

纪念劳厄发现晶体 X 射线衍射 90 周年

编者的话

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

1895 年伦琴发现 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).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研究环境等因素外,还直接得益于与埃瓦尔德(Ewald P P)的一次谈话.通过与埃瓦尔德的讨论,劳厄酝酿出一个实验: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.虽然劳厄的想法受到索末菲和维恩(Wien W)等著名物理学家的怀疑,但是在索末菲的助手弗里德里希(Friedrich W)和伦琴的博士研究生克尼平(Knipping P)的支持和参与下,他们终于成功地观察到 X 射线透过硫酸铜后的衍射斑点!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著名劳厄方程.

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.真可谓一箭双雕.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.

劳厄的发现引起了布拉格父子(Bragg W H 和 Bragg W L)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;小布拉格是剑桥大学卡文迪什实验室的研究生,父子俩经常讨论劳厄的实验及其解释.1912 年暑假后,小布拉格开始做 X 射线透射 ZnS 晶体的实验时,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,劳厄等衍射斑点是这种光栅反射 X 射线的结果.同年 10 月,小布拉格就导出了著名的布拉格方程.这个方程反映了 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.

从 1913 年起,两年内小布拉格测定了氯化钠、金刚石、硫化锌、黄铁矿、萤石和方解石的晶体结构.老布拉格设计、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.

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

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上,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.

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,使人们认识了原子结构的规律性,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.这不仅极大地促进了物理学研究的深入,而且还开拓了现代化学、现代生物学和医学新领域,使科学技术产生划时代的进展.

为了纪念晶体 X 射线衍射发现 90 周年,本刊特组织了“纪念晶体 X 射线衍射发现 90 周年”专栏,邀请多位资深的老前辈和相关学者撰写有关文章,目的是向广大读者介绍这段历史,学习老一辈科学家认真严谨的科学态度、勇于创新的科学精神和谦逊无私的品德.

从劳厄发现晶体 X 射线衍射谈起*

唐有祺[†]

(北京大学化学学院 北京 100871)

摘要 文章从劳厄发现晶体 X 射线衍射的前因后果谈起. 劳厄的这个发现产生了两个新学科, 即 X 射线谱学和 X 射线晶体学. 文中还回顾了布拉格父子对这两个新学科所作的重大贡献, 并阐述了 X 射线晶体学的深远影响.

关键词 X 射线, 衍射, X 射线谱学, X 射线晶体学, α -螺旋体, DNA 双螺旋

From Laue's discovery of X-ray diffraction by crystals

TANG You-Qi[†]

(School of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract A review is first given of the background of Laue's discover which gave rise to two branches of science, X-ray spectroscopy and X-ray crystallography. This is followed by a review of the remarkable contributions of Bragg, father and son to these two areas, and a discussion of the far-reaching influence of X-ray crystallography.

Key words X-ray, diffraction, X-ray spectroscopy, X-ray crystallography, α -helix, DNA double helices

今年是劳厄(von Laue M)发现晶体 X 射线衍射九秩之年.

从 1895 年伦琴(Röntgen W C)发现 X 射线到 1926 年薛定谔(Schrödinger)奠定量子力学基础的 30 多年是现代物理学诞生和成长的重要时期. 在此期间的众多重大发现中, 1912 年劳厄的发现发挥了极为及时而又十分深远的影响, 是很值得我们通过回顾和展望来纪念它的.

我们先来了解一下劳厄发现的前因后果. 1912 年劳厄发现晶体 X 射线衍射时是在德国慕尼黑大学理论物理学教授索末菲(Sommerfeld)手下执教. 除理论物理学教授索末菲外, 在这个大学中还有发现 X 射线的物理学教授伦琴和著名的晶体学家格罗特(Groth). 当时, 劳厄对光的干涉作用特别感兴趣, 索末菲则在考虑 X 射线的本质和产生的机制问题, 而格罗特是晶体学权威之一, 并著书 *Chemische Kristallographie*(化学晶体学)数卷. 身在这样的学府中, 劳厄当时通过耳闻目睹也就对晶体中原子是按三维点阵排布以及 X 射线可能是波长很短的电磁波这样

的想法不会感到陌生或难于接受了. 而且看来正当而立之年的他是很想在光的干涉作用上做点文章的. 真可谓机遇不负有心人了. 这时, 索末菲的博士生埃瓦尔德(Ewald P P)来请教劳厄, 谈到他正在研究关于光波通过晶体中按三维点阵排布的原子会产生什么效应. 这对劳厄有所触发并想到: 如果波长短得比晶体中原子间距离更短时又当怎样? 而 X 射线可能正是这样的射线. 他意识到, 说不定晶体正是能衍射 X 射线的三维光栅呢. 现在劳厄需要考虑的大事是做实验来证实这个想法. 当时索末菲正好有个助教弗里德里希(Friedrich W), 他曾从伦琴教授那里取得博士学位. 他主动要去进行这样的实验. 经过几次失败后, 他终于取得了晶体的第一个衍射图^[1](见图 1). 晶体是五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

劳厄的发现经过进一步的工作很快取得了一箭双雕的效果: 既明确了 X 射线的本质, 测定了波长,

* 2003-03-10 收到

[†] E-mail tangyq@pku.edu.cn

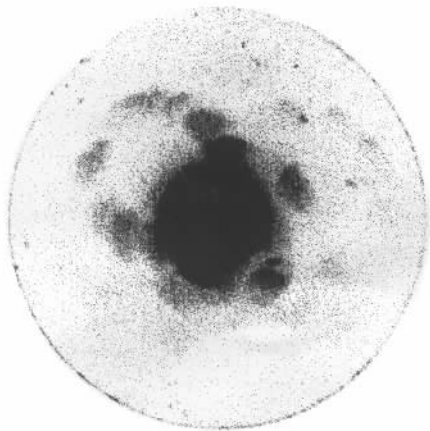


图 1 晶体的第一个衍射图

开创了 X 射线谱学,又使测定晶体结构的前景在望,从而将观察晶体外形所得结论经过三维点阵理论发展到 230 个空间群理论的晶体学,提升为 X 射线晶体学.这个发现产生的两个新学科,几乎立即给出了一系列在科学中有重大影响的结果.英国的布拉格父子(Bragg W H 和 Bragg W L)在奠定这两个新学科的基础中起了非常卓越的作用.他们使工作的重心从德国转到英国.将三个劳厄方程(衍射条件)压缩成一个布拉格方程^[2](定律)的小布拉格曾把重心转移的原因归之于老布拉格设计的用起来得心应手的电离分光计^[3,4].既然晶体是 X 射线的衍射光栅,那么,为了测定 X 射线的波长,光栅的间距当如何得出?1897 年巴洛(Barlow W)预测过最简单的晶体结构型式,其中有氯化钠所属的型式.根据当时已知的 NaCl 的化学式量(58.46)和阿伏伽德罗常数(6.064×10^{23})以及晶体密度(2.163g/cm^3),可以推算出氯化钠晶体(100)原子面的间距 $d = 2.814 \times 10^{-8} \text{cm}$.

布拉格父子的工作是有些分工的:老布拉格用他的电离分光计侧重搞谱学,很快发现 X 射线谱中含有连续谱和波长取决于对阴极材料的特征谱线.此后,测定晶体结构主要依靠特征射线.同时还观察到同一跃迁系特征射线的频率是随对阴极材料在元素周期系中的排序递增的^[5],这种频率的排序给出了原子序数.这是对化学中总结出来的元素周期律作出的呼应.小布拉格的工作是沿着 X 射线晶体学的方向发展的.他一生中从氯化钠和金刚石一直测到蛋白质的晶体结构.从 1913 年起,他在两年中一连测定了氯化钠、金刚石、硫化锌、黄铁矿、萤石和方解石等的晶体结构^[6,7].这一批最早测定的晶体结构虽然极为简单,但很有代表性,而且都足以让化学

和矿物学界观感一新.同时为测定参数较多和结构比较复杂的晶体结构也进行了理论和技术方面的准备. X 射线晶体学能不断采用新技术和解决周相问题的新方法,使结构测定的对象从简单无机物,历经硅酸盐、有机物,发展到包括蛋白质在内的生命分子,并提高了测定的精度和效率.

劳厄和布拉格父子分别于 1914 年和 1915 年获得诺贝尔物理学奖.劳厄的发现和布拉格父子的先驱工作对科学和技术作出了突出贡献.它们的深远影响将在本文稍后有所阐述.1911 年为辛亥革命之年,劳厄的发现是在 1912 年,显然在那个年代它们不会对中国产生什么影响.我国物理学界的前辈胡刚复、叶企孙和吴有训先生分别于 1918 年、1924 年和 1926 年从美国学成回国,他们都做过与 X 射线有关的研究,他们都很熟悉劳厄和布拉格父子的的工作.我国第一代 X 射线晶体学家余瑞璜和陆学善以及回国较晚的卢嘉锡都是他们的弟子.我在抗战期间上大学时,国内化学界对这方面的工作还是非常陌生的,但曾在德文的物理化学书中读到过有关的内容,有点心动.后来我回顾当时所受的化学教育似乎缺少了点关于固体及其结构知识.第二次世界大战结束后,我去美国入加州理工学院,主攻化学键本质和 X 射线晶体学.这样,我开始对劳厄和布拉格的贡献有所了解,对他们的景仰之心油然而生.后来,我还听说,劳厄在纳粹统治下不畏强暴,曾为一些受到过排挤的物理学家仗义执言.在 1950 年或更早些,我正在收集衍射数据时,我的老师泡令(Pauling)伴了一个面貌慈祥的长者来找我,并把我介绍给他.原来劳厄到加州理工学院访问来了.当时他正在战后德国的马·普物理化学研究所任所长.1951 年,我在回国途中经过英国,去剑桥拜访了心仪已久的 Bragg W L(下文简称布拉格)颇有百闻不如一见之感.当时泡令 α -螺旋模型的文章^[8]还发表不久,于是 α -螺旋模型成了我们之间谈话的主要话题.在回国之前,我又从英国去了瑞典的斯德哥尔摩,参加国际晶体学联合会的第二届大会.劳厄和布拉格都出席了这次大会.我迄今还记得,布拉格在大会致辞中说他是第一个持有测定晶体结构执照的人(the first licensee to determine crystal structures)这样的话.我觉得,在劳厄面前他这个话讲得既谦虚又得体,还让人感到很风趣.

现在谈谈 X 射线晶体学究竟对科学产生了什么影响?在劳厄发现晶体 X 射线衍射以来的 90 年中,测定晶体结构以及有关的工作迅猛发展,以致多

年前就有人谈起^[9],如果没有劳厄的发现,没有 X 射线晶体学,今天的化学会是个什么状况?对材料科学也可以提出同样的问题.生物学又会怎样?能进入分子水平吗?我在这里写下这些问题,供大家深思,远比为它们写下挂一漏万的答案要好.

X 射线晶体学出现后,晶体研究深入到内部结构,从而也得以扩大其研究对象的范围,像多晶、纤维和结晶度不高的固体都可以成为 X 射线衍射研究的对象. X 射线晶体学研究多晶、纤维和结晶度不高的固体的意义也是不容低估的.我想在这里特别选纤维为主题.

纤维是很重要的一类物质,特别是在生命过程中.早在 1930 年前,布拉格的门生阿斯特伯里(Astbury W T)^[10]就曾用 X 射线衍射方法研究过羊毛和头发,所得的结果似乎只有这样一点比较确定:纤维在引伸前后,其中链分子的周期会显得成倍增长.泡令在 1937 年就曾想到要为蛋白质这样的生物大分子的结构问题采用搭建模型的办法来解决,颇似我国惯称“蚂蚁啃骨头”的办法.这个办法需要建立有关的结构化学的原理、方法和数据.为此,他早在 1933 年通过共振论已经得出多肽分子中的肽键

C—N 具有双键成分可作储备外,还用了 15 年时间去开展一系列氨基酸和小肽等的晶体结构分析工作,进一步得出了伸展的多肽链和氢键的键长、键角等立体化学数据^[8].这样,他在 1948 年开始为多肽链搭建螺旋体.经过证明,只有一个称为 α -螺旋体的才能完全符合结构化学提出的要求.它的广泛存在也很快在球蛋白晶体的衍射图中得到证实.但这个螺旋体每一圈含有 3.7 个氨基酸残基.文献中还有两种关于多肽螺旋体的建议^[11],它们都是以每一圈螺旋含有整数个氨基酸残基为出发点的,而对结构化学的要求就难于充分满足了.1950 年, α -螺旋体的论文迎来了纤维结构工作的高潮——去氧核糖核酸的结构研究.

直到 20 世纪 30 年代,DNA 仍然被误解为一种千篇一律的较小分子,从而不可能是携带遗传信息的物质,认为这种物质必为蛋白质.1944 年,由于艾弗里(Avery O)做了很有说服力的工作,才开始把 DNA 看作染色体中的遗传物质.到 1953 年,DNA 双螺旋结构提出后,使人们能根据它来说明 DNA 遗传的一般机制,对此就更令人心悦诚服了.

我认为,纪念劳厄发现晶体衍射 X 射线 90 周年可以与纪念沃森(Watson J D)和克里克(Crick F H C)发现 DNA 的双螺旋模型^[12]50 周年结合起来.

这两个发现都是 20 世纪中最重大的科学发现之一.没有劳厄的发现以及其后 X 射线晶体学的迅猛发展,就不会有双螺旋模型的发现.为什么这样说?因为这个发现需要两种科学资源:(1)泡令为模型法建立的结构化学原理、方法和数据;(2)弗兰克林^[13](Franklin R)所摄的 DNA 的高质量 X 射线衍射图(见图 2).这些科学资源都来自 X 射线晶体学.而 DNA 的双螺旋模型的发现,从揭示生命的奥秘来说,是 X 射线晶体学的一个登峰造极的成就.这个发现是在华森和克里克手中完成的,球是由他们踢进球门的,理应取得高分.而科学界对关键的传球手,如在 DNA 双螺旋工作中的泡令和弗兰克林等人也是十分尊敬的.

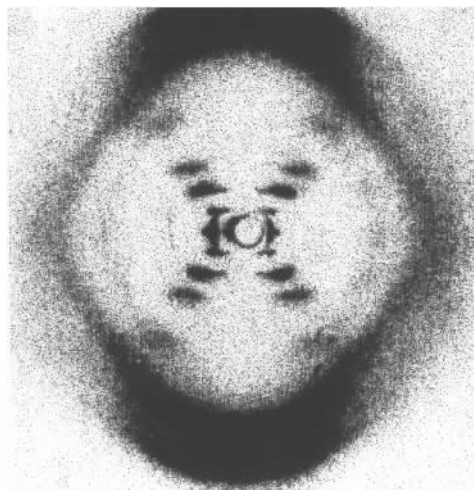


图 2 DNA 的衍射图

参 考 文 献

- [1] Friedrich W, Knipping P, Laue M. Sitzungsber. (Kgl.), Bayerische Akad. Wiss. (München), 1912, 303
- [2] Bragg W L. Cambridge Phil. Soc. Proc., 1913, 17:43
- [3] Dunitz J, X-ray analysis and the structure of organic molecules. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 276—277
- [4] Bragg W H. Proc. Roy. Soc. (London), 1913, A89:468
- [5] Moseley H. Phil. Mag., 1913, 26:1024; 1914, 27:703
- [6] Bragg W L. Proc. Roy. Soc. (London), 1913, A89:248
- [7] Bragg W H, Bragg W L. Nature, 1917, 91:557
- [8] Pauling L, Corey R B, Branson H R. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 1951, 37:205
- [9] Dunitz J. X-ray analysis and the structure of organic molecules. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 301
- [10] Astbury W T, Woods S J. Nature, 1930, 126:913
- [11] Huggins M L. Chem. Rev., 1943, 32:195; Bragg W L, Kendrew J S, Perutz M F. Proc. Roy. Soc., 1950, A203:321
- [12] Watson J D, Crick F H C, Nature, 1953, 171:737
- [13] Franklin R, Goshing R. Nature, 1953, 171:740