

# 晶体 X 射线衍射的发现及其深远影响

麦 振 洪

(中国科学院物理研究所)

2002 年和 2003 年分别是劳厄 (Max Von Laue) 发现晶体 X 射线衍射和布喇格 (W. L. Bragg) 建立布喇格方程 90 周年。劳厄和布喇格的发现是 20 世纪物理学意义深远的大事。

## 一、X 射线的发现

1895 年 11 月 8 日德国维尔茨堡大学校长伦琴在做阴极射线实验时,发现了一种看不见的射线从管中阴极射线轰击的那个电极发射出来,经过一个多月全神贯注的实验探索,终于确认这是一种新的射线——X 射线。X 射线的发现标志着现代物理学的诞生,推动了现代化学和现代生物学的创立和发展,对物理学以至整个科学技术领域产生了极为深刻的影响,为物理学、化学、生物学和医学等相关科学造就了数十名诺贝尔奖获得者,为科学事业的发展做出了不可磨灭的贡献。为此,1901 年伦琴荣获首届诺贝尔物理奖的殊荣。

## 二、X 射线在晶体中衍射的发现

伦琴发现 X 射线后,关于 X 射线的本质是不清楚的,一种观点认为是穿透性很强的中性微粒(粒子学说);另一种观点认为是波长较短的电磁波(波动学说)。当时德国的毕尔脱 (B. Walter) 与波尔 (R. Pohl) 获得了 X 射线通过楔形光阑的照片,美国巴克拉关于 X 射线偏振的研究,都有利于波动学说。应该说,劳厄的发现,除了他本人具备坚实的物理基础,敏锐的洞察能力以及当时劳厄所在的慕尼黑大学高水平的学术环境等因素外,还直接得益于与艾瓦尔德 (P. P. Ewald) 的一次谈话。艾瓦尔德当时是索末菲 (A. Sommerfeld) 的学生,1910 年确定论文题目为“各向同性谐振子在各向异性介质中的光学性质”,企图从微观上解释晶体为什么会产生双折射。当时量子力学尚未问世,他将普朗克和洛伦兹的经典色散理论推广到各向异性的周期结构中,考虑电磁波与倒空间点阵排列的谐振子之间相互作用和传播,这是数学上和物理上难度很大的问题。1912 年 1 月艾瓦尔德的论文大体就绪,但有些结果把握不大,他去请教当时在光学理论方面声誉很高的劳厄。劳厄 1909 年到慕尼黑大学任讲师,当时应索末菲之邀为“数理百科全书”第五卷撰写“波动光学”专

论。波动光学是 19 世纪物理学的重要成就之一,干涉和衍射是波动的两个主要特征,他将一维光栅的衍射理论推广到二维光栅。在与艾瓦尔德讨论中,当艾瓦尔德谈及他的理论和通常色散理论的差异在于谐振子是排列成有规律的点阵。劳厄追问,有何根据?艾瓦尔德回答,晶体被认为具有这种内部的规律性。劳厄再问谐振子的间距有多大,艾瓦尔德说比可见光波长小得多,也许只有  $1/500 \sim 1/1000$ ,确切值不知道。劳厄反复思考原来的问题并问,假如有波长很短的光通过晶体将有什么结果?艾瓦尔德说:“论文中第 6 段的公式 7 给出各个谐振子发生的波的叠加,在推导过程没有简化或近似处理,因此对波长短的情况也适用。只要对此特殊情况进行讨论就行了。我把这个公式抄给你,你可研究这个问题。”谈话后艾瓦尔德忙于交论文,准备答辩。

通过与艾瓦尔德讨论,劳厄酝酿一个实验:把晶体当作一个三维光栅,让一束 X 射线穿过,由于空间光栅的间距与 X 射线波长的估计值在数量级上近似,可期望观察到衍射谱。劳厄这个想法,受到索末菲和维恩等著名物理学家的怀疑,他们认为晶体中原子的热骚动将会破坏晶格的规律性,导致破坏任何衍射现象。伦琴也自发现 X 射线名扬四海后显得小心谨慎。但是,劳厄的想法得到索末菲的助手弗里德里希 (W. Friedrich) 和伦琴的博士研究生克里平 (P. Knipping) 的支持和参与。1912 年 4 月中,他们第一次实验把底片放置在硫酸铜晶体和 X 射线管之间,曝光数小时后无结果。第二次实验他们把底片放在晶体后面,类似透射光栅。终于在底片上观察到在透射斑点附近有一些粗大的、椭圆形的斑点,实验成功了!小人物胜过大教授!劳厄意识到这个发现的重要性,决定 3 人签名写一份材料,并与底片一起密封起来,现存于慕尼黑的德意志博物馆。

“从 1912 年 4 月 21 日起,签字人(弗里德里希、克里平、劳厄)曾从事 X 射线穿透晶体实验,指导思想是晶体的晶格会产生干涉,因为晶格常量大约是猜测的 X 射线波长的 10 倍。存档的 53 号及 54 号底片为证。(以下为实验条件,作者略)”索末菲知道后,也意识到

这个发现的重大意义,于1912年5月4日将上述材料密封上报巴伐利亚科学院,以确保他们在发现X射线晶体衍射的优先权。

随后劳厄把二维光栅衍射理论推广到三维光栅情况,得到了描述晶体衍射的劳厄方程:

$$a(\cos \theta_0 - \cos \theta) = h$$

$$b(\cos \theta_0 - \cos \theta) = k$$

$$c(\cos \theta_0 - \cos \theta) = l$$

正当劳厄对其实验进行理论推导时,弗里德里希等进一步改进了实验装置,数周后,获得ZnS、PbS、NaCl等晶体的X射线衍射照片。6月8日和7月6日他们合写的论文“X射线的干涉现象——理论部分,劳厄;实验部分,弗里德里希、克里平”在巴伐利亚科学院会议上宣读。同年在该院院刊发表。X射线晶体衍射的发现解决了当时科学上两大难题,证实:晶体的点阵结构具有周期性以及X射线具有波动性,其波长与晶体点阵结构周期同一数量级。真谓一箭双雕。爱因斯坦称劳厄的实验是“物理学最完美的实验”。由于X射线晶体衍射的发现,劳厄于1914年荣获诺贝尔物理学奖。

### 三、布喇格方程的创立

劳厄等的ZnS晶体X射线衍射照片发表后不到一个月就传到英国,引起布喇格父子(W. H. Bragg、W. L. Bragg)的极大关注。当时,老布喇格是里兹大学物理系教授,是一个坚信X射线粒子学说的物理学家。小布喇格刚毕业于剑桥大学,是卡文迪什实验室的研究生。1912年暑假,父子俩经常讨论劳厄的实验,老布喇格试图用粒子学说解释劳厄等人的实验结果。小布喇格暑假结束回到剑桥后就开始做X射线透射ZnS晶体的实验,发现底片与晶体的距离增大时,衍射斑点变小。超凡的科学分析能力使他判定这可能是晶面反射的聚焦结果,晶体中整齐排列的相互平行的原子面可以看成是衍射光栅,劳厄等人的衍射斑点是这种光栅反射X射线的结果。10月就导出著名的布喇格方程:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

成功地对连续X射线谱的ZnS晶体衍射斑点进行标定。布喇格方程反映了X射线波长与晶面间距之间的关系,既可测定X射线波长,又可作为测定晶体结构的工具。

1913年起的两年内,小布喇格测定了氯化钠、金刚



图 1

石、硫化锌、黄铁矿、萤石和方解石的晶体结构。老布喇格承认X射线在晶体中衍射后,设计并制造了一台X射线分光计,不但开拓了X射线衍射学的研究,还发现了一些金属元素的L特征射线及吸收边。

布喇格方程的创立,标志着X射线晶体学理论及其分析方程的确立,揭开了晶体结构分析的序幕,同时为X射线光谱学奠定了基础。1915年布喇格父子荣获诺贝尔物理学奖。

布喇格父子荣获诺贝尔物理学奖是当之无愧的,但也正是这个大奖使他们父子关系紧张起来。小布喇格由于没有明确的

文字记载证实是他而不是父子合作建立布喇格方程而苦恼终生。1912年10月小布喇格导出布喇格方程,并对ZnS晶体X射线衍射斑点进行标定后,把标定结果告诉了父亲,但老布喇格还是将信将疑,不肯放弃粒子学说,认为可能是X射线伴随有电磁波。为了照顾父亲的意见,小布喇格关于X射线衍射的第一篇文章取题为“晶体短电磁波衍射”,于1912年11月11日在剑桥哲学学会会刊刊登。威尔逊(发明云雾室而获得诺贝尔物理学奖)得知上述结果后,建议用解理的云母做X射线反射实验,因为解理面总是原子密排面。实验结果增强了小布喇格的信心,断然否定了老布喇格的粒子学说,给《科学进展》杂志投去第二篇论文“X射线与晶体”,于1913年1月刊出。该文的摘要“X射线反射”于1912年12月12日在《自然》杂志刊出。

老布喇格对小布喇格的结果兴奋至极,不顾小布喇格要求等文章发表后再向外界透露的忠告,将这些结果写了两篇短文,分别于1912年10月24日及11月28日在《自然》杂志刊出。在后一篇论文中写道:“现在的问题不是在X射线的粒子和波动两种理论中确定哪一种,而是要找到一种包含两者的理论。”不久,微观粒子二象性的建立证实了老布喇格的非凡远见。

虽然小布喇格第一篇论文投出在先,但刊出(11月11日)在老布喇格第一篇(10月24日)之后,而且其论文刊登的杂志的影响度远不如《自然》杂志。因此,给人的印象是父子俩亲密合作的结果。另外,一个是功

名成就的著名物理学家,另一个是初生牛犊的研究生,尽管老布喇格在国内外学术会议上一再说是儿子的功劳,但大家还是认为老布喇格谦虚宽容,爱子心切。小布喇格一直为文章的优先权而痛苦,直到临终前给他的挚友佩鲁茨(M. F. Perutz)的信中还写道:“我希望你的儿子在许多方面做得比你好,这才是父子关系的最好基础。”

#### 四、对自然科学的影响

晶体 X 射线衍射的发现使物理学中关于物质结构的认识从宏观进入微观,从经典过渡到现代,发生了质的飞跃。晶体 X 射线衍射发现以前,晶

体学的研究停留在晶体形态学的宏观层次。晶体学家利用测角术对单晶体所呈现的规则晶面之间的几何关系进行测定,得到单晶体遵循面角恒等定律和有理指数定律。直到 19 世纪晶体学对称性理论的建立和发展也是以晶体形态学测量数据为依据,但无法解释少数不满足有理指数定律的晶体,如调制结构晶体。只有晶体 X 射线衍射发现以后,晶体结构的研究才进入原子排列的层次上,不仅可以解释晶体形态学无法解释的现象,还扩大了研究对象,开辟了新的研究领域。

蛋白质结构的测定从细胞水平向分子水平过渡,使生物学研究出现突破。蛋白质的分子非常复杂,对其结构的测定,曾被认为是非常困难的问题。经过 20 多年众多科学家的努力,终于在 1959 年测定出肌红蛋白和血红蛋白的晶体结构,作为这项研究的代表人物,肯德鲁(J. C. Kendrew)和佩鲁茨荣获 1962 年诺贝尔化学奖。到目前,已有数百种蛋白质结构被测定,产生了数位诺贝尔奖获得者。随着人类基因组图的完成,“结构基因组学”将目标锁定在蛋白质三维结构及其功能的研究,将对人类健康和制药工业产生巨大影响。

脱氧核糖核酸(DNA)作为一种生物分子,是重要的生命基础物质。长期以来,DNA 被认为是较小的分子,不可能携带遗传信息。生物大分子晶体结构的测定促进了 DNA 晶体结构的解释。1953 年 3 月沃森(J. Watson)、克里克(F. H. C. Crick)和威尔金



图 2

斯(M. Wilkins)根据 DNA 晶体的 X 射线衍射谱,发现了 DNA 分子的双螺旋结构。为此,他们荣获 1962 年诺贝尔生理学及医学奖。随后不久,霍利(R. W. Holley)、科勒拉(H. G. Khorana)和尼伦博格(M. W. Nirenberg)根据 DNA 双螺旋结构,破译了其上的遗传密码。为此,他们荣获 1962 年诺贝尔生理学及医学奖。DNA 结构的发现和遗传密码的破译,标志着分子生物学的诞生,是人类揭开生命之谜的一个里程碑。

1913 年 NaCl 结构的测定,使化学家明白,这些简单无机化合物不存在分离的分子

集团,而是由阴离子和阳离子排列成规则的空间点阵构成。基于这种概念,1927 年戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt)提出晶体化学定律;随后鲍林(L. Pauling,1954 年诺贝尔化学奖获得者)提出离子晶体结构的 5 个规则。50 年代利普斯科姆(W. N. Lipscomb)利用晶体 X 射线衍射分析,阐明了硼烷分子结构,并发展了这类化合物的化学键新理论。因此,他荣获 1976 年诺贝尔化学奖。X 射线衍射结构分析成为结构化学的重要分析手段。

由于老布喇格在测定 X 射线光谱的前驱性工作,巴克拉发现了 X 射线散射过程中产生次级辐射,建立了元素的特征 X 射线,为此,荣获了 1917 年诺贝尔物理奖。西格班发现一系列的元素特征 X 射线,确定了各元素的 X 射线谱,把 X 射线和元素结构紧密联系在一起,写成“X 射线光谱学”一书,开创了 X 射线光谱学及元素的 X 射线分析新领域。为此,他荣获 1924 年诺贝尔物理奖。

晶体 X 射线衍射的发现对自然科学的影响是深远的,它给我们提供了原子、分子在晶体中的微观排列图像,而 X 射线光谱学的发展,使我们认识原子结构的规律性,为原子结构理论提供了直接的实验佐证,也使辨别物质的元素成为可能。这使物理学的研究从宏观进入微观,从经典过渡到现代,开拓了现代化学和现代生物学和医学,使科学技术产生划时代的进展。