

X射线晶体学的创立与发展

麦振洪[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2014-10-08收到

[†] email: zhmai@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20141202

The founding and development of X-ray crystallography

MAI Zhen-Hong[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 2014年,正值X射线晶体学诞生100周年,100年来,晶体对社会发展及人类生活起着重要的作用,它塑造了当今的世界,支撑着今天的科学。鉴于此,2012年7月举行的第66届联合国大会宣布,将2014年作为国际晶体学年(IYCr2014)。晶体X射线衍射的发现对自然科学的影响是深远的,它给人们提供了原子、分子在晶体中的微观排列图像;而X射线光谱学的发展,使人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,从而创立了X射线晶体学。X射线的应用,促进了X射线晶体学的发展,使物理学的研究从宏观进入微观,从经典过渡到现代,从而开拓了现代化学、现代生物学和医学的先河,使科学技术产生划时代的进展。文章回顾了X射线晶体学的创立与发展的历程,纵览了X射线晶体学重要的实验元素:光源、探测器、分析软件与晶体学数据库以及实验技术的发展,以怀念科学先驱们对科学技术的贡献。

关键词 劳厄,布拉格父子, X射线, 晶体学

Abstract 2014 is the centennial of X-ray crystallography. Crystals have played an important role in our lives and in the development of society throughout these 100 years. In July 2012 the 66th General Assembly of the United Nations declared 2014 to be the official International Year of Crystallography (IYCr2014).

The discovery of X-ray diffraction by crystals has had a profound impact on science and technology worldwide. It provides for us a distinct image of the arrangement of atoms or/and molecules in crystals. The development of X-ray spectroscopy has made it possible for us to understand the laws of atomic structure, and thus to identify the elements in all kinds of matter. In this article the greatest events in the history of X-ray crystallography, including the development of X-ray sources, detectors, experimental data analysis, and experimental methods are reviewed to commemorate the pioneers who made such important contributions to science and technology.

Keywords Laue, Bragg, X-ray, crystallography

1 引言

晶体对社会发展及人类生活起着重要的作用,它塑造了我们的世界,支撑着今天的科学。晶体学在各领域运用广泛,成为医药、农业、食品、航空、计算机、采矿和空间科学等领域的中

坚力量。它在几乎所有新材料的开发中是必不可缺少的。联合国教科文组织总干事伊琳娜·博科娃指出:“晶体学对于培育创新科学不可或缺,这也是国家的可持续发展以及建立更环保的社会与经济所需要的。”然而,目前许多国家仍然缺乏这一领域的专业知识。鉴于此,2012年7月举行

的第66届联合国大会宣布,将2014年作为国际晶体学年(IYCr2014)。2014年正值X射线晶体学诞生100年,100年前,为了嘉奖马克斯·冯·劳厄(M. v. Laue)和威廉·亨利·布拉格(W. H. Bragg)与威廉·劳伦斯·布拉格(W. L. Bragg)(父亲和儿子)发现X射线衍射晶体和创立X射线晶体学而荣获诺贝尔物理学奖。将2014年作为国际晶体学年,还是为了纪念霍奇金(D. M. C. Hodgkin)50年前,解出维生素B12和青霉素的结构而荣获诺贝尔化学奖,为了纪念开普勒(Kepler)400年前(1611年)对冰晶对称性的观测,从而开始了对称性物质的广泛研究。

国际晶体学年由联合国教科文组织(UNESCO)和国际晶体学联盟(IUCr)在国际范围组织一系列活动,如对不同年龄的人群,从学龄前到大学生做科普报告和展览,组织学生进行有关晶体学、物理学、化学方面的知识竞赛,在相关的学术刊物上发表纪念专刊等。国际晶体学年期间,联合国教科文组织和国际晶体学联盟将为各国政府(主要涉及金砖国家,如巴西、俄罗斯、印度、中国和南非)提供有关晶体学课程的设立和晶体学的研究、开发方面的指导,并与私营合作伙伴公司在发展中国家组织一批开放实验室,以展示培育晶体。第一批实验室将于2014年初在阿根廷、科特迪瓦、摩洛哥、南非和乌拉圭完成设立。中国晶体学会也组织了相关的活动。

2014年作为国际晶体学年,突显了持续发展晶体学的重要性,强调晶体学应针对2015年后的发展问题(如粮食生产、饮水安全、医疗保健、可持续能源和环境整治等)进行研究和开发,并在解决这些问题的过程中发挥重要作用。图1为国际晶体学联合会主席Gautam R. Desiraju关于2014年国际晶体学年的信件。

2 X射线晶体学的创立^[1]

1895年11月8日伦琴(W. K. Rontgen)发现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学奖的殊荣。

但是,当时关于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)。伦琴在他的第一篇通讯中写道:“我已经按很多方法检测X射线的干涉现象,但不幸的是,没有成功,也许仅仅是由于它们的微弱强度。”^[1]

马克斯·冯·劳厄(Max von Laue),德国物理学家(图2),1879年10月5日生于德国柯布

Dear fellow crystallographer,
This is to communicate the excellent news that the United Nations yesterday declared that 2014 will be the official International Year of Crystallography. The initiative had been proposed by the International Union of Crystallography and spearheaded by the Moroccan Crystallographic Association. They have worked closely with the Permanent Representative of the Kingdom of Morocco in the United Nations along with helpful support from a number of delegations to the United Nations from other countries. The IUCr thanks the Moroccan authorities for the help and cooperation extended to us in bringing this proposal to fruition.
The declaration of IYCr 2014 provides all of us with a wonderful opportunity to sustain and renew our commitment to this outstanding subject. It has brought us together, whether we consider ourselves as crystallographers, or as physicists, chemists, biologists and materials scientists who work extensively with crystallography and its related techniques. Ours is a very old subject, which shifted its emphasis from a study of crystals to a study of structures over a hundred years ago. Today, the subject is poised towards a study of dynamics and properties. All healthy scientific endeavour can recreate and reinvent: crystallography is a meaningful example of this. I would like each and every one of you to use this opportunity to stimulate and ignite an interest in crystallography amongst students, scientists and the general public.
The declaration of IYCr 2014 by the United Nations is the finest endorsement for a subject that has weathered time and tide and continues to thrive. It signifies that crystallography has continuing cultural relevance and, in the end, this is the only justification for carrying out science in this rapidly changing world with its political and social flux and constant economic variables.
I will write about IYCr 2014 in more detail in the IUCr Newsletter but, in the meantime, I would ask all of you to participate in this happy occasion.
Gautam R. Desiraju
President, International Union of Crystallography.
allography.



图1 国际晶体学联合会主席Gautam R. Desiraju关于2014年国际晶体学年的信件

图2 马克斯·冯·劳厄

伦茨附近的普法芬多夫，1960年4月23日在柏林逝世。

劳厄在青少年时期就显示出对自然科学的浓厚兴趣，在斯特拉斯堡中学时，他和两位同学在一位热心的教师家里重复当时刚为伦琴发现的X射线实验。劳厄先后就读于斯特拉斯堡、格丁根、慕尼黑和柏林几所大学，1904年他在普朗克指导下做博士论文，题目是《平行平面上的干涉现象的理论》，1909年到慕尼黑大学任教，作为索末菲(A.Sommerfeld)手下的一个讲师。当时慕尼黑大学是德国的文化中心之一，群贤毕至。在那里任教的有世界知名的矿物学和晶体学家格罗特(P. Groth)教授，实验物理学家伦琴教授和理论物理学家索末菲教授。伦琴在1900年来到慕尼黑大学，领导实验物理的一个庞大研究室。格罗特主持矿物学研究室，他创立了世界上第一种晶体学和矿物学类的杂志(刊名为 *Journal of Crystallography and Mineralogy*)，主编这本杂志44年，完成了该杂志55卷的编辑工作。他还编著了 *Chemical Crystallography* (《化学晶体学》)一书，该书可以说是集当时矿物之大成。索末菲的理论物理研究室小而精，除了德拜(P. J. W. Debye)和劳厄外，弗里德里希(W. Friedrich)于1911年末加入，配合索末菲的理论研究，开展X射线方面的实验工作。这就是劳厄当时在慕尼黑所处的良好的科研环境。

应索末菲之邀，劳厄为《数理百科全书》第五卷撰写《波动光学》专论，为此，劳厄研究晶格理论。波动光学是19世纪物理学的重要成就之一，他将一维光栅的衍射理论推广到二维光栅。当时晶体的点阵结构还是一种假设，他坚决支持原子论，不止一次地提到：如果不确信原子的存在，他永远也不会想到利用X射线透射的方法

来进行实验。

劳厄的发现，除了他本人具备坚实的物理基础和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研究环境等因素外，还直接得益于与艾瓦尔德(P. P. Ewald)的一次谈话。谈话具体内容请参阅文献[1]。

与艾瓦尔德讨论后，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(W. Wien)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和伦琴的博士研究生克里平(P. Knipping)的支持和参与，图3是他们实验装置示意图。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(见图4)。实验成功了！劳厄意识到这个发现的重要性，决定三人签名写一份材料，并与底片一起密封起来，现存于慕尼黑市的德意志博物馆(见



图3 弗里德里希和克里平实验装置示意图



图4 第一张硫酸铜晶体X射线衍射斑点图



图5 三人签名写的材料

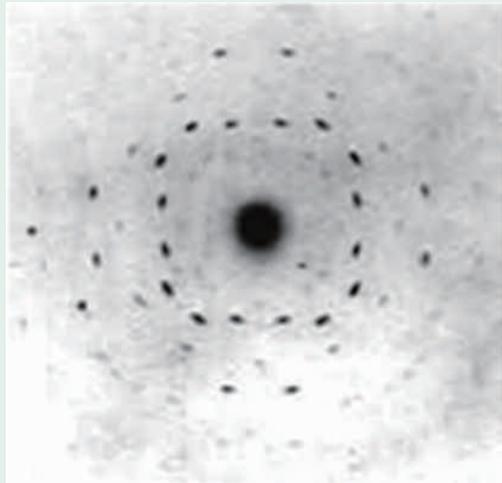


图6 ZnS晶体X射线衍射斑点

图5)。

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德国巴伐利亚科学院，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：

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) &= h\lambda, \\ b(\cos \beta_0 - \cos \beta) &= k\lambda, \\ c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma) &= l\lambda. \end{aligned}$$

式中 a ， b ， c 分别为三维光栅在三个方向的间距， α ， β ， γ 分别为X射线在三个方向的出射角。

正当劳厄对其实验进行理论推导时，索末菲出资购买闪锌矿晶体和测角头，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射线衍射清晰的四重对称衍射图(见图6)。25年后，普朗克在柏林的一次物理学会上的讲演中曾讲到这件事：“那是1912年6月14日，就在这里，我清楚地记得，当劳厄先生简单地介绍了他的理论后，给我们看了他的第一批照片(注：CuSO₄晶体X射线衍射斑点照片，见图4)……，听众并未完全信服，似乎仍有所期待……，但是当看到ZnS典型劳厄图后(见图6)，……每个听众都认识到一件伟大的事发生了……”。

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，Laue；实验部分，Friedrich，Knipping》在德国巴伐利亚科学院会议上宣读。同年在该科学院院刊发表。后来，劳厄选了5个波长标定了ZnS四重对称衍射斑点，这是把X射线衍射与晶体结构定量地联系的一个重要进展。一年后，小布拉格(W. L. Bragg)指出其结果不正确。

X射线晶体衍射的发现解决了当时科学上两大难题，即证实了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(A. Einstein)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。

劳厄等人的ZnS晶体X射线衍射照片发表后不到一个月就传到英国，引起布拉格父子(W. H. Bragg，W. L. Bragg，见图7)的极大关注。当时，老布拉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。小布拉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，老布拉格试图用粒子学说解释劳厄等人的实验结



图7 (a)W.H.布拉格；(b)W.L.布拉格

果。小布拉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。同年10月就导出了著名的布拉格方程:

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

小布拉格从剑桥大学化学系教授Pole及Barlow(独立地推导出230个空间群的三个学者之一)那里学到闪锌矿ZnS晶体具有面心立方密堆排列的结构,从而成功地用连续X射线谱(白光)及布拉格方程标定劳厄等的四重对称衍射图中所有斑点所属的晶带指数,每一个晶带的众多晶面的衍射斑点都坐落在一个椭圆上,成功地对连续X射线谱的ZnS晶体衍射斑点进行了标定。小布拉格将他的标定结果告诉了他父亲,但是老布拉格还是将信将疑,不肯放弃他一直坚持的粒子学说,认为这可能是X射线中伴随有电磁波引起的。为了照顾父亲的意见,小布拉格关于X射线衍射的第一篇文章取题为*The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*(《晶体对短电磁波的衍射》),于1912年11月11日在剑桥哲学学会会刊上刊登。威尔逊建议小布拉格用解理的云母片做反射实验,实验只在一些特定的较窄的角度范围内才得到X射线明锐的反射,当晶体绕垂直方向转动时,这个强反射也随之转动,犹如镜面反射一样。实验结果增强了小布拉格的信心,断然否定了老布拉格的粒子学说。他给*Science Progress*(科学进展)投去第二篇论文*X-ray and Crystal*(《X射线与晶体》),于1913年1月刊出。该文的摘要“Reflection of X-ray”(X射线反射)于1912年12月12日在*Nature*(自然)杂志刊出。小布拉格本想凭这两篇论文确定他在发明反射方程方面的优先权,并要求老布拉格等他的文章发表后再向外界透露有关内容。但是老布拉格对小布拉格的结果兴奋至极,不顾小布拉格的忠告,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*Nature*杂志刊出。在后一篇论文中他写

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拉格的非凡远见。

布拉格方程反映了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。

布拉格方程的创立,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。为此,1915年布拉格父子荣获诺贝尔物理学奖。

布拉格父子荣获诺贝尔物理学奖是当之无愧的,但遗憾的是,正是这个大奖使他们父子关系紧张。小布拉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拉格方程而苦恼终生。

晶体X射线衍射的发现和劳厄方程以及布拉格方程的建立标志了X射线晶体学的诞生。

3 X射线晶体学的发展

在X射线衍射现象发现以前,晶体学已走了一段漫长的路程。晶体学的研究始于17世纪。1611年,开普勒就试图解释雪花的六边形结构,定量晶体学是从1780年卡朗吉奥(Carangeot)发明接触测角计开始的。1809年,沃拉斯顿(W.H. Wollaston)发明了光学测角计。测角计的发明,为形态晶体学建立了三条基本的定律:(1)自然生长的晶体是具有平面的;(2)晶面间的角度是化学成分的一种特征,就是说,不管晶体的大小如何,也不管晶面间的相对大小如何,每种晶体的面间夹角都保持不变;(3)把每一晶体不在同一平面上的三边作为晶轴,则总有可能在这三轴上选定各自的单位长度,而使所有观察到的晶面与此三轴相交于有理位置,这就是所谓有理位置定律。

1830年,赫塞耳(J.H.Hessel)证明,点对称一共有32种,称为对称类。对称元素组合的分类为矿物晶体的分类奠定了基础。可以看到,在19世纪后半叶,晶体学主要还是矿物学家的事,只是在最后的20年中,化学家才加入到晶体学家的行

列中来,当时有许多有机的以及无机的晶体性质引起了他们的注意。

奥伊(A.R.J.Haüy, 1742—1826)在1784年发表了《晶体结构理论》一文,这篇论文可以说为晶体学成为一门科学奠定了基础。熊夫利(A.Schoenflies)与费多罗夫(E.von Fedorov)分别于1891年确定了对称元素在无限空间的周期性排列一共有230种不同的组合,换句话说,一共有230种空间群。

当时,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了测定,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。只有在晶体X射线晶体学创立以后,晶体结构的研究才进入原子排列的层次上,它给人们提供了原子、分子在晶体中的微观排列图像,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。X射线光谱学的发展,使我们认识到原子结构的规律性,并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。X射线是在原子/分子尺度上揭示物质结构和生命现象的理想探针,X射线应用于晶体学研究,促进了X射线晶体学的发展,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。

X射线、电子和中子的相继发现,晶体结构分析方法由光学显微术发展到X射线衍射、电子显微术和中子衍射等。研究对象和领域大大扩展,晶体结构分析延伸到化学、矿物学和生物学等学科,使结构化学和矿物晶体学面目一新,并为创建分子生物学做出了重大贡献。由于篇幅限制,本节仅对目前X射线晶体学研究中应用的光源、探测器、数据分析和实验技术的新发展作简要介绍。

3.1 光源^[2]

当高速运动的电子与物质相碰撞时会发生两种形式的能量交换:一种是电子运动突然受到阻止,产生极大的负加速度,由经典电动力学可知,必然会产生一个电磁波。由于数量很大的电子所具有的动能不同,穿透物质深浅不同,动能降低多少不一,因此,产生的X射线波长也不一样。由它给出的波长连续变化的谱带,称为“白色”X射线或韧致辐射,韧致辐射与物质的性质无关。另一种能量交换形式是,高速运动的电子把原子内层(例如K层)的电子轰出,原子被电离,当外层电子跃迁进入内层空位时,位能下降而发出X射线。这类X射线波长由碰撞物质所决定,不同的材料具有不同的特定波长,称为特征X射线或特征辐射。X射线晶体结构分析都是应用特征X射线。

早期使用的X射线管实际上是阴极射线管,效率非常低(见图8)。19世纪出现可拆式X射线管,这种X射线管在真空下工作,配有真空系



图8 热阴极管



图9 密封式X射线管

统,使用时需要抽真空,使管内真空度达到 10^{-5} Pa或更佳的真空度。不同元素的X射线靶可以随时更换,灯丝损坏后也可以更换,这种管的寿命可以说是无限的。但使用不方便,目前基本不再使用。

由于真空技术的发展,密封式X射线管诞生了。这是目前最常使用的X射线管,它的靶和灯丝密封在高真空的绝缘壳体内(见图9)。绝缘壳体的材质有玻璃和陶瓷两种,两者的安装尺寸与结构是一样的,可以互换使用。前者使用历史长,后者是前者的改进型,用陶瓷代替玻璃制作绝缘的高真空的密封壳体。由于陶瓷能够进行精密加工,灯丝能够精确定位;而且陶瓷的热膨胀系数小,X射线管工作时灯丝的位置受管体温度升高的影响大大小于玻璃管体,密封性更好。因而,陶瓷管的强度、寿命都优于玻璃管。更换管子后,衍射仪的零点不用重新校正。对于铜或钼靶,目前密封式X射线管功率只能达到2—3 kW左右。

随着研究工作的开拓,密封式X射线管的X射线强度不能满足需要,出现了旋转阳极,又称转靶。转靶X射线发生器是目前最实用的高强度X射线发生装置(见图10)。阳极设计成圆柱体形,柱面作为靶面,阳极用水冷却。工作时阳极圆柱高速旋转,这样靶面受电子束轰击的部位不再是一个点或一条线段,而是被延展成阳极柱体上的一段柱面,使受热面积展开,大大增强靶面的冷却效率。X射线转靶的功率远远超过前两种X射线管。对于铜或钼靶,转靶X射线发生器功率最高可达90 kW。

提高X射线源亮度的途径除了采用高功率的旋转阳极X射线发生器外,还可采用微焦点的X射线管。设计尽可能细小的焦点,由于焦斑尺寸小,能够大大地提高X射线源的亮度,但总的功率负载却减小,因此微焦点X射线发生器是十分节能的。目前微焦点X射线管的焦点直径

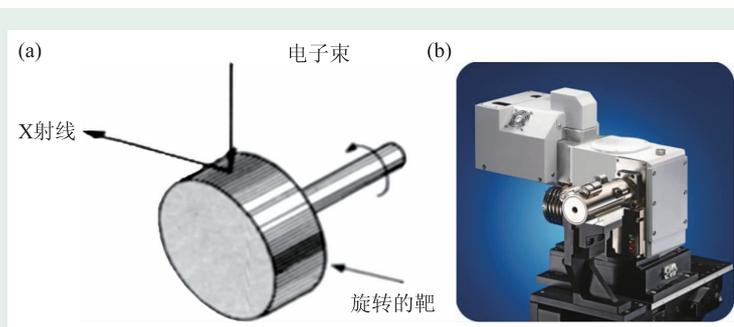


图10 旋转阳极(a)和转靶X射线发生器(b)

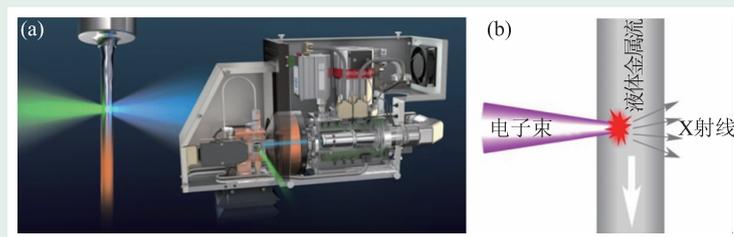


图11 液体金属靶X射线发生器(a)和液体金属靶(b)

可以达 $12\ \mu\text{m}$ 甚至更小。将几十瓦的微焦点X射线管与适当的光学元件结合,其X射线强度可达 3×10^{10} cps/mm² (Cu K α),是功率为5 kW的转靶X射线发生器的8倍。

近年出现的液体金属靶(见图11),它是用电子束轰击高速喷射的金属液体,从而产生高强度的X射线,功率可大于500 kW。液体金属可重复使用,寿命长。但价格非常昂贵,目前世界上只有几台。

1947年, Elder等人^[3]在美国通用电气实验室的70 MeV电子同步加速器上观察和研究了同步辐射光(SR)的性质,标志着SR光源新时代的开始。20世纪50年代,前苏联和美国的科学家都进行了大量实验,并与理论计算进行比较,60年代初,开始了SR应用可行性的研究,SR的应用很快进入了实用阶段。理论和实验结果表明,SR光源具有频谱宽、亮度高、准直性好、偏振性和时间结构均好等优点(见图12),是常规光源不具备的异常优越的特征。20世纪80年代中期,已有20个SR专用同步加速器在运行,还有若干个正在建造。第二代SR装置是SR专用装置,在加速器的设计上,使SR获得最佳输出。因此,第二

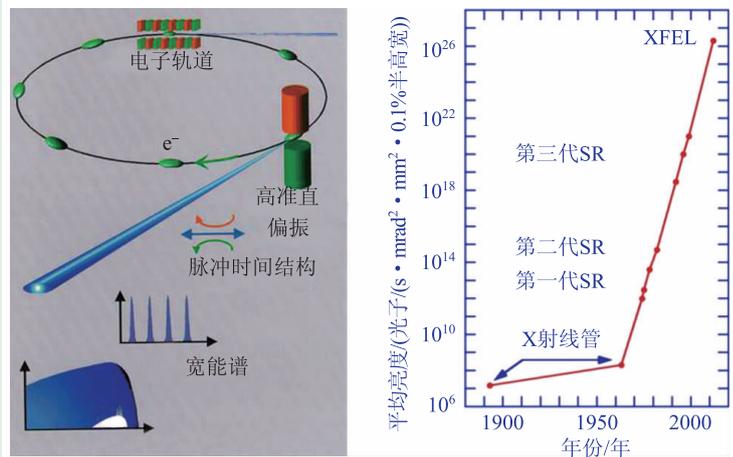


图12 同步辐射光源特性

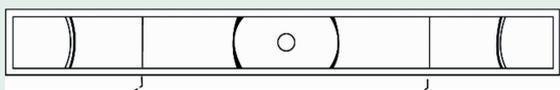


图13 感光底片

代SR光源具有高的亮度，小的发散度，更好地体现了SR光源的特点。随着SR应用的普及和发展，要求更高质量的SR光源，导致第三代SR光源的设计、建造和运行。SR从1947年发现至今已从第一代装置发展到第三代装置，目前，全世界有21个国家已经拥有(或即将拥有)加速器驱动的大型同步辐射源，共49台运行装置(其中第三代、第二代、第一代同步辐射光源和FEL装置分别为16, 23, 7, 3台)，19台在建装置(其中第三代、第二代同步辐射光源和FEL装置分别为6, 2, 11台)。目前我国已建成4台SR装置，其中包括北京正负电子对撞机(BEPC)的同步辐射装置(BSRF)、合肥国家同步辐射实验室(HFSRF)、台湾竹波同步辐射研究中心(SRRC)和上海光源(SSRF)。

基于射频电子直线加速器的高增益X射线自由电子激光(XFEL)是新一代光源的代表。XFEL是连续可调的强相干光源，它辐射的光脉冲具有超短的时间结构(可达飞秒量级，比第三代同步辐射光源短2—3个量级)和极高的峰值亮度(比第三代同步辐射光源高出8—11个数量级)，完全相干，可工作在软X射线至硬X射线(10—0.1 nm)波段。XFEL综合了X射线和激光的优势，即短波

长、短脉宽、高亮度和完全相干，这是其他光源所无法比拟和替代的。高增益自由电子激光的概念是1980年提出的，1996年在实验上首次证实。我国的FEL研究工作起步于1986年。BFEL是一台由我国建造的工作在中红外波段(10 μm)的振荡器型自由电子激光装置，于1994年在亚洲率先实现了饱和出光，该装置及其关键设备的性能均达到当时国际先进水平，使我国这一高技术领域在国际上占有一席之地。世界上第一台亚纳米波段硬X射线自由电子激光(HXFEL)装置——

“线性加速器相干光源”(linear accelerator (or linac) coherent light source, 简称为LCLS)于2009年4月在美国斯坦福直线加速器中心(SLAC)建成，LCLS可发射波长不短于0.15 nm的硬X射线飞秒(fs)激光脉冲(1 fs等于1 s的千万亿分之一)，亮度比第三代同步辐射光源亮10亿倍。国际上X射线自由电子激光发展十分迅速，已建成3台硬X射线、2台软X射线FEL用户装置，另有4台硬X射线与5台软X射线FEL装置以及束线和实验站正在建造和预研中，多台X射线XFEL装置正在建设和设计中。

3.2 探测器^[2,4]

1916年德拜和谢乐，1917年赫耳，各自独立地发明了X射线衍射的粉末法。很长时间，人们都是采用感光底片来记录X射线衍射的方向和强度(见图13)。它实际上是一种2维探测器，分辨率高，但动态范围小，灵敏度低，使用和处理繁琐。

气体探测器种类较多，其中结构最简单的是电离室。电离室因其结构简单，制作方便，目前作为强度检测手段仍广泛应用于同步辐射光束线与实验站。

1945年，美国海军研究室Friedman发表了第一台采用点探测器测量X射线强度的粉末衍射仪，当时使用的探测器是盖革—弥勒计数器，它

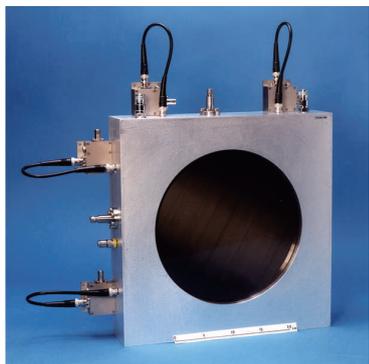


图14 多丝位敏探测器

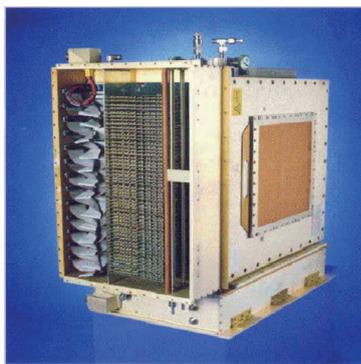


图15 闪烁探测器

是一种气体电离探测器，由H.盖革和P.弥勒在1928年发明，简称为G—M计数器。其主要优点是灵敏度高，脉冲幅度大；主要缺点是不能鉴别粒子的能量和粒子的种类，不能进行快计数。

正比计数管用气体作为工作物质，是一种输出脉冲幅度与初始电离有正比关系的粒子探测器，可以用它来计数单个粒子，并根据输出信号的脉冲高度来确定入射辐射的能量。根据充气的方式不同，正比计数器可以分为流动气体和密封气体两种形式。其能量分辨率和线性响应较好，探测效率高，寿命长，目前X射线探测器多采用正比计数器阵列和装有多根阳极丝和阴极丝的多丝正比室(见图14)，以获得更大的有效观测面积和位置灵敏。位置灵敏探测器不仅能够测量入射X射线光子的数量和能量，而且可以确定其在一维或二维平面内的位置。位置分辨可达0.1—0.3 mm，能量分辨率可优于20%，动态范围小于 10^6 cps，响应时间为微秒级。

以NaI(Tl)为代表的闪烁探测器主要由闪烁晶体和光电倍增管组合而成。目前，闪烁探测器仍是同步辐射及常规X射线衍射、散射等实验中通用性较好的检测器之一(见图15)。常用的闪烁体大体上可以分为三类：无机闪烁体、有机闪烁体、气体闪烁体。它的主要优点是对较宽范围波长的X射线均具有很高的量子效率(接近100%)，而且稳定性好，使用寿命长，计数范围和动力学范围大(为 $0.1—3 \times 10^6$)，价格相对便宜，缺点是能量分辨能力差，约为40%左右。

能量分辨率最好的探测器当属半导体探测器

(见图16)。半导体探测器的能量分辨率比气体探测器大约高一个量级，也比闪烁体探测器高。通常用作X射线能谱测量的半导体探测器有Si(Li)探测器和Ge(Li)探测器。Si(Li)探测器可以用来探测较低能量的X射线，而高纯锗探测器则适用于探测中、高能X射线。半导体探测器的探测效率接近100%，能量分辨率在2%左右。除此之外，它还有以下优点：脉冲上升时间较短，可用于快速测量；窗可以做得很薄，可测量低能X射线；结构简单，体积轻巧，不用很高电压。半导

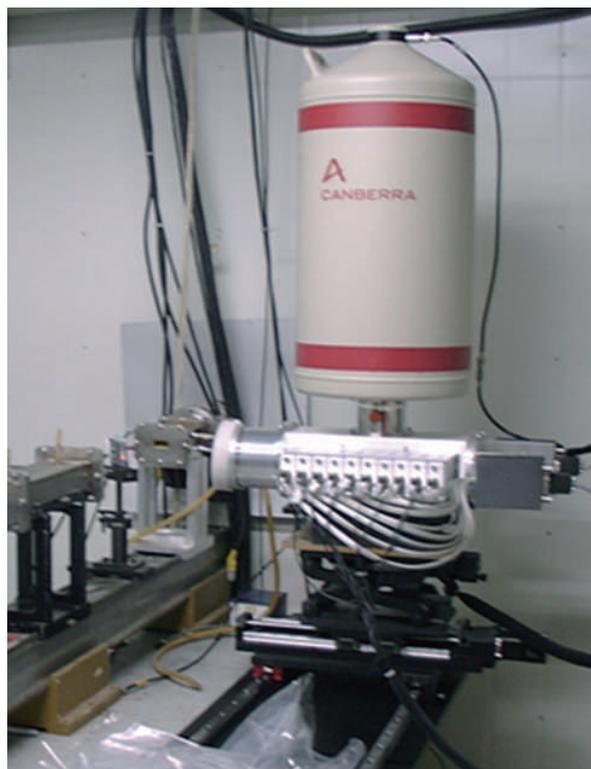


图16 半导体探测器

体探测器的缺点是：饱和计数值较低，一般在 10^4 cps的量级，难以做大，对高能辐射和低强度辐射测量困难；输出信号小，读出电子学线路相对复杂；为了提高能量分辨率，一般需要液氮冷却。近十多年，由于技术的进步，也有不需要液氮冷却的。

随着科学技术不断发展，科学家在硅锂Si(Li)、高纯锗HPGe等探测器的基础上研制出许多新型的半导体探测器，如硅微条探测器、像素阵列探测器、电荷耦合器件探测器等，并得到广泛应用。

20世纪80年代末和90年代初，出现了成像板(IP)和电荷耦合器件(CCD)，这些二维数字化X射线探测器的应用能够大幅度地提高衍射数据收集速度和灵敏度，给X射线晶体结构分析带来了突破性的进展。采用面探测器可以同时测量众多衍射点，因而能够使数据收集速度提高几个数量级，而且由于其灵敏度高，对于弱衍射能力或小尺寸的晶体样品也能获得高质量的衍射数据，因此，在目前同步辐射衍射实验中，面探测器已经基本取代了传统的四圆衍射仪和照相法而成为X射线晶体结构分析的主要手段。

成像板于20世纪70年代由日本富士胶片公司为医学X射线成像而开发，成像板(IP，见图17)的工作原理基于光励荧光(PSL)。IP具有灵敏度高，动态线性范围宽，空间分辨率较高，测量面积大，位置灵敏度高，背景低，可重复使用以及操作简单等优点，但测量、读出和消光需要分开进行，读出时间一般需要几十秒，相对于CCD

来说，读出时间过长。

CCD属固体探测器的一种(见图18)，探测器阵列中的每个单元都相当于一个金属氧化物半导体电容(MOS)。在CCD各个栅极上，加上具有相对相位延迟的时钟脉冲，就可以实现电荷转移，配备适当的读出电子学线路，就可以得到一维或二维CCD阵列。X射线CCD探测器可分为直接探测和间接探测两类。CCD的空间分辨率取决于像素的大小，CCD的视场尺寸也与像素的大小相联系。利用不同形式的光耦合系统，可以按照实验要求订制高分辨率、较小视场的CCD或低分辨率、较大视场的CCD。目前常见的CCD像素一般在几个到十几个微米，相应的视场尺寸为几个到几十个毫米。CCD的读出时间很快，一般在几十到几百毫秒量级。此外，暗电流噪声会影响CCD的探测效果，有效的冷却技术会提高CCD探测器的质量。

硅微条探测器(SMD)是近十几年来首先在高能物理研究领域迅速发展起来的一种定点探测器(见图19)。早先的硅微条探测器为单边读出，随着水平的提高，采用了双金属层等新技术工艺，研制成功双边读出的硅微条探测器。其优点是：非常好的位置分辨率(微米量级)，很高的能量分辨率(比气体探测器约高一个数量级)，很宽的线性范围，非常快的响应时间(5 ns左右)，可以实现高计数率，可超过 $10^8/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$ 。缺点是对辐射损伤比较灵敏，电子学线路相对复杂，大面积制作成本较高。由于其出色的空间分辨能力和



图17 成像板



图18 CCD探测器

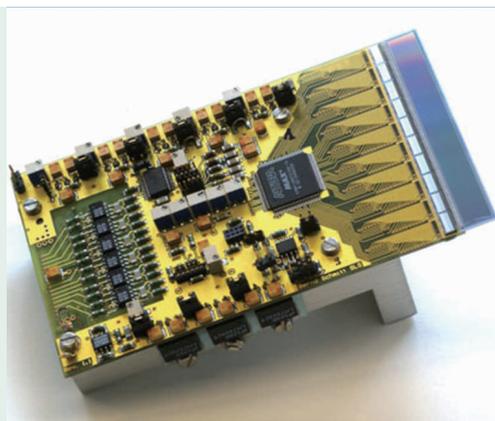


图19 瑞士光源开发的硅微条探测器 MYTHEN

高速响应能力,目前在同步辐射领域,尤其是在第三代光源上的应用越来越多。

随着科学技术的进步,X射线探测器发展很快,如近年出现的像素阵列探测器、64元CdTe探测器等,不仅提高了实验精度和效率,同时也为新的实验方法和应用领域的拓展提供了可能。鉴于篇幅所限,不一一论述。

4 X射线衍射分析软件与晶体学数据库^[2]

晶体X射线衍射数据采集后,只有在对衍射数据进行处理、分析后,才能得到晶体结构的具体信息。因此,X射线分析软件的发展和晶体学数据库的建立与扩大,一直是X射线晶体学工作者努力的目标。

20世纪初,X射线粉末衍射技术得到广泛的应用,集中收集已知物相的衍射图谱变得很有必要。20世纪30年代末,两篇有关用于物相分析的粉末数据的存档与使用的文章的发表,引起科学家的高度重视。粉末衍射化学分析联合委员会于1941年成立,他们建立了第一个X射线粉末衍射数据的参考书目,后来就成了现在所熟知的粉末衍射文件(PDF)。它的建立最初受到了美国测试与材料委员会E-4(ASTM)的支持。在以后的20年里,其他专业团体也给予了支持,促使了1969年粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)的成立。JCPDS继续维持PDF的使命。1978年,为了将这项科学努力扩大至全球联合,这个组织更名为国际衍射数据中心(The International Centre for Diffraction Data, ICDD),在全世界各国发展会员,中国也是其中一个会员国。为了便于晶体结构分析工作进行,目前,国际上一些著名的大学、研究机构建设了内容丰富的晶体学数据库,下面介绍几个主要的晶体学数据库。

4.1 国际衍射数据中心(ICDD)

ICDD是一个非盈利的科学组织,致力于收集、编辑、出版和发行用于晶态材料鉴定的粉末衍射

数据。ICDD的会员来自全球学术界、政府及工业界的代表。它致力于通过在全球范围内收集数据,提供大量经过编辑审核的标准化数据,添加新的结构数据和材料分类数据,以及提供质量评估、思想和信息交流的各种平台。

ICDD数据库是目前世界上收集规模最大、最广的粉末X射线衍射数据库。PDF是含盖了2000余种期刊和成千上万作者成就的集体著作。2012年版的PDF收集了328660个物相条目。每一个数据条目包含该物相的多晶衍射的 $d-I/I_0$ 值(d 为面间距, I/I_0 为强度比)、晶体的化学名、矿物名、结构式、晶系、空间群、晶胞参数、密度、实验条件、参考文献等等。新格式版PDF-4还包括了每种物相的数字化图谱、分子图形和原子参数等,最大特点是衍射数据按数据类型储存在数据表中,更适合计算机程序的应用,可用于Rietveld分析法、参考比强度(RIR)法和全谱分析法三种方法。

PDF的使用需要获得ICDD的许可。ICDD的网址为<http://www.icdd.com>。

4.2 无机晶体结构数据库(The Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)

此数据库由德国FIZ(Fachinformationszentrum Karlsruhe)和GMELIN Institute Frankfurt联合编辑。它收集并提供到目前为止所有试验测定的,除了金属和合金以外的,不含C—H或C—C键但至少含一个非金属元素(H, He, B, C, N, O, F, Ne···)的,其原子坐标已完成测定的无机物晶体结构的信息,包括化学名和化学式,矿物名和相名称,以及晶胞参数、空间群、原子坐标、热参数、位置占位度、R因子及有关文献等各种信息。该数据库从1913年开始出版,至今已包含近10万条化合物目录。数据库每年更新两次,每次更新会增加约2000种新化合物,所有的数据都是由专家记录并且经过几次的修正,是国际最权威的无机晶体结构数据库。截止到2013年9月,ICSD收集了150054个无机化合物晶体结构数据,包

括 1716 个元素的晶体结构, 30968 个二元化合物数据, 60640 个三元化合物数据, 56730 个四元以及五元化合物数据, 其中约 122000 条被确认了结构类型。

ICSD 的网址为 <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>。

4.3 剑桥结构数据库 (Cambridge Structural Database System, CSDS)

它是由剑桥晶体学数据中心 (Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC) 发展的基于 X 射线和中子衍射实验的唯一的分子有机晶体、金属有机分子及配位化合物晶体的结构数据库。CSDS 收集自 1935 年到现在已发表的所有原子个数 (包括氢原子) 在 500 以内的有机及金属有机化合物和金属络合物晶体数据, 约 272000 个, 并对收集的数据进行严格评审。随着聚合物数据库 (Polymer Database, PDB) 和核酸数据库 (Nucleic Acid Database, NDB) 的快速发展, CSDS 不再包括低核苷酸的数据, 但增加了高分子的数据。

CSDS 包括功能完整的应用软件, 不仅具有数十种查询化合物的方法, 还提供了分子结构信息统计方法和三维图像演示方法, 以帮助研究人员寻找、观察、分析和总结有关的化合物信息。CSDS 软件分为基本软件系统和图形软件系统。CSDS 每年有三次数据更新, 用户可以从 CCDC 的网页上下载新的数据: http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd_system/conquest/csd_updates。

CCDC 每年年底发布新版本的 CSDS。CSDS 操作平台为 Windows/UNIX/LINUX/Mac OS。

4.4 蛋白质数据库 (Protein Data Bank, PDB)

蛋白质数据库 (PDB) 是由美国国家科学基金会、能源部的生物和环境研究所、药品科学研究所和医药图书馆共同资助, 由新泽西州立大学 Rutgers 分校和位于加利福尼亚大学的圣地亚哥超级计算机中心和 NIST 的生物技术先进研究中心联合建立。其目标是通过 PDB 尽量广泛地传播其收集的信息。PDB 数据库是全世界最完整的包含蛋白质、核酸、蛋白质-核酸复合物及病毒等生物大分子的 3 维结构的数据库, 它的内容主要是根据 X 射线衍射和核磁共振得到的实验数据。通过这些数据, 可以找到用户所关心的分子结构, 对这些结构进行简单的分析或下载相关数据。该网站还提供与其他许多相关网站的链接。PDB 的资源包括 WWW 查询软件和 CD-ROM 版数据库及相关查询软件。

至 2014 年 6 月 17 日共收集的数据见表 1。

4.5 晶体学公开数据库 (Crystallography Open Database, COD)

它是由美国的国家科学基金会 (NSF)、美国矿物学会 (MSA)、加拿大矿物协会 (MAC) 和欧洲矿物学杂志 (EJM) 联合支持创办的对公众公开的晶体学数据库。所含各种晶体学数据是由各种组织、机构或个人捐助的。已收集有近两万个晶体

表 1 蛋白质数据库收集的数据 (至 2014 年 6 月 17 日)*

实验方法	蛋白质	核酸	蛋白质-核酸络合物	其他	总数
X 射线衍射	83452	1530	4347	4	89333
核磁共振	9158	1083	210	7	10485
电镜	550	56	176	0	782
混合	59	3	2	1	65
其他	155	4	6	13	178
总数	93401	2676	4741	25	100843

*蛋白质数据库的网址为 <http://www.pdb.bnl.gov/>

结构数据。每个晶体的数据包括晶胞参数、原子坐标、文献资料等，是按CIF格式记录的。

COD的网址为 <http://www.crystallography.net> 或 <http://cod.ibtl.it/>。

4.6 金属数据库(Crystmet)

它是由加拿大科学技术情报研究所(Canada Institute of Science and Technology Information)建立的，收集了1913年以来金属单质、金属化合物和固溶体的晶体学数据。目前该库约有条目60000多条，其中80%以上有原子坐标，其余的条目只包含晶胞参数和空间格子类型的信息。

金属数据库的网址：<http://www.tothcanada.com>。

随着计算机技术的发展，针对单晶和粉末X射线衍射的应用，国内外的科学家编写了大量的分析计算软件，很多是免费提供的，可以从中找到适用的衍射分析软件，如粉末衍射CCP14(Collaborative Computational Project Number 14，网址：<http://www.ccp14.ac.uk>)是一个可提供许多粉末衍射分析共享软件的平台。晶星晶体结构网(Crystal Structure Web，网址：<http://www.crystalstar.org>)是国内一个晶体结构专业网站，集知识性、学术性、资料性为一体。该网站主要包括4个方面：晶体结构教学、三维典型结构模型、晶体学软件库和晶体学数据库。国内外共享的晶体学软件在晶星晶体结构网站上均有详细介绍，并提供免费下载。微构分析实验室网(<http://www.msai.net>)是微构分析测试中心的网站，该中心是面向社会各界提供X射线衍射分析为主的测试服务实验室，网页上开辟了一个专栏(名称为“网上资料室”)，目的是普及X射线衍射分析实验技术。

目前，X射线衍射仪的生产厂家也同时供应通用的、集

成的X射线衍射分析软件，并可提供一些专用的应用分析软件，这对于相关的企业更为实用。

5 X射线晶体学实验技术的新发展

早期晶体学的研究依附于矿物学，晶体学最初是作为矿物学的一个分支，当时典型的晶体样品是由矿物提供。研究晶体形态最重要的仪器是光学测角仪，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。偏光显微镜是研究和鉴别矿物样品的重要工具，图20展示了17，18，19世纪使用的光学显微镜，那时的晶体学的研究只停留在晶体形态学的宏观层次。

X射线衍射的粉末法的发明，为此后研究微晶结构建立了基础。1919年，尼格利(P. Liggi)发展了周转照相机，1924年，魏森伯(K. Weissenberg)发展了动片法，1926年贝尔纳(D. J. Bernal)的论文系统地总结和解释了这些照相的方法。这些技术在20世纪30年代得到了广泛的应用，粉末法进入了一个成熟时期，在合金结构分析方面发挥了无比的威力。晶体学理论和技术的发展是和材料研究的发展分不开的。许多材料的物理和化

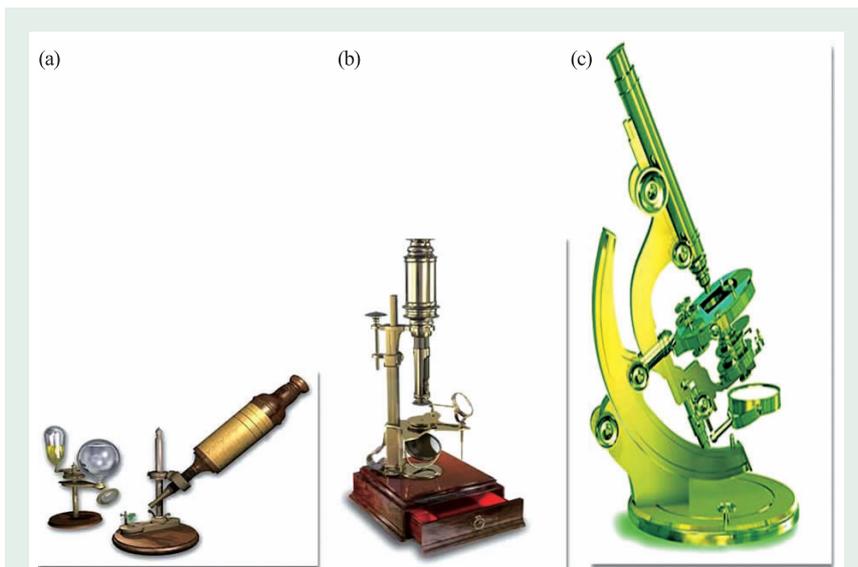


图20 (a)17世纪胡克显微镜；(b)18世纪卡夫显微镜；(c)19世纪wenham显微镜

Cryostats for Nanoscience

Micro-Spectroscopy



Ultra Low Vibrations
(3 - 5 nm)
Customized
Laboratory Systems
< 4 K to 800 K Operation



Photoluminescence
Microscope

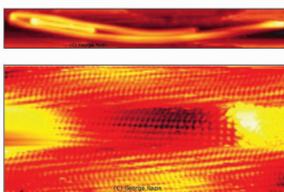


Optical image of resolved QD
array with cryocooler
operating

(courtesy of Prof E. Pelucchi)

Scanning Probe Microscopy
(SPM)

Ultra-High Vacuum
Atomically Resolved Imaging
Nanoscience Applications



Lattice resolved image of CNT with ultra-
low vibration liquid helium free system
(courtesy of Prof G. Nazin)



Advanced Research
Systems

Email: ars@arscryo.com

www.arscryo.com

学性质首先决定于材料内部的结构，即原子在材料内部的排列方式，其次是晶体的完美性，它与晶体缺陷有关，还与晶体内部的点阵振动及磁矩分布状态等有关。20世纪20—30年代，原子散射因数概念建立，并在晶体结构分析中加以计算及量度。离子半径这个概念也建立起来了。利用离子半径及空间群的方法来测定晶体结构，成为那个时期的一种通用方法。当时X射线晶体学的研究已扩展到化学、冶金等领域，这个时期X射线光源、分析理论和分析方法都有很大的发展，可以对X射线衍射强度进行精确的测量。科学技术的进步，使检测X射线与物质相互作用所产生的各种信号成为可能，因而，出现了种类繁多的探测技术和相应的实验方法，如X射线形貌术、X射线小角散射、X射线吸收谱、X射线荧光谱、X射线光电子谱等等。到了20世纪60年代，X射线衍射结构分析进入生物学领域，DNA双螺旋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。

今天，我们已进入这样一个时代，有了X射线晶体学，有了电子衍射及中子衍射，再配合电子显微技术，就有可能接近于看到固体内的原子，有可能了解固体表面的反应，有可能了解相变的机理和原子的协作运动。所有这些，使我们不得不回想起劳厄、弗里德里希和克里平当时那个看起来很简单的实验，不得不回想起布拉格父子揭开晶体结构分析的序幕，不得不回首敬望所有为X射线晶体学发展做出贡献的人。

X射线晶体学的发展很快，应写的内容日新月异，层出不穷，异常丰富，作者虽尽力追及X射线晶体学发展的步伐，但正如一条奔腾向前的河流，任何凝固在纸面上的东西至多只能反映它的一个截面。加之，作者学识水平的限制，不可能对当今X射线晶体学的发展作出完整的概述，缺点和错误在所难免，敬请读者不吝指正。

参考文献

- [1] 麦振洪. 物理, 2012, 41: 721
- [2] 晶体学学科发展专题(第6章). 内部资料, 科技部, 2013
- [3] Elder F R, Gurewitsch A M, Langmuir R V *et al.* Phys. Rev., 1947, 71: 829
- [4] 麦振洪等著. 同步辐射光源及其应用. 北京: 科学出版社, 2013