

X 射线衍射的发现*

郭 可 信[†]

(中国科学院物理研究所电子显微镜重点实验室 北京 100080)

摘 要 简单介绍了埃瓦尔德(Ewald P P)、劳厄(von Laue M)和布拉格父子(Bragg W H 及 Bragg W L)在 1912 年发现 X 射线衍射方面的贡献. 1911 年埃瓦尔德在索未菲的指导下在慕尼黑大学从事博士论文研究, 劳厄在与他的讨论中了解到晶格的平移周期与 X 射线的波长属于同一量级, 因此想到在二维光栅的两个衍射方程组中再加一个类似的方程, 就可以描述 X 射线在三维晶体中的衍射. 在此假设的指导下, Friedrich W 和 Knipping P 在 1912 年 4 月开始用 CuSO_4 , 后来用闪锌矿(立方 ZnS)进行实验, 很快就得到 X 射线衍射的证据. 这不但证明了 X 射线的波动性, 还确定了晶体的三维周期性. 老布拉格在 1912 年夏得知这个消息, 与他儿子小布拉格一道尝试用 X 射线的粒子性解释它, 并由小布拉格在剑桥大学重复这个实验. 根据衍射斑点的椭圆形状和从 Pope 与 Barlow 那里学到的晶格理论(由此得知 ZnS 具有面心立方晶格), 小布拉格将 X 射线在晶体中的衍射看作是 X 射线从一些晶格平面的反射, 从而推导出著名的布拉格方程. 布拉格父子开拓了 X 射线晶体结构分析这门新兴学科, 从简单的无机化合物和矿物, 逐渐发展到有机化合物和生物大分子. 劳厄和布拉格父子分别强调慕尼黑和剑桥的优良科学环境对发现 X 射线衍射的重要性. 鉴于埃瓦尔德在发现 X 射线衍射的作用及他后来在倒易格子及动力学衍射理论方面的贡献, 不少晶体学家认为他也应获得诺贝尔物理奖.

关键词 X 射线衍射, 劳厄, 布拉格

The discovery of X-ray diffraction

GUO Ke-Xin[†]

(Institute of Physics, Key Laboratory of Electron Microscopy, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract The contributions of P. P. Ewald, M. von Laue, W. H. Bragg (father) and W. L. Bragg (son) to the discovery of X-ray diffraction in 1912 are discussed. While discussing Ewald's Ph. D. thesis supervised by Sommerfeld in Munich, Laue learnt of the translation periodicity in a crystal lattice, which was about the same order of magnitude as the wavelength of X-rays. This gave him the idea that X-ray diffraction in a crystal could be treated by adding one more diffraction equation to the two-dimensional diffraction of a cross-grid pattern. Under the guidance of this hypothesis, Friedrich and Knipping carried out X-ray diffraction experiments in April 1912, first on orthorhombic CuSO_4 and later on cubic ZnS , and soon found definite evidence of X-ray diffraction. This proved not only the wave nature of X-rays but also the three-dimensional periodicity of a crystal. After receiving this news in the summer of 1912 in Leeds, W. H. Bragg tried to explain it by the particle theory of X-rays, while his son W. L. Bragg carried out similar diffraction experiments in Cambridge. Based upon the elliptical shape of the diffraction spots and the crystal lattice theory learnt from Pope and Barlow, W. L. Bragg came to the conclusion that X-ray diffraction in a crystal could be treated as reflection from parallel lattice planes, and hence derived the famous Bragg equation. The Braggs then developed a new branch of science, namely the crystal structure analysis of simple inorganic compounds, minerals, organic molecules, and biological macromolecules. Both Laue and the Braggs acknowledge the importance of the very favorable environment in Munich and Cambridge that led to the discovery of X-ray diffraction. In view of the important contributions of Ewald to the discovery of X-ray diffraction, his reciprocal lattice theory and later his dynamical diffraction theo-

* 2003-02-26 收到

† E-mail khkuo@blem.ac.cn

ry, many crystallographers consider that he should also have received the Nobel prize.

Key words X-ray diffraction, van Laue M, Bragg

劳厄(von Laue M), Friedrich W, Knipping P 在 1912 年用 X 射线照射到固定不动的 CuSO_4 晶体上,发现 X 射线衍射,接着用闪锌矿(立方 ZnS)得出明锐的 X 射线衍射图(现在称为劳厄图),从而证明了 X 射线的波动性和晶体中原子排列的周期性(有如三维光栅),可谓一箭双雕。接着小布拉格(Bragg W L)推导出著名的布拉格方程,把 X 射线在晶体中的衍射看作是在一些晶面上的反射,他和他父亲开辟了用 X 射线研究晶体结构的途径。由于这些重大发现,劳厄和布拉格父子相继在 1914 年和 1915 年获得诺贝尔物理学奖,这已是众所周知的事。但是,关于劳厄是在与埃瓦尔德(Ewald P P)讨论后者的博士学位论文的启发下才想到做 X 射线在晶体中的衍射实验,而在这个过程中还遇到不少权威人士的反对,知道的人可能不多。至于布拉格父子为了外界认为谁最先想出布拉格反射方程这件事而产生芥蒂,折磨了小布拉格几十年直到他去世,知道的人可能更少了。下面就已公开发表的一些史料做一简单回顾,并阐明科研创新中的一些观点。

1 埃瓦尔德的论文

1910 年的慕尼黑大学可谓是群贤毕至。伦琴在 1895 年发现了 X 射线后,在 1900 年来到这里领导实验物理方面的一个庞大研究室, Friedrich 及 Knipping 都在他的指导下从事 X 射线本质研究的博士学位论文工作。Groth 主持矿物学研究室,除了主编《晶体学与矿物学报》,他还编著《化学晶体学》一书(该书共 5 卷,4208 页,3342 张图,涉及近万种矿物),可以说集当时矿物之大全。索末菲(Sommerfeld)的理论物理研究室小而精,除了德拜和劳厄外, Friedrich 在伦琴那里取得博士学位后也在 1911 年末来到这里,配合索末菲的理论研究开展 X 射线方面的实验工作。

1910 年夏,埃瓦尔德开始在索末菲的指导下攻读博士学位,导师拿出一个列有 10 个论文题目的单子给他,埃瓦尔德挑选了最后一个:“各向同性的谐振子在各向异性介质中的光学性质”。索末菲说,我对此了解不多,帮不了你多少忙,而埃瓦尔德在与导师商定这个论文题目后,直到他在两年后的 2 月 16 日向导师递交博士学位论文前再没和导师见过面,3 月 5 日通过答辩。在当时的欧洲学术界,导师的作用主要

是出题目和把毕业关两项,可谓“师傅领进门,修行在个人”!我在 1947 年去瑞典,后来去荷兰进修,情况仍大体如此。导师的首要任务是指出有苗头的研究方向及课题,这是最重要的。至于具体的研究工作和解决出现的问题,那是研究生自己的事。只有这样才能培养出有独立思考能力的学者。

埃瓦尔德在做了一些有关晶体光学的理论分析工作后,就去找 Groth 请教选用哪一种各向异性的晶体,答复是用正交的 CuSO_4 。埃瓦尔德在两个正交方向计算出的双折射率比实验结果大 3—4 倍,而在另一个方向则小 6 倍。为此,埃瓦尔德在 1911 年圣诞节期间向在光学方面有很高声誉的劳厄请教。两人约好在劳厄家吃晚饭,在去劳厄家的途中,埃瓦尔德开始向劳厄介绍他正在研究的问题,……他并解释说,与通常的色散不同,谐振子坐落在一个格子上。劳厄问为什么,埃瓦尔德答格子有平移周期。这对劳厄似乎是新闻,……劳厄又问道,谐振子的间距有多大?埃瓦尔德说比可见光的波长小得多,大概是五百分之一到一千分之一。因为不知道晶体结构中的颗粒或分子有多大,确切数值说不准。这对他的理论并不重要,只要比可见光的波长小得多就够了。^[1]在这之后,他发现劳厄似乎不那么听他的陈述了,而一再问他谐振子的间距多大,当得到与前相同的回答后,劳厄又问:“像你假设的那样,非常短的波进入晶体后会有什么事情发生呢?”埃瓦尔德提到他的论文中第 6 段的公式 7 说:“这个公式给出各个谐振子发出的波的叠加,在推导过程中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。我这几天就要将论文交出,还要准备口试。我把这个公式抄给你,你可以研究这个问题。”^[1]

埃瓦尔德认为他这次找劳厄讨论他所感到困惑的问题是不成功的,随即告辞而去。等到他在 1912 年 6 月得知劳厄等的 X 射线衍射实验后,重新看了他给劳厄的那个公式,发现只要用晶胞常量的倒数 $1/a, 1/b, 1/c$ 作为一种格子的平移周期(他称之为倒格子),再做一个与入射 X 射线波长有关的球(即反射球或埃瓦尔德球),就可解释衍射的几何关系。这就是他在 1913 年发表的著名的论文的主要内容^[2]。众所周知,倒易空间即衍射空间,产生衍射的条件是 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{s}$, \mathbf{k}_0 是入射波矢, \mathbf{k} 是衍射波矢, \mathbf{s}

是倒格子矢量. 衍射的有关问题在倒空间中处理最方便. 国际晶体学会非周期晶体学术委员会在 1992 年建议的晶体的定义是“能给出明确衍射图的固体”就是用倒空间中的衍射而不用正空间中的结构来确定晶体的定义, 可见倒空间的重要及埃瓦尔德的贡献. 后来发现, 这种倒易概念早在 1849 年就已由提出过 14 种空间格子的布拉维讨论过, 只不过埋藏于故纸堆中, 无人注意而已. 埃瓦尔德在这方面的贡献只能说是再发现, 但也还是功不可没的.

顺便指出, 埃瓦尔德后来还在 X 射线动力学衍射理论方面作出过重大贡献, 其中还有些趣闻^[1,3]. 第一次世界大战爆发后, 他投笔从戎, 当问及他的专业时, 回答是 X 射线衍射理论, 于是就被分配到东线的野战医院冲洗 X 射线透视底片. 这使我想到了我国某大学材料科学系的毕业生曾被分配到材料仓库当保管员的事, 可以说荒唐事东西方都有. 1916 年东线就无大战事, 但又不敢轻易调动这支部队. 闲极无事, 埃瓦尔德就在野战医院重操旧业, 把他的 X 射线衍射动力学理论完成, 在 1916—1917 年发表. 后来埃瓦尔德曾说过, 闲散是促进科学发展的最好的催化剂^[3]. 第二次世界大战后, 埃瓦尔德积极提倡建立国际晶体学会, 主编《晶体学报》, 为晶体学的发展做了很大的贡献. 鉴于他在 X 射线衍射的发现以及在衍射的几何学及动力学理论方面的突出贡献, 不少人认为埃瓦尔德也理应获诺贝尔物理学奖!

2 劳厄等的发现

劳厄等在 1914 年获诺贝尔物理学奖, 由于第一次世界大战的缘故, 颁奖仪式推迟到 1920 年 6 月举行. 他在 6 月 3 日的诺贝尔讲演中曾说: “当我在 1909 年来到慕尼黑时, 经常接触到 X 射线和 γ 射线的本质问题. 部分是由于伦琴在这个大学工作, 部分是由于索末菲对它的强烈兴趣. 这可从发表的一些论文中得到证实. 此外, 还有一个重要因素. 从阿羽依 (Hauy) 和布拉维开始, 矿物学家就认为有理指数是晶体学的基本定律. 虽然 Sohncke (1842—1897, 曾任教于慕尼黑大学, 首先将平移对称与点对称结合, 提出了螺旋轴及滑移面新概念——本文作者注), Fedorov, Schoenflies 早就从数学上把空间群理论发展到完善的程度, 但还未在物理学方面产生任何深远的影响. 可以说这个尚未确认的假说仍未为物理学家所认识. 但是在慕尼黑大学却不是这样的, Sohncke 的晶格模型随处可见, Groth 一直在口头上和文字上捍卫这种学说, 我从中深受教益^[4].”

劳厄的这段话说明当时的慕尼黑大学的学术环境非常有利于 X 射线衍射的发现, 但这并不等于一切就一帆风顺了. 劳厄当时正为《数理百科全书》物理卷撰写波动光学一章, 把一维条纹光栅推广到二维格子光栅. 当他从埃瓦尔德的口中得知晶格中的格点间距与 X 射线波长相当后 (当时索末菲从理论上推导出的 X 射线的波长是 0.4\AA), 立即想到 X 射线在晶体中衍射的可能性, 将二维光栅中的两个公式再加上一个类似的第三个公式就行了. 在复活节期间, 不少物理系的教师都去不远的阿尔卑斯山滑雪. 这时劳厄向索末菲讲述他的新想法, 但却没有得到索末菲的支持, 因为后者认为晶体中原子的热骚动可能会破坏任何衍射现象. 伦琴自从他发现 X 射线名扬四海后也显得小心谨慎, 对一些新生事物敬而远之. 当劳厄等向他汇报发现 X 射线在晶体中的衍射时, 他总是将信将疑, 一再要求重复这些实验. 对此劳厄在他的自传中曾写道: “伦琴那时已经五十多岁了, 仍未从他的发现所引起的巨大震动中恢复过来. 有人认为, 每件重大发现对于发现人来讲都是一个沉重负担.”^[5]

虽然得不到大师的鼓励, 劳厄却得到一批年轻人的支持, 大家七嘴八舌地说, 理论不一定可靠, 咱们试试看. 热衷于此的有当年伦琴的博士生、现在是索末菲的助手 Friedrich 和伦琴的博士生 Knipping. 二人对 X 射线实验都很熟悉, 老板不支持, 他们只得偷偷摸摸地干. 好在 Friedrich 受索末菲的指示要建立一套 X 射线装置, 在做指定的实验外, 也可用来进行衍射实验. Knipping 刚交了博士学位论文, 有空做实验, 于是他们三人就在复活节后做起 X 射线衍射实验来. 先将底片放置在 X 射线源及 CuSO_4 晶体之间 (背射), 无结果. 在做第二次实验时, 把底片放置在晶体后面 (透射), 就在透射斑点附近观察到一些粗大的、椭圆型的弱斑点. 他们喜出望外, 立刻做了一些重复实验, 确认他们得到的衍射结果. 如侧向移动晶体总是给出相同的衍射图, 转动晶体, 原来的衍射斑点消失, 新的衍射斑点出现, 移去晶体, 则一无所见. 把晶体研成粗粉, 则只见微小雀斑 (尺寸与晶体颗粒相当), 等等. 做完这些实验后, 劳厄认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, 其内容如下:

“从 1912 年 4 月 21 日起, 签字人 (Friedrich, Knipping, Laue) 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.

照射物质 : 硫酸铜

曝光时间 30min 软 X 射线管电流 2mA

底片与晶体间的距离 53 号 30mm 54 号 60mm

光阑 (直径 1.5mm) 的距离 50mm

光源到晶体的距离 = 350mm

实验装置示意图(略, 译者)^[6]

劳厄等在得到这个初步结果后向索末菲和伦琴做了汇报. 索末菲立即认识到这个发现的重大意义, 在 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 Friedrich, Knipping, Laue 在发现 X 射线衍射方面的优先权. 此外, 他还出资买了一个闪锌矿晶体和一个测角头, 将 ZnS 装在上面转动到 (100) 取向, 得到非常清晰的立方 ZnS 的四重对称衍射图, 接着将晶体转到 (111) 取向得到三重对称衍射图. 在这之后, 就没有人再怀疑劳厄等的发现了. 在 6 月 8 日 Friedrich, Knipping, Laue 合写的论文“X 射线的干涉现象——理论部分, Laue; 实验部分, Friedrich, Knipping”在巴伐利亚科学院宣读, 同年在此学院院刊发表^[7]. 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(CuSO₄, 图 2)……, 听众并未完全信服, 似乎仍有所期待……, 但是当看到图 5 的 ZnS 的典型劳厄图后……, 每个听众都认识到一件伟大的事发生了^[8]. 有关 X 射线衍射的发现经过, Friedrich^[9]曾在 1922 年写过详尽报道.

不仅如此, 劳厄还进一步标定了 ZnS 的四重对称衍射图中的衍射斑点的指数. 尽管他们用的是连续 X 射线谱(白光), 但是由于不少应出现的衍射斑点未出现, 劳厄只选了 5 个波长($\lambda/a = 0.0377, 0.0563, 0.0663, 0.1057, 0.143$) 标定了所有的衍射斑点, 如图 1(a) 所示^[8]. 这在当时认为是一个重要进展, 把 X 射线衍射与晶体结构定量地联系起来. 现在我们知道劳厄的指标化是不正确的, 不过这还要在一年后由小布拉格指出, 见下文.

劳厄关于 X 射线会在晶体中产生衍射的灵感来自两方面的理论基础, 一是索末菲与他坚信的 X 射线的波动理论, 二是晶格理论. 他在自传中曾说: “X 射线衍射发现的历史说明科学假设的重要性. 不少人在 Friedrich 及 Knipping 之前用 X 射线照射过晶体, 但是他们只观察透射束, 除了强度有所减弱

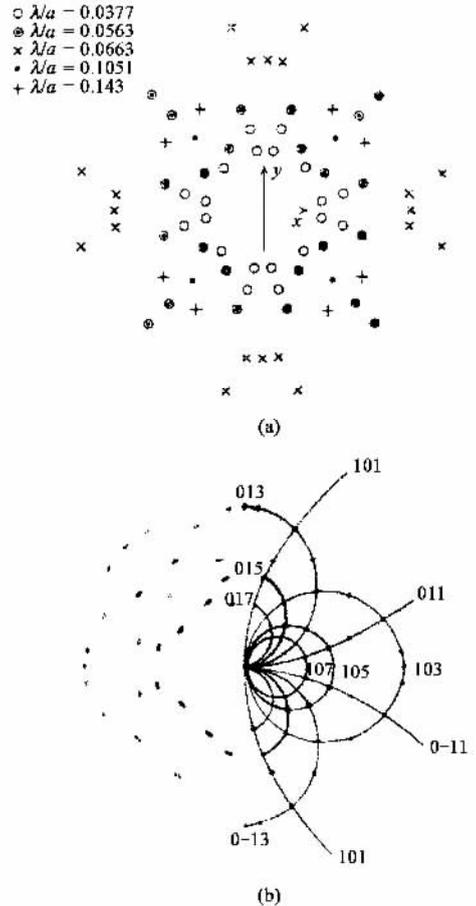


图 1

(a) 劳厄用五种不同波长标定立方 ZnS 的四重对称衍射示意图^[7];

(b) 小布拉格用白光(波长连续改变) 标定面心立方 ZnS 的同一衍射图中的 [uvw] 晶带^[10,11]

外, 一无所获. 他们完全忽略了那些弱的衍射束. 当然, 随着更强的 X 射线管的不断问世, 人们终究会观察到衍射束, 但很难说这会在什么时候出现. 我们可以肯定地说, 空间晶格理论对解释衍射的存在是绝对必要的.^[5]

劳厄等发现 X 射线衍射一方面证实了 X 射线的波动性, 一方面为研究晶体结构开辟了道路. 但是劳厄并未在后者上下工夫, 这是为什么呢? 最好还是用劳厄自己的话来回答这个问题, 他认为自己对事物的普遍原理比对个别的具体问题(指一个个晶体结构) 更感兴趣, 因此 X 射线晶体学这一新兴学科的开拓仍有待布拉格父子去完成.

3 布拉格方程

劳厄等的 ZnS 晶体的 X 射线衍射照片发表后不到一个月就传到英国里兹大学的 Bragg W H 教授

手中. 他是一位坚信 X 射线粒子学说的物理学家. 从他在 1912 年 7 月 21 日给 Schuster 教授的信中可以看出, 他一方面试图用粒子学说解释劳厄等的实验结果, 一方面准备重复这个实验^[12]. 他的儿子 Bragg W L 当时 22 岁, 在剑桥大学卡文迪什实验室读研究生. 那年回家过暑假时, 父子间经常讨论这个问题. 老布拉格把劳厄斑点画在一个大木球上, 企图用 X 射线粒子在 ZnS 晶体中的通道效应来解释劳厄等观察到的衍射斑点. 小布拉格在暑假结束回到剑桥后就开始做 X 射线照射 ZnS 晶体的实验, 发现当底片从 P_1 移到 P_2 (见图 2) 也就是与晶体的距离增大时, 斑点形状从 C_1 变成 C_2 , 椭圆短轴在垂直方向, 长轴在水平方向. 小布拉格灵机一动, 想到这可能就是晶面反射的聚焦结果, 接着就在 1912 年 10 月里导出著名的布拉格反射方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 下一步就是标定反射斑点的指数.

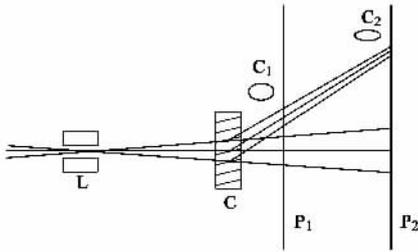


图 2 劳厄图中衍射斑点形状的变化

(L 为铅管; C 为晶体; P_1, P_2 为底片; C_1, C_2 为斑点形状)^[10, 11]

小布拉格从剑桥大学化学系教授 Pope 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, 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的指数 [见图 1(b)], 每一个晶带的众多晶面的衍射斑点都坐落在一个椭圆上. 我们知道, 对于面心立方晶体, 指数 $h k l$ 为奇偶混合的衍射是消光的, 因此只有指数是全奇或全偶的衍射才出现, 如 111, 200 220 222 311 等. 劳厄当时认为立方 ZnS 晶体具有简单立方晶格, 用白光不能解释为什么会有那么多衍射不出现, 只好假设只有 5 种波长, 这显然是不正确的. 小布拉格将他的标定结果向他父亲做了汇报, 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, 小布拉格当时投给 Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 的第一篇论文的题目是“ The Diffraction of Short E-

lectromagnetic Waves by a Crystal ”(1912 年 11 月 11 日刊出)^[13].

Wilson (因发明云室及有关实验获诺贝尔物理学奖) 得知上述结果后, 就建议用解理的云母片做反射实验, 因为解理面一定是原子密排面. 实验只在一些特定的较窄的角度范围内才得到明锐的反射, 当晶体绕垂直方向转动时, 这个强反射也随之转动, 有如镜面反射一样. 当小布拉格把还是湿的底片给 Thomson (因发现电子获诺贝尔物理学奖, 他是小布拉格当时所在的卡文迪什实验室主任) 看时, 他兴奋不已. 小布拉格因此增强了信心, 断然否定了他父亲的粒子学说, 写了他的第二篇题为《X 射线与晶体》的论文, 投稿给 Science Progress, 于 1913 年 1 月刊出. 这篇论文的摘要《X 射线的镜面反射》于 1912 年 12 月 12 日在 Nature 刊出^[14]. 在这之后, 小布拉格在剑桥的朋友就讥笑他, 说他把他老爸的 X 射线粒子学说推翻了.

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, 并告诉老布拉格不要向外界透露有关内容. 但是老布拉格兴奋之余, 还是将这些结果写了两篇短文给 Nature, 分别于 1912 年 10 月 24 日及 11 月 28 日刊出. 在前一篇论文中, 老布拉格还试图用粒子沿通道传播解释劳厄衍射图, 并提到他儿子小布拉格的反射理论. 在这之后, 老布拉格也对云母的反射束强度及吸收用电离室进行测量, 证明它的确是 X 射线. 因此, 他在后一篇论文中写道: “在我看来, 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, 而是找到一种能包含两者的理论.”^[12] 这是非常有远见的, 微观粒子二象性不久后就确立了. 小布拉格投寄的第一篇论文在先, 但是出版(1912 年 11 月 11 日) 在老布拉格第一篇论文(1912 年 10 月 24 日) 之后, 而小布拉格发表论文刊物的发行面又远不如 Nature, 因此给人的印象是父子二人亲密无间合作的结果. 此外, 一个是功成名就的著名学者, 另一个是初出茅庐的无名小子, 尽管老布拉格一再在国内外的学术会议上说这是他儿子的功劳, 索末菲、居里、劳厄、爱因斯坦、洛伦兹、卢瑟福等名人为此向小布拉格发了贺卡^[12], 但是一般人还是认为这是老布拉格谦虚宽容, 爱子心切.

为什么年仅 22 岁, 初次做研究的小布拉格会在一两个月的时间内就把复杂的 X 射线衍射归纳为简单易懂的反射方程? 为什么他能纠正年长他 11 岁的劳厄的标定错误(当然, 这种错误是由于对晶格理论不熟悉引起的, 无损于劳厄三维光栅公式的

正确性)? 答案是双重的. 首先, 先听听小布拉格在 1962 年自己是怎么说的: “这是由一些无关联的知识凑到一起产生新鲜事物的有意义的事. Thomson 教我们 X 射线波动理论, Wilson 以他独到的方式讲解‘白’光的连续谱, Pope 和 Barlow 的晶体结构理论和 Gossling 在我们小组讨论会上对此理论的阐述. 这是我第一次得到有关晶体规则性的概念. 我仍然清楚地记得在学院后边的康河岸边的那个地点, 我忽然想到劳厄斑点就是 X 射线从晶体中一些原子面上反射的结果.”^[15, 16] 小布拉格在描述他如何找到 ZnS 衍射图的正确标定时指出, Wilson 在讲光的衍射时讲到白光经过光栅分成不同波长的红、蓝等, 并给出一维衍射公式, 他由此想到 X 射线在晶体中的三维衍射条件. Barlow 在 1897 年给出的两种原子的面心密堆结构(图 3)对他解释立方 ZnS 的衍射图很有启发^[10]. 与劳厄一样, 他也强调学术环境和交流对创新的重要意义.

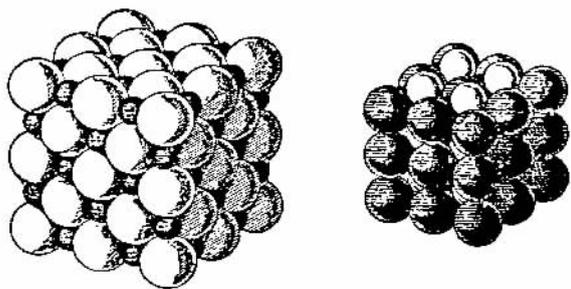


图 3 Barlow 在 1897 年提出的两种原子的面立方堆垛模型

除了学术环境因素外, 小布拉格的个人素质也不无关系. 他在幼年就显示了惊人的观察能力, 在澳大利亚南部海滨发现一种墨鱼新鱼种, 命名为 *Sepia Braggi*^[16]. 他 18 岁以一等荣誉在剑桥大学毕业. 他有非凡的从复杂现象中洞察事物本质的能力. 尽管他在大学本科学的是数学, 他解决问题的思维不是数学逻辑, 而是物理图象. 这特别适合于晶体结构的研究以及他后来做的位错的肥皂泡模拟实验^[16].

在这之后, 小布拉格的重大突破是晶体结构分析及 X 射线波长的测定. 首先, 他在《NaCl 及 KCl 的晶体结构测定》一文中指出, 在一个面心立方晶格中, 金属离子占据一套面心立方位置, 卤素离子占据另一套面心立方位置, 两套离子穿插在一起(见图 3). 每个金属离子与六个卤素离子等距; 反之, 每个卤素离子与六个金属离子等距. 这个结果与晶体化学家 Pope 及 Barlow 设想的密堆结构模型相同. 小布拉格于 1927 年在 *Nature* 上的一篇文章中说:

“看来氯化钠中并没有 NaCl 分子. 只是由于原子排在有如棋盘的格子上, 所以钠原子与氯原子的数目才相等. 这是几何分布而不是原子配对的结果”. 这与传统的分子化学要求有 Na^+Cl^- 和 K^+Cl^- 分子存在相悖, 因此在化学界产生很大的震动和抨击. 英国的著名化学家 Armstrong 也于当年在 *Nature* 上撰文说: 布拉格的论述不仅违反常识, 而且荒唐之极, 也是对化学的极不公正. 不管 X 射线物理怎么说, 化学既不是棋子, 也不是几何. 这种对我们至关重要的分子学说的不正当的诽谤, 不能再置之不理, 不受挑战.^[17] 但是, 在布拉格父子用特征 X 射线测定了金刚石的结构(其中 C 的四面体键与有机化学家设想的相同)及一些无机化合物的晶体结构后, X 射线晶体学这一学科终于兴旺发达起来. 在 1938 年小布拉格出任英国剑桥大学卡文迪什实验室主任后, 大力支持生物大分子的 X 射线晶体结构的测定, 除了直接导致 Kendrew 和 Perutz 成功地测定肌红蛋白和血红蛋白的晶体结构而获 1962 年诺贝尔化学奖外, 还间接地促成了 DNA 晶体结构的测定. Click, Watson, Wilkins 获同年诺贝尔生理与医学奖. 生物分子学有今天的成就, 小布拉格功莫大焉!

老布拉格是一位高超的实验物理学家, 他在承认 X 射线在晶体中的衍射后就立即设计并制造了一台 X 射线分光计, 晶体可以在一个测角计上调整取向并在 θ 角附近转动, 这样就可从电离室测出的电流变化得出反射曲线. 这实际上就是现在的 X 射线衍射仪的前身, 老布拉格不但用这台 X 射线分光计使 X 射线衍射定量化, 开拓了 X 射线衍射学研究, 而且还发现了一些金属元素的 L 特征射线及吸收边, 为 X 射线光谱学奠定了基础. 后来 Mosley 发现原子序数, Barkla 建立元素的特征 X 射线谱线(获 1917 年诺贝尔物理学奖), Siegbahn 的 X 射线光谱研究(获 1924 年诺贝尔物理学奖), 都与老布拉格的创新研究一脉相承. 后来老布拉格还培养了一批从事有机分子结构研究的科学家, 其中 Astbury 是第一个从事生物大分子结构研究的学者.

显然, 布拉格父子获得 1915 年诺贝尔物理学奖是当之无愧的, 但是也就是这个大奖使他们父子间关系变得紧张. 小布拉格为了没有明确的文字记载说明是他而不是他们父子俩合作发明的 Bragg 方程而苦恼终生. 小布拉格早在 1914 年 7 月 19 日给他父亲的信中就写道^[12]: “谁要我们的论文抽印本? 是洛伦兹吗? 应该给他, 我记不清名字了. 你说除了我的原始论文外, 其他的都寄给他了. 为了优先权的

缘故,我很希望给他这一篇论文,因为埃瓦尔德在 Phys. Zeit. 发表的闪锌矿论文(指的是前文提到的倒空间及反射球作图,即文献 2)——本文作者注)讲的都是这些。”这说明那时小布拉格还在争取确立他的优先权。小布拉格后来还不无埋怨情绪地说:“我父亲在英国的 Solvay 会议中,在横穿英国各地的讲演中,在美国,宣讲新的研究结果,而我则呆在家中。尽管我父亲充分肯定我的贡献,我还是有些烦恼。”^[12]他在临终前给他的称他为“科学父亲”的挚友 Perutz 的信中写道:“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的基础。”^[16]

老布拉格的女儿在她写的“William Henry Bragg”传记的第五章“父与子:1912—1914”中^[12],对布拉格父子关系有一段非常细致而微妙的描述:“WL(指小布拉格——本文作者注)感到难过,他企盼得到成功的喜悦,可是觉得一切都归到父亲那里去了。过去他和父亲完全一致,共享很多兴奋的事。现在,举世的赞扬正在伤害他们的关系。WHB(指老布拉格——本文作者注)能避免使这种情况发展吗?也许能,如果他不是那样的人,或者更人情世故些,不那么单纯善良……WHB 常说:‘人不能总是怀疑’,他的这种诚信经常得到回报,为此人们喜爱他。但是在这种情况下,多一点智慧可能更合适,免去他长期的头疼。”年轻的 WL 感到为难,父子间从来没有刻意讨论过这件事。WHB 比较保守,WL 倾向把他的想法埋在心里……他深受母亲的教养,不论付出多大代价也要保持无私的传统,他深为此事心烦,但他又不忍告诉父亲他的想法,以免父亲伤心。无论 WHB 怎样努力去克服这种几乎是无意识造成的困难,但是这种情况却随着时光的流逝一直拖延下去,即使是 1915 年共享诺贝尔物理学奖也无济于事”。

4 几点认识

毫无疑问,X 射线衍射的发现是伟大的创新,我们能从中得到什么启示呢?

首先要有一个有利于创新的科研环境和学术气氛。只有在肥沃的土壤中才能长出茁壮的禾苗,只有在深厚的基础上才能建起摩天大厦。劳厄和小布拉格都强调当时慕尼黑和剑桥的优越学术环境,有理论和实验方面的大师,特别是几位晶体学家对他们的启发。不同学科的交叉,各种学术思想的交流,就会产生崭新的科研成果。这是创新的客观条件。

其次是科研人员的主观条件,既要有雄厚的科

研储备(劳厄的光学,小布拉格的晶体学),又要有敏锐的洞察能力,这样才会在沉思中产生灵感,找到解决问题的关键。

再就是在理论指导下实践,用实践检验理论。劳厄和小布拉格的创新都是在理论指导下完成的,反过来,劳厄等的实践证明,晶体中的原子热骚动并不像理论预期的那么强烈,小布拉格的实践推翻了他父亲的 X 射线粒子论。年轻人尤其应敢于实践,只有突破传统的理论才会有伟大的发现。

最后,荣誉是一把双刃剑,可以鼓励科研工作者奋发向上,也会腐蚀科研工作者的灵魂。至亲如父子,在荣誉面前还会产生芥蒂,遗憾终生,更何况一般合作关系。创新的科研成果必定会带来荣誉和名利,问题是如何正确对待。一是要谦虚谨慎,二是要公平合理,最后也是最重要的就是淡泊处之。这样就可以省去多少无谓的烦恼!

参 考 文 献

- [1] Ewald P P. Ed. Ewald P P. Fifty Years of X-ray Diffraction. Utrecht : N. V. A. Uosthoek , International Crystallography Union ,1962. 6
- [2] Ewald P P. Phys. Zeit ,1913 ,14 :465
- [3] Hilderbrandt G. J. Phys. :Appl. Phys. ,1995 ,28 :A8
- [4] Ewald P P. Arch. Hist. Exact. Sci. ,1969 ,6 :72
- [5] von Laue M. Ed. Ewald P P. Fifty Years of X-ray Crystallography. Utrecht :N. V. A. Uosthoek , International Crystallography Union ,1962. 278
- [6] Forman P. Arch. Hist. Exact. Sci. ,1969 ,6 :38
- [7] Friedrich W , Knipping P , von Laue M. Sitzungsber. Bayer Akad. Wiss. 1912. 303. English translation in :Ed. Glusker J P. Structural Crystallography in Chemistry and Biology. Hutchinson Ross Pub. (Academic Press) ,1981. 23
- [8] Hilderbrandt G. Cryst. Res. Technol. ,1993 ,28 :747
- [9] Friedrich W. Naturwiss. ,1922 ,10 :363
- [10] Sir Lawrence Bragg. Ed. Philips D ,Lipson S. The Development of X-ray Analysis. G. Bell & Sons.1975. 71
- [11] Bragg W H. Phil. Mag. ,1914 ,27 :881 ;Bragg W H. Acta Cryst. ,1969 ,A25 3
- [12] Caroe G M. William Henry Bragg 1862—1942. Cambridge : Cambridge University Press ,1978(中译本见 :G. M. 卡洛埃著 赵万里译.威廉·亨利·布拉格传.南昌:江西教育出版社,1999)
- [13] Bragg W L. Proc. Cambridge Philosophical Soc. ,1912 ,17 :43
- [14] Bragg W L. Nature(London) ,1912 90 :410
- [15] Bragg W L. Unpublished Memoirs
- [16] Perutz M F. The Legacy of Sir Lawrence Bragg. (eds. Thomas J M. Phillips D). London :The Royal Institution ,1990. 71
- [17] Cahn R W. The Coming of Materials Science. Amsterdam , London :Pergamon ,2001. 124