

纪念 X 射线衍射发现 100 年 暨缅怀晶体学家余瑞璜先生

何思维 尹晓冬

(首都师范大学物理系 100048)

2014 年是国际晶体学联合会成立 65 周年。早在 2012 年 6 月 25 日, 联合国大会第 66 届会议就宣布将 2014 年定为“国际晶体学年”。在晶体学的发展和应用领域中, 时至今日共产生了 23 项诺贝尔奖, 可见晶体学在现代科学中的巨大影响力。

1. 现代晶体学的发端

1895 年 11 月 8 日下午, 德国维尔茨堡大学校长伦琴 (Wilhelm Conrad Röntgen, 1845 ~ 1923) 在完全黑暗的实验室中进行阴极射线实验时, 发现距离试验台不远处有微弱的荧光。经过反复实验, 他推测这是一种新的射线并把它命名为 X 射线。1901 年伦琴因发现 X 射线成为第一个诺贝尔物理学奖得主。作为 19 世纪末 20 世纪初的三大发现 (X 射线 -1895、放射线 -1896、电子 -1897) 之一, X 射线为人类探索物质结构提供了崭新的手段。

虽然伦琴发现了 X 射线, 但是这种射线的性质是电磁波还是粒子流? 成为当时人们争论的焦点。1909 年, 劳厄 (Max Theodor Felix von Laue, 1879 ~ 1960) 担任慕尼黑大学讲师。索末菲 (Arnold Sommerfeld, 1861 ~ 1951) 请劳厄为《数学百科全书》撰写一篇关于物理光学的总结性文章, 这促使劳厄研究光波通过光栅的干涉和衍射理论。此时, 索末菲的研究生厄瓦尔德 (Paul Peter Ewald, 1888 ~ 1985) 正在准备博士论文, 是关于晶体双折射现象的理论解释。当厄瓦尔德向劳厄请教问题时, 劳厄萌发了用 X 射线研究晶体内部结构的想法。假如 X 射线的波长与晶体间原子或粒子的间距有相同的数量级, 那么就可以在晶体中观察到 X 射线衍射现象。这就将 X 射线与晶体的空间点阵联系起来。1912 年 4 月, 在索末菲学生的协助下, 劳厄使用五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 拍摄出

晶体的第一个 X 射线衍射图。这一发现同时解决了两个非常重要的问题: 第一个就是证明了 X 射线是电磁波的本性; 第二个就是证实了晶体空间点阵具有周期性, 使得这一假说提升为晶体学的理论。这是固体物理学发展中的一个重要里程碑。在此前的一个多世纪里, 空间点阵假说“对物理学没有发生什么影响, 因为当时没有一个物理现象必须接受空间点阵的假说”。在晶体学研究中, 有些物理学家采取了相反的观点: “在晶体中就像在其他的物质中一样, 分子重心是无规则排布的……”。数周后, 他们又共同拍摄了硫化锌 (ZnS)、硫化铅 (PbS)、氯化钠 (NaCl) 这三种晶体的衍射图。1914 年, 劳厄获得诺贝尔物理学奖。晶体中 X 射线衍射现象标志着 X 射线成为测定物质结构最有力的工具并且被看成现代晶体学的发端。

2. X 射线晶体学的研究

继劳厄之后, 对晶体研究做出杰出贡献的是英国的布拉格父子。威廉·亨利·布拉格 (老布拉格, William Henry Bragg, 1862 ~ 1942) 是英国物理学家和现代固体物理学的奠基人之一。他早年在剑桥大学三一学院学习数学, 曾任澳大利亚阿德莱德大学、英国利兹大学、伦敦大学教授, 1935 年出任皇家学会主席。威廉·劳伦斯·布拉格 (小布拉格, William Lawrence Bragg, 1890 ~ 1971) 出生于阿德莱德。老布拉格很早就开始自制 X 射线管重复伦琴的实验, 甚至于小布拉格胳膊受伤时, 老布拉格曾亲自给他拍 X 光片检查伤势, 这也是小布拉格与 X 射线的第一次结缘。小布拉格在 1909 年考取了艾伦奖学金后进入剑桥大学三一学院, 并于 1912 年在自然科学考试中获得优异成绩。随后他转入卡文迪什实验室, 在 J. J. 汤姆逊 (Joseph John Thomson, 1856 ~ 1940) 指导下从

表 1

姓名	国内学校 (毕业时间)	留学国家	留学学校	毕业时间	学位
赵松鹤 (1902 ~ 1964)	南开大学 (1930)	英国	曼彻斯特大学 (1937)	1938	博士
郑建宜 (1903 ~ 1987)	武昌大学 (1928)	英国	曼彻斯特大学 (1933)	1936	硕士
陆学善 (1905 ~ 1981)	中央大学 (1928)	英国	曼彻斯特大学 (1934)	1936	博士
褚圣麟 (1905 ~ 2002)	之江大学 (1927)	美国	芝加哥大学 (1933)	1935	博士
余瑞璜 (1906 ~ 1997)	中央大学 (1928)	英国	曼彻斯特大学 (1935)	1937	博士
钱临照 (1906 ~ 1999)	大同大学 (1929)	英国	伦敦大学学院 (1934)	1937	放弃 ^①
钟盛标 (1908 ~ 2001)	北京大学 (1924)	法国	巴黎大学 (1934)	1937	博士
卢嘉锡 (1915 ~ 2001)	厦门大学 (1934)	英国	伦敦大学学院 (1937)	1939	博士

事科学研究工作。

1912 年, 劳厄关于 X 射线衍射的论文发表不久, 小布拉格就在父亲的启发下对此产生了兴趣, 开始做 X 射线通过闪锌矿 (ZnS) 的实验。1912 年 10 月他推导出著名的布拉格方程: $2d \sin\theta = n\lambda$ 。小布拉格又用此方程和连续 X 射线谱 (白光) 标定了劳厄图中的晶带指数, 他把这个题为《晶体对短波长电磁波的衍射》一文投在了 11 月的《剑桥哲学学会学报》(Proceedings of the Cambridge Philosophical Society) 上。后来, 小布拉格又利用云母片做反射实验, 并以《X 射线与晶体》为题于 1913 年 1 月发表在《科学进展》(Science Progress) 上。1912 年 12 月 12 日《自然》(Nature) 杂志刊出此论文的摘要。此后的两年, 父子俩一同完成了一系列无机晶体结构的测定。1915 年, 年仅 25 岁的小布拉格与其父因利用 X 射线对晶体结构的研究获得诺贝尔物理学奖, 成为历史上最年轻的诺贝尔奖得主, 父子同时获得诺贝尔奖也是科学史上仅有的一例。

1938 年, 小布拉格出任卡文迪什实验室第五任主任, 任职期间他非常支持并亲自参与利用 X 射线测定生物大分子结构的工作。这导致肯德鲁 (Kendrew, 1917 ~ 1997) 和佩鲁茨 (Perutz, 1914 ~ 2002) 因测定了肌红蛋白和血红蛋白的晶体结构而共同获得 1962 年诺贝尔化学奖。可见, 劳厄和布拉格父子的开创性研究拉开了探索晶体结构的序幕, 从而诞生了 X 射线晶体学这一学科。

3. X 射线晶体学在中国的兴起

20 世纪 20 ~ 30 年代, 由于晶体学早已从经典晶体学领域转移到 X 射线晶体学方面, 所以在介绍中国晶体学方面的研究情况时, 有必要首先将涉及 X 射线研究的前辈加以介绍。中国最先进行 X 射线研究的是胡刚复 (1892 ~ 1966)、叶企孙 (1898 ~ 1977) 和

吴有训 (1897 ~ 1977), 他们都曾在外国做过 X 射线的研究工作。在当时的中国, 也只有他们三个人能够意识到 X 射线晶体学的重要性。直到 30 年代, 中国才真正开始有留学生研究 X 射线晶体学。尽管留学生人数逐年增加, 但是到 1949 年之前, 国内从事相关晶体学方面的留学人员不过 8 人而已, 见表 1 (表中内容是根据《20 世纪上半叶中国物理学论文集粹》及其他相关书籍资料整理而成)。

从表 1 可以看出, 晶体学方面的研究人员大都留学英国。当时英国在布拉格父子等人的影响下, 晶体学尤其是 X 射线晶体学取得非常大的进展, 这也是晶体学相对其他学科在我国发展较好的原因之一。这些留学人员回国后大多任职于科研机构和高等院校, 为我国的晶体学发展做出了重要贡献。余瑞璜就是其中的代表人物之一。

4. 余瑞璜对 X 射线晶体学的贡献

余瑞璜^②于 1935 年公费留学英国曼彻斯特大学, 导师是小布拉格。留学期间, 他的主要工作是研究三氧化氮 (NO₃) 在 Ni(NO₃)₂ · 6NH₃ 中的反常行为。后来曾在德国晶体学杂志和英国《自然》上发表过多篇具有国际影响力的学术文章。

留学期间, 他拍摄了 Ni(NO₃)₂ · 6NH₃ 晶体的粉末照片^③和廻摆照片^④, 这些照片表明晶体是面心点阵。余瑞璜利用粉末照片观察了强度变化, 检测了不同的反常模型。他分析了该晶体的 X 射线衍射强度随衍射角的增加而下降的原因: 这是由于 NO₃ 中的一个氧原子和一个氮原子总是以其他两个氧原子的连线为轴, 在 NO₃ 中做十分反常的大角度摆动所致, 即 NO₃ 在 Ni(NO₃)₂ · 6NH₃ 中的反常行为。中国物理学家也非常重视余瑞璜的这个研究成果。吴大猷曾回忆道: “在书籍期刊实验设备均缺的情况下……笔者试着用由北平带出来的光谱仪的棱镜等部分, 放在木架制的临时

性圆柱（三棱镜）光谱仪，做 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 晶体的拉曼光谱（为的是稍早在英国的余瑞璜从事 X 射线研究的结果，引起我想出一个相关的问题）。”小布拉格对这位中国留学生的实验和发现非常满意，并对他的这一贡献给予了很高的评价。

余瑞璜于 1937 年冬获得博士学位，此时小布拉格推荐他去英国皇家研究所工作。但是他从吴有训那里得知西南联合大学要组建清华金属研究所，随即决定放弃皇家研究所的工作，到北威尔士大学学习 X 射线金相学为回国开展工作做准备。1939 年，余瑞璜怀揣着抗战救国的热忱辗转千里回到昆明。在当时动荡的战争局势下，他一边筹建金属研究所一边进行科学研究。

1942 年，在西南联大工作期间，余瑞璜在英国《自然》杂志上连续发表多篇关于 X 射线新综合法的文章。文章的审稿人是威尔逊（Wilson）教授，他发现文章中的创新性方法，于是利用硫酸铜（ CuSO_4 ）做了实验，把结果发表在余瑞璜文章的后面，并未另写标题，这在学术界是极其罕见的。这就是后来被人们普遍引用的“威尔逊方法”。所以威尔逊说：“这应该称为‘我们的文章’。”1978 年 6 月 5 日，时任伯明翰大学教授、国际晶体学杂志总编、英国皇家学会会员的威尔逊致信余瑞璜，他在信中说：“1942 年在《自然》杂志上发表的我的文章应称我们的文章，这是我最著名的文章，它被人引用的次数等于我其他文章被引用的次数总和。”而另一封信来自英国曼彻斯特大学教授、皇家学会会员利普森（Lipson），在信中提到：“你是否知道，战争时期你在《自然》杂志上发表的文章，开辟了 X 光强度统计学的领域。”这里需要说明的是余瑞璜当时在解决从相对衍射强度数据求解结构因数的绝对值问题，他本人并没有运用统计学方法，但是威尔逊正是受到余瑞璜工作的启发才成为将统计学应用于晶体结构分析的第一人。

1962 年在德国慕尼黑召开了世界晶体学大会，旨在纪念劳厄发现 X 射线衍射五十周年。埃瓦尔德（P. P. Ewald, 1888 ~ 1985）在《X 射线衍射方法在世界范围的传播》一文中这样写道：“……关于中国，（我们）知之甚少，但是那里有世界一流的晶体学家（例

如余瑞璜……）”（详见论文集 *Fifty years of X-ray diffraction*, 504 ~ 505 页）。而当时由于国内消息闭塞，很少人知道余瑞璜的名字已经载入科技史册。

抗战胜利后，他回到了清华园继续做研究，在此期间还承担了物理系多门课程的教学工作。1952 年，得知国家要在东北建立一所新型综合性大学的消息后，余瑞璜便离开了清华园，来到长春参与组建了东北人民大学（今吉林大学）物理系。在物理系专门化的过程中，为了丰富专业设置，他不辞劳苦搜集了自 1930 年起物理学方面的英、美、法三国的旧杂志，还从国外购买了大量的实验仪器。他亲自创建了新中国第一个金属物理专业，为东北钢铁基地培养人才。经过 5 年的不懈奋斗，吉林大学物理系已经成为国内颇有声望的物理系。他曾说过：“回想半个世纪来，我毕生精力从事物理学事业，并亲眼看到中国物理学从幼芽时期发展到现在步入世界先进水平的历史，感到无比欣慰。我决心将我的有生之年全部贡献给这壮丽的物理学事业，为中国物理学的发展奋斗到底，鞠躬尽瘁，死而后已！”

① 钱临照因不肯拿殖民者的学位而放弃博士学位答辩，并致信严济慈（1901 ~ 1996）表示想回国获取中国的学位，离开伦敦后，伦敦大学曾授予他“凯里·福斯特奖”（Cary Foster Research Price）。

② 余瑞璜（1906 ~ 1997），物理学家，江西宜黄人。1928 年毕业于中央大学物理系，1935 年留学英国曼彻斯特大学，1937 年冬获得博士学位。历任清华大学金属研究所教授、兼任北京大学和北京师范大学教授、吉林大学物理系教授和系主任。曾赴麻省理工学院交流讲学，加州理工学院化学系短期研究。1955 年，当选中国科学院数理化学部学部委员。

③ 粉末照片：采用波长一定的 X 射线，将样品研磨成粉末状的细小晶体颗粒的集合体，胶合后制成直径小于 0.5 毫米的细圆柱，安装在特制的粉末照相机的中心。长条形的底片在照相机中以样品柱为轴心围成一个圆筒。当一束平行的 X 射线照射到样品柱上时，底片感光，在底片上记录下一系列呈对称排列的弧线。这样的底片称为粉末照片或德拜图。

④ 廻摆照片：以单一波长的 X 射线入射束对准晶体并垂直于晶体的转轴，晶体在一定角度范围内绕轴来回转动，廻摆摄谱仪的底部不转动并且放置底片。当晶体转动时，底片感光，从而拍摄成廻摆照片。