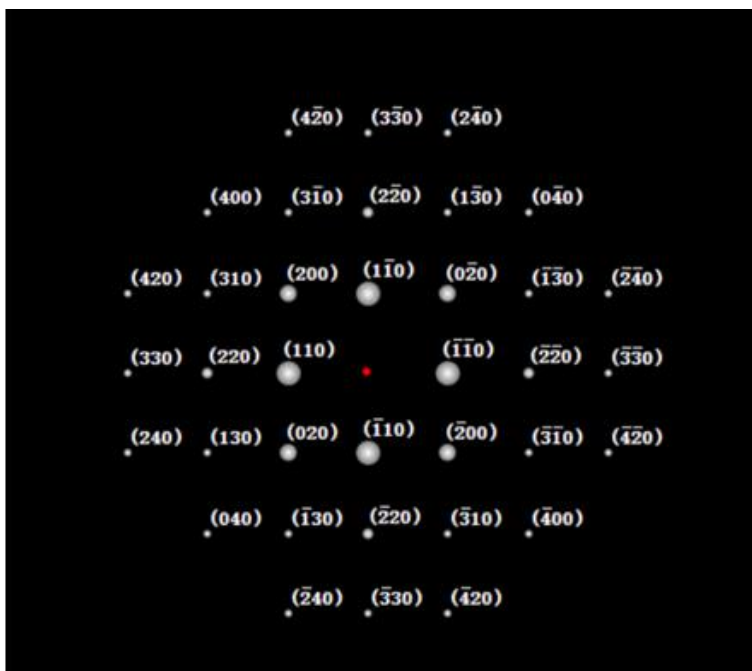
$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\implies a = 3.892(\text{\AA})$$

例4. 观察LaOFeAs的电子衍射斑，确定其可能的空间群。



衍射斑点存在4次旋转轴
→ 该晶体是四方晶系

$hk0: h+k=2n$

→ 存在垂直于c轴的n滑移面

可能的空间群: $P4/n, P4_2/n, P4/nnc, P4/nbm, P4/nmm$

$P4/ncc, P4_2/nbc, P4_2/nnm, P4_2/nmc, P4_2/ncm$

总结

1. Wyckoff位置：多重数，Wyckoff字母，点（席）对称性，位置坐标和反射条件（寻找能发生简并对称元素）。
2. X射线推导空间群的方法：劳厄法（衍射斑对称性以及消光现象），粉末衍射法（计算机辅助）。
3. X射线推导晶胞参数的方法：粉末衍射法。
4. X射线推导原子位置的方法：模型法，Patterson函数法，电子密度函数法，同晶置换法，反常散射法，直接法（都是测量结构因子的相位）。



- 讲义下载地址:
https://zhangtianyi030.github.io/JiangYi/Wyckoff_position_and_x_ray_diffraction.pdf
- 国际晶体学表卷A下载地址:
https://zhangtianyi030.github.io/JiangYi/ITC_Vol_A.pdf