

X 射线晶体学的起源

王建安

(浙江大学哲学系科技史与科技哲学研究室, 杭州 310027)

1912 年是值得纪念的一年。在这一年里, 先是劳厄 (M. Laue, 1879—1960) 等发现了 X 射线的晶体衍射现象并给出了一个解释, 此后不久布拉格 (W. L. Bragg, 1890—1971, 后简称小布拉格) 又作了重新解释并借此获得了有关晶体结构的信息, 从而开始了 X 射线晶体学发展艰难但成果辉煌的历史。作为整个 X 射线晶体学史研究的第一步, 本文先对其起源作一全面的历史考查。

一、X 射线晶体衍射现象的发现和劳厄的解释

发现 X 射线晶体衍射现象的直接起因还得先从厄瓦耳说起。1912 年初, 他正在慕尼黑大学著名理论物理学家索末菲教授的指导下撰写《各向同性共振子的各向异性排列对光学性质的影响》的博士论文。一次, 他就其中的一些问题去请教在该校任编外讲师的劳厄。在两人的讨论过程中, 劳厄心中隐约闪现出一个想法: 如果 X 射线的波长与晶体中原子间距为同一数量级, 可能会有某种衍射现象发生。此后, 在劳厄的建议下, Friedrich 和 Knipping 从 4 月 21 日开始进行了 X 射线通过晶体的衍射实验, 不出二个星期他们就成功地获得了第一张 X 射线的晶体衍射照片。一个月之后的 6 月 8 日, 经索末菲之手劳厄、Friedrich 和 Knipping 向巴伐利亚科学院数学-物理学组提交了《X 射线的干涉现象》^[1]一文。在该文的理论部分中, 劳厄对 X 射线晶体衍射现象给出了第一个理论解释。

劳厄解释 X 射线晶体衍射现象的基本思想是: 如果晶体中的原子果真以点阵方式排列, 而 X 射线果真为电磁波并且其波长与点阵常

数为同一数量级, 则晶体将成为 X 射线的三维光栅, 从而产生衍射。从这一基本思想出发, 根据普遍的光学 (电磁学) 原理, 他还进一步推导了衍射强度的公式, 并求得了产生最大衍射的条件——一组包含 X 射线波长 λ 和三个整数参数 h_1, h_2, h_3 的方程组。

在这之后不到一个月, 劳厄又完成了另一篇题为《X 射线干涉现象理论的定量证明》^[2]的论文。为了方便起见, 劳厄选取他认为比较简单的立方晶体闪锌矿 ZnS (实际上他是将它当作简单立方晶体来处理的) 作为研究对象, 并使入射线平行该晶体的一个晶轴产生衍射, 该文的目的是, 就是要证明由此得到的衍射照片上的衍射斑点符合第一篇论文中求得的产生最大衍射的条件, 即与某一衍射斑相对应可以确定一组 h_1, h_2, h_3 和 λ 的值, 或者用现代的语言来说给衍射斑标定指数。

经过一系列计算, 劳厄首先确定了其中某些斑点是由波长为 $\lambda = 0.0564a$ (a 为闪锌矿晶体的点阵常数) 的入射 X 射线产生的。这些衍射斑的指数如表 1, 而其在照片上的位置则如图 1 所示。从图 1 可见, 除了表 1 中所列的六个衍射斑之外, 实际上还有若干个指数符合同样的衍射条件、因而本应出现的衍射斑却并未在照片上出现 (图 1 中仅标出 Σh^2 值而未圈点的位置)。

表 1

h_1	h_2	h_3	Σh^2
3	5	1	35
5	3	1	35
2	8	2	72
8	2	2	72
7	7	3	107
8	8	4	144

用同样的方法, 劳厄还标定了照片上其他一些

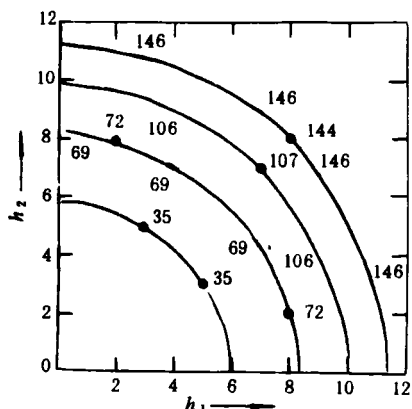


图1 波长 $\lambda=0.0564a$ 的入射线产生的各级衍射斑的指数标定

衍射斑, 并发现它们分别是由波长为 $0.0377a$, $0.0633a$, $0.1051a$ 和 $0.143a$ 的入射线所产生. 由此, 劳厄得出这样的结论: 闪锌矿为简单立方晶体, 其 X 射线衍射照片是由包含五种特定波长的入射 X 射线产生的.

二、小布拉格的重新解释和第一个晶体结构分析

劳厄的上述两篇论文发表之后不久, 引起了布拉格父子的关注. 当时, 老布拉格 (W. H. Bragg, 1862—1942, 小布拉格之父) 已是英国利兹大学的物理学教授, 而小布拉格则刚从剑桥大学毕业在卡文迪许实验室, 开始其科学研究的生涯.

这年暑假, 当布拉格一家在约克郡的海滨度假时, 父子俩便围绕着劳厄的论文讨论了起来. 由于都是 X 射线的微粒论者, 所以父子俩都试图用 X 射线的微粒理论来解释劳厄的照片, 但他们的尝试未能取得成功. 幸亏年轻的小布拉格并未固执己见, 当他返回剑桥反复研究后, 终于跳出了这条错误的思路而开始相信劳厄照片上的斑点的确应归结为一种波的衍射效应. 更为重要的是, 他还进一步注意到了劳厄对闪锌矿晶体衍射照片所作的定量分析中存在的问题, 即按照劳厄确定的五种波长本来应该形成的某些衍射斑实际上并未在照片上出

现. 如何解决这个问题? 经过长时间的苦思冥想, 灵感出现了, 他终于摆脱劳厄的特定波长的束缚, 进而提出了关于 X 射线晶体衍射的一种新颖、简洁的解释.

小布拉格的灵感来自一个实验事实和他本身三方面的知识背景. 其实验事实如图 2 所示, 当照相底片从靠近晶体的位置远移时, 底片上记录到的衍射斑由原来的近乎圆形变成了椭

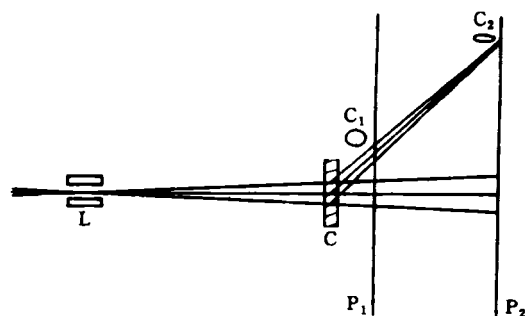


图2 衍射斑聚焦实验及小布拉格的解释
(图中 L 为铅屏, C 为晶体, C_1, C_2 为衍射斑, P_1, P_2 为底片位置)

圆形. 而其三方面的知识背景为: (1) 威尔逊关于白光的光栅衍射理论, 该理论指出, 当白光照射光栅时, 既可看作是复合光由光栅分解为光谱, 也可看作是一系列不规则脉冲在不同的衍射角度由光栅转变成具有不同周期的波列而形成光谱; (2) 汤姆孙关于 X 射线是一种波长甚短的不定形电磁辐射脉冲的理论; (3) Barlow 和 Pope 关于晶体中原子呈球状密排的晶体结构理论, 由此不难得出这些球状原子排列在一系列平行面上的结论. 综合上述实验事实和背景知识, 小布拉格猛然意识到, 劳厄照片上的斑点是来自晶体中原子面对 X 射线脉冲的反射. 图 3 是他用来解释其反射思想的示意图. 当一个 X 射线脉冲入射一单层原子面时, 按光学中的惠更斯作图法, 原子面上的各个原子所散射的子波就形成一个反射波, 和镜面的反射一样. 实际的晶体包含大量原子面 (图 3 仅示出五层), 每层均反射一小部分入射脉冲, 这样总的结果是有一脉冲波列被反射出来. 所以, 如同威尔逊所述光栅的作用一样, 晶体的作用是把脉冲变成若干单色波列. 换言之, 我们可以把脉

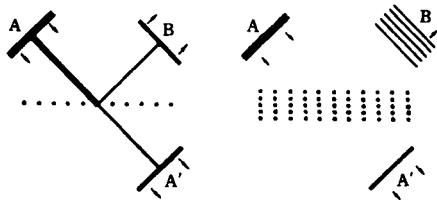


图3 原子面对 X 射线的反射

冲看成是具有一系列混合波长的 X 射线,晶体的作用就是将基波及其谐波从中分离出来进行反射.显而易见,基波的波长就是反射波中相邻两脉冲的程差,其值为 $2d\sin\theta$ (θ 为掠射角, d 为原子面间距),而谐波波长则分别为 $2d\sin\theta/2$, $2d\sin\theta/3, \dots$. 因此,各级波长由下式给出:

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

此处 n 是整数. 这个关系式便是著名的布拉格定律. 由此可见,其来源与现今教材上的推导是不一样的.

利用原子面反射的概念,小布拉格便轻而易举地解释了前述的实验事实(如图 2 所示). 当然,最关键的检验还是看它能否说明某些斑点的消失. 为此,小布拉格进一步提出,衍射斑的强度同时与反射 X 射线的能量和反射面的有效原子密度这两个因素有关. 这样,照片上衍射斑的强度就应该按照对应的反射 X 射线能量和反射面的有效原子密度的变化形成一个规则的变化序列;反之,衍射斑强度的变化则标志着对应的反射线能量和反射面原子密度的变化. 对于闪锌矿衍射的情况,小布拉格先假定其为简单立方晶体并做了核对,发现结果并非如此. 之后,他又按面心立方晶体处理进行核对,所得结果与实验和上述预期完全一致. 对应于各个斑点的各反射线波长都处在某一段内,而且该波段中部的反射线产生的衍射斑强度最强,两边减弱直至消失. 并且所有斑点的指数均全为奇数或全为偶数,这就正好说明了为什么劳厄解释中有些斑点会消失,原因是其指数并非全奇全偶. 这些结果,不仅证明了小布拉格的新解释的正确性,更为重要的是证明了能够用 X 射线来获得关于晶体结构特性的信息,事实上闪锌矿面心立方点阵的确定本物理

身就是一个 X 射线晶体结构分析,尽管还不是完整的分析.

就这样,在首次见到劳厄的论文之后不到四个月,小布拉格便在 1912 年 11 月 11 日以《晶体对短波长电磁波的衍射》^[3] 为题向剑桥哲学学会报告了上述研究成果. 令人惊讶的是,此文竟是他的第一篇科学论文. 在科学史上,一篇处女作(其作者仅 22 岁)能提出如此新颖的思想,实在是不多见的.

小布拉格的这些研究成果宣布以后,引起了剑桥大学化学系 Pope 教授的很大兴趣,因为它们似乎可以用来证实他和 Barlow 提出的理论. 他鼓励小布拉格用结构较为简单的碱金属卤化物作进一步的研究. 小布拉格很快拍摄了它们的衍射照片,结果表明其衍射图确实比闪锌矿简单. 这就为小布拉格成功地进行第一个完整的晶体结构分析提供了方便.

为了将整个分析建立在他的反射概念上,小布拉格首先论证了作为产生最大衍射条件的劳厄方程中的三个整数 h_1, h_2, h_3 , 即为产生该衍射的反射平面的密勒指数 h, k, l . 这样,给衍射斑标指数也就是确定产生该斑点的反射平面的密勒指数. 然后,他又用极射赤面投影法重构了衍射图. 经过这样的重构,他发现 KCl 晶体的四重对称衍射图显得十分“完整”,即全部衍射斑按照其指数的渐次变化形成一个完整的序列. 这种完整性反过来证明 KCl 晶体中散射中心按简单立方点阵排列. 相比之下, KBr, KI 和 ZnS 晶体的衍射图完整性就要差一些,即有些斑点消失了. 但如果仅观察其全奇指数斑点,则仍是相当完整的,这说明这些晶体中散射中心是按面心立方点阵排列的. 对于 NaCl 晶体衍射图,它既不同于 KCl 型又不同于 KBr 型. 为解释其差别,小布拉格假定原子的散射本领正比于原子量. 这样,在 KCl 中,由于 K 和 Cl 的原子量十分接近以至可认为该晶体实际上只包含一种散射中心;对 NaCl 来说,两种原子量相差较大,故该晶体中包含了两种不同的散射中心;而对于 KBr 和 KI,则又由于 Br 和 I 的原子量与 K 的原子量相差甚大,所以可忽略

K 而仅考虑卤原子散射中心。经过这样一番分析,小布拉格终于得到了四种碱金属卤化物的一个统一的 NaCl 型结构——分别由卤原子和金属原子组成的两个面心立方点阵的叠加,从而完成了第一个完整的晶体结构分析。

三、X 射线分光计的发明

对于小布拉格在剑桥取得的上述成果,老布拉格自然也非常感兴趣。不过起初老布拉格所关注的乃是它们对于研究 X 射线本性问题的价值。本来,小布拉格在给他的第一篇论文定标题时就避免使用“X 射线”一词,因为还很难肯定衍射效应究竟是 X 射线造成的还是伴随 X 射线的某种波动造成的。老布拉格发现,这个问题只要通过检查一下反射线是否还是 X 射线就可解决,一种简便而又为老布拉格所擅长的检查方法就是看反射线是否和 X 射线一样具有电离作用。1913 年 1 月,当他用他的电离室观察之后得出的结果是肯定的,这一结果使他最终放弃了 X 射线的微粒观点。在这个实验的基础上,两个月后他又进一步设计制成一台 X 射线分光计。这台仪器很象一台普通的光学光谱仪,其构造如图 4 所示。来自 X 射线管的 X 射线通过一狭缝系统准直后,入射到安置在试样台(可转动)上的晶体样品上,反射出来的 X 射线进入电离室(亦可转动),通过测量电离量来确定其强度。利用这台仪器,老布拉格又对反射 X 射线作了进一步的仔细研究,结果导致了特征 X 射线谱的发现,这就是除了小布拉格在解释劳厄照片时所假定的连续 X 射线之外,在高掠射角反射中(在劳厄照片中由于底片大小所限拍摄不到),还叠加有若干波长取决于对阴极材料的特征 X 射线。

X 射线分光计的发明和特征 X 射线谱的发现,为晶体结构分析提供了一种比分析衍射照片的方法更为有效的方法。1913 年夏,小布拉格在回家度假期间,利用他父亲对 X 射线谱的测量结果,进一步对碱金属卤化物及其他一些化合物的结构作了定量分析。首先,通过比较

不同晶面对某一特征 X 射线反射的掠射角的大小,得出了这些晶面间距之间的比例关系,再将这些比值与各类点阵相应的面间距的理论比值作对照,便可定量地证实他用劳厄照相法测得的结构。其次,从 X 射线谱的测量数值出发,还可求得各晶体中每个散射中心所含的分子数。计算表明,对 NaCl, ZnS, CaF₂ 和 CaCO₃ 晶体,此值基本相同,而 KCl 则正好小一半。这也正好说明 KCl 晶体由于 K 和 Cl 原子量十分接近,因而由面心立方变成了简单立方晶体。再次,通过对 X 射线谱中特征 X 射线的各级反射强度的分析,可揭示晶体中不同晶面的排列情况。最后,小布拉格还根据他所测得的 NaCl 结构,求出了所用特征 X 射线的波长值。上述这些分析,作为对用劳厄照相法测得的碱金属卤化物晶体结构的进一步证实,被一起写进了他的《根据 X 射线衍射分析所得若干晶体的结构》^[4]这篇论文中。

X 射线谱的测量在晶体结构分析中的这些应用,给解决重要的化合物金刚石的结构带来了希望。这时,老布拉格已在 X 射线谱的测量方面做了许多工作,而小布拉格则在晶体结构分析方面取得了一些经验,所以通过父子俩的合作来解决金刚石的结构便是十分自然的了。父子俩仅用了一个多月的时间就完成了结构测定并写出了《金刚石的结构》^[5]一文。该文开门见山,明确指出有两种不同的晶体结构分析法。第一种方法为劳厄照相法,通过确定照片上各斑点对应的反射面(即标指数)和比较各斑点的强弱,可以获得晶体中各原子面的排列情况和各原子面所含原子的相对数目,从而确定晶体的结构。第二种方法为分光计法,是通过分析晶体中各晶面对某一特征 X 射线的各级反射的位置(掠射角)和强度来确定晶体的结构。根据这两种方法的初步研究结果,他们首先假定金刚石结构乃是基于面心立方点阵。接着用分光计法进一步分析结构细节:首先用反射位置的数据求得金刚石结构面心立方晶胞内所含的碳原子数为 8 个;然后根据(111)晶面各级反射强度的比较,确定除了立方体顶角和面心位置上

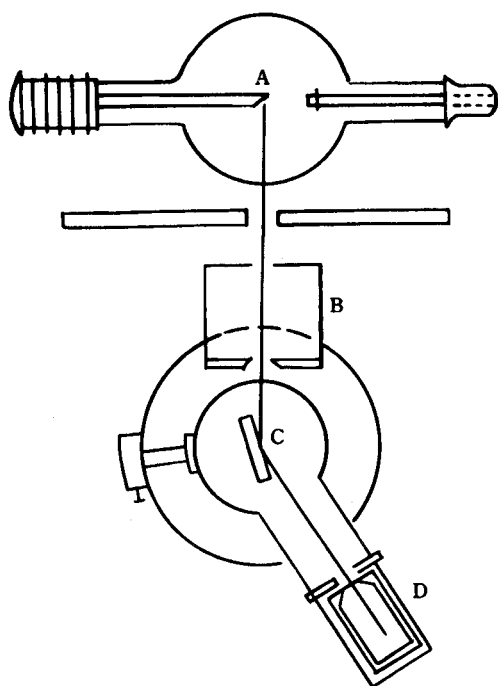


图4 X射线分光计

(A为X射线管,B为狭缝系统,C为晶体,D为电离室)

的4个碳原子外,其余4个碳原子则相对上述4个碳原子沿体对角线平移 $1/4$ 体对角线长度的位置上.金刚石的结构就是由这样两个面心立方点阵组成的.这一结论最后又用劳厄照相法作了验证.

金刚石结构的测定完美地说明了化学家们长期以来认为的碳原子的四个键按四面体形状排列的结论,这对尚处于新生阶段的X射线晶体学来说是一个非常重要的事件.它充分显示了X射线衍射用于分析晶体结构的有效性,使其开始为物理学家和化学家所普遍接受.

除了金刚石结构之外,暑假期间小布拉格还利用他父亲的分光计分析了更多的晶体结构,并在暑假结束回剑桥后不久完成了题为《X射线分光计对晶体的分析》^[6]的论文.该文中,小布拉格首次引入了对反射强度的定量分析.

其基本原理为:假定有两类原子层A和B,反射本领为 m_1 和 m_2 ,如它们彼此不重合[如金刚石中的(111)晶面]而是移动了面间距的 $1/n$,这时来自A,B两层的反射波就有相位差,对于 h 级反射,其值为 $2\pi h/n$,故两反射波合成后的强度为 $m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos(2\pi h/n)$.利用这种定量分析,他成功地测定了一个在当时看来十分复杂的黄铁矿(FeS_2)的结构.这个结构中的Fe原子组成一个面心立方点阵,S原子则并不在诸如立方体的顶角、面心或体心,而是可沿一根三重对称轴移动的,即出现了一个结构参数.这样,黄铁矿便成为第一个得到测定的具有一个参数的结构.

1914年初,布拉格父子开始写作《X射线与晶体结构》^[7]一书.在这本书中,父子俩总结了他们在X射线晶体学开创阶段所做的工作.同年8月,英德之间发生战争,父子俩不得不先后去从事军事科研.这样,正常的研究便被迫中断,X射线晶体学的开创工作也到此结束.

本文作者在从事X射线晶体学史的研究过程中,曾得到过钱临照、许良英、姚德昌等先生的指教,在此谨向他们表示由衷的感谢.

- [1] W. Fiedrich, P. Knipping und M. Laue, Sitzungsber. math-phys. Klasse der Königlich Bayer. Akad. Wiss. München, (1912), 303—322.
- [2] M. Laue, Sitzungsber. Math-Phys. Klasse der Königlich Bayer. Akad. Wiss. München, (1912), 363—373.
- [3] W. L. Bragg, Proc. Cambr. Phil. Soc. 17(1913), 43.
- [4] W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 89 (1913), 248.
- [5] W. H. Bragg and W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 89(1913), 277.
- [6] W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 89 (1914), 468.
- [7] W. H. Bragg and W. L. Bragg, X-rays and Crystal Structure, G. Bell & Sons, (1915).