

纪念劳厄发现晶体 X 射线衍射 100 周年

唐有祺[†]

(北京大学化学和分子工程学院 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 射线晶体学和 X 射线光谱学. 文章中还回顾了布拉格父子对开展这两个新学科研究所作出的卓越贡献, 并略述了 X 射线晶体学所产生的深远影响.

关键词 X 射线, 衍射, X 射线光谱学, X 射线晶体学, α 螺旋体, DNA(去氧核糖核酸)双螺旋

The hundredth anniversary of Laue's discovery of X-ray diffraction by crystals

TANG You-Qi[†]

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract This review begins with the background of Laue's discovery which gave rise to two branches of science, X-ray crystallography and X-ray spectroscopy. It also covers the contributions made by W. H. Bragg and W. L. Bragg to these two areas, and will end with reviewing some of the far-reaching influence of X-ray crystallography.

Keywords X-ray, diffraction, X-ray spectroscopy, X-ray crystallography, α -helix, double helices of DNA

1912 年, 劳厄(von Laue M.)发现晶体 X 射线衍射, 今年是 100 周年.

从 1895 年伦琴(Röntgen W. C.)发现 X 射线到 1926 年薛定谔(Schrödinger E.)奠定量子力学基础的 30 多年, 是现代物理学诞生和开始成长的重要时期. 在此期间的众多重大科学发现中, 1912 年劳厄发现晶体 X 射线衍射也产生了及时而又深远的影响, 是很值得我们通过回顾和展望来纪念他的.

我们先来了解一下劳厄发现晶体 X 射线衍射的前因后果.

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 A. J. W.)那里的一位讲师. 当时, 除理论物理学教授索末菲外, 还有晶体学教授格罗特(Groth P.). 那时, 劳厄对光的干涉作用特别感兴趣, 索末菲则关注 X 射线的本质和发生机制等问题. 当时格罗特是晶体学界的权威, 曾著有“Chemische Kristallographie

(《化学晶体学》)”一书多卷. 身在这样的学术气氛中, 劳厄即使通过耳闻目睹, 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, 不会感到太陌生或难于接受. 而且看来正过而立之年的他, 想在光的干涉领域中发挥作用, 可能在思想上是早有准备的. 真可谓机遇不负有心人了.

正好索末菲还有个博士生埃瓦尔德(Ewald P. P.)经常与劳厄探讨问题, 有一次谈到他在索末菲指导下研究的课题: 光波通过散射原子的晶体空间点阵. 这对劳厄特别有触动并让他想到: 如果光的波长比晶体中原子间的距离更短时又当怎样? 而 X 射线可能正是这样的波. 他意识到, 说不定晶体正是能 X 射线衍射的三维光栅呢^[1].

现在劳厄需要考虑的事是做实验来证实这个想

2012-09-28 收到

[†] Email: tangyq@pku.edu.cn

法. 当时索末菲那里正好有两个助教, 弗里德里希 (Friedrich W.) 和克里平 (Knipping P.), 是从伦琴那里获得了博士学位过来的. 他们得知劳厄的想法后, 就自告奋勇地去进行这样的实验. 据说, 当时周围多数人 (也有说包括索末菲在内) 却不以为然, 认为做这样的实验是浪费时间^[2]. 经过几番摸索后, 终于取得了晶体对 X 射线的第一个衍射图 (见图 1). 当时所用晶体是五水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)^[3]. 他们又在辉铋矿、铜、氯化钠、黄铁矿、氟石和氧化亚铜等立方晶系晶体上进行了实验, 都取得了正面的结果.

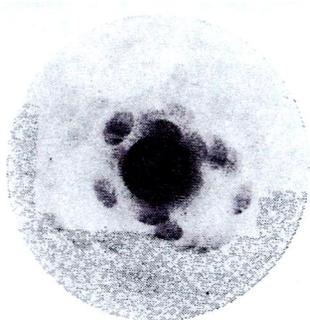


图 1 晶体的第一个 X 射线衍射图

劳厄关于晶体可能正是 X 射线衍射的三维光栅的预见, 终于得到证实. 这个重大发现已导致两个新学科, 即 X 射线晶体学和 X 射线光谱学的产生.

经过长期对晶体多面体外形的观测, 总结出了晶体是一类内部结构基于三维点阵和其他对称性的物态. 从晶体外形中揭示了有理指数和对称性等定律的几何晶体学, 在 19 世纪末已通过群论方法为晶体学给出了 6 个晶系、14 个空间点阵、32 个点群和 230 个空间群. 至此, 几何晶体学已经到了完善的境界, 就等着劳厄的发现来提升它为 X 射线晶体学了. 劳厄还曾为晶体给出关于衍射所需满足的三个劳厄方程等.

从劳厄的发现到 X 射线晶体学和 X 射线光谱学的诞生, 还需要更多的科学家来共襄盛举. 当时在英国的大学中正好有布拉格父子 (Bragg W. H. 和 Bragg W. L.) 以及莫塞莱 (Moseley H.) 等很快地将劳厄的发现接了过来. 他们利用老布拉格设计的电离分光计来进行工作, 使奠定这两个新学科的过程得以启动. 小布拉格还把三维点阵化解为一套套二维点阵, 并把三个劳厄方程压缩为一个称为布拉格定律的方程:

$$2d(h^*k^*l^*)\sin\theta = n\lambda$$

以便配合老布拉格设计的电离分光计. 上式中晶面

指标 h^*, k^*, l^* 为互质整数, 而 h, k, l 或 nh^*, nk^*, nl^* 则为衍射指标. 图 2 为布拉格方程原理示意图.

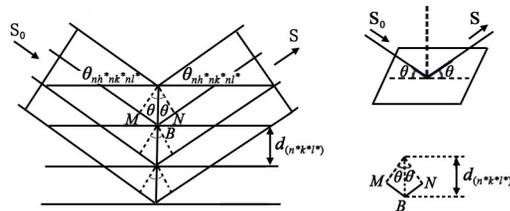


图 2 布拉格方程的原理 (图中 S_0 为入射光, S 为反射光)

晶体既然已被证实是 X 射线的衍射光栅, 因而也就可以在某个晶体的点阵中取得一套原子面的间距值, 从而可从布拉格方程测出 X 射线的波长. 那么, 这个间距值如何取得呢? 小布拉格在分光电离计上已可确定, 氯化钠的晶体结构型式如图 3 所示. 1897 年, 巴尔洛 (Barlow W.) 在 X 射线晶体学问世前, 曾根据圆球密堆积原理得出了一些晶体结构型式, 其中有一个已被证实是属于氯化钠的, 是从两种大小不同的圆球的密堆积原理中得出的^[4]. 氯化钠晶体的每个立方面心晶胞中含有钠和氯离子各 4 个. 根据 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), 可以推算出氯化钠立方面心晶胞的边长当为

$$d(100) = a, b, c = 5.628 \times 10^{-8} \text{cm} = 5.628 \text{ \AA}$$

现在就不难在布拉格公式中计算 X 射线的波长 λ 了 (a, b, c 为晶格常数).

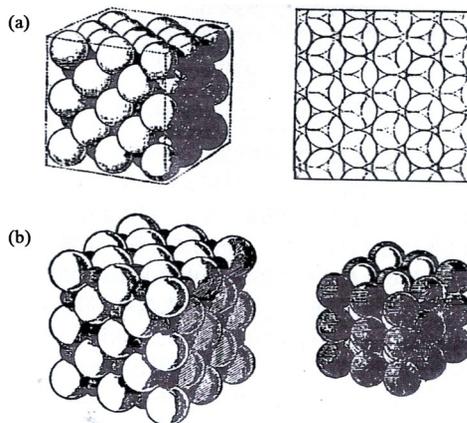


图 3 巴尔洛通过圆球密堆积原理提出的两种单质和两种 AB 型化合物的晶体结构型式 (a) 立方密堆积型式和六方密堆积型式; (b) NaCl 型式和 CsCl 型式

布拉格父子都使用电离分光计进行研究工作, 但还是有分工的. 老布拉格用他的电离分光计侧重搞光谱学, 很快发现 X 射线光谱中含有连续谱段和波长取决于对阴极金属材料的特征谱线. 此后, 测定晶体结构当主要依靠特征射线了. 莫塞莱等曾深入研究 X 射线光谱, 系统地收集了从 Al 至 Au 之间的

已知元素的特征射线 $K\alpha$ 和 $K\beta$, 并发现了谱线的频率与元素在周期表中原子序数的关系. 就同一种谱线来说, 原子量愈大的元素, $K\alpha$ 或 $K\beta$ 频率也就愈高. 同一种特征射线的频率是随对阴极金属在元素周期系中的排序递增的^[5]. 这种频率的排序直接给出了原子序数. 这对预见和检验新元素曾发挥了重要作用, 并对化学中总结出来的元素周期系作出了呼应.

小布拉格是沿 X 射线晶体学的方向工作的. 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]. 这是一批最早测定的晶体结构, 虽然简单, 但却很有代表性, 而且都足以让化学界和矿物学界观感一新. 同时这些先驱工作也为测定参数较多、结构比较复杂的晶体结构奠定了基础, 并带动了理论和技术方面的开发工作. X 射线晶体学能数十年如一日不断地吸收摄谱和计算方面的新技术以及解决周相问题的新方法, 使结构测定的对象从无机物、硅酸盐、有机物, 发展到包括蛋白质在内的生物大分子, 并提高了测定的精度和效率. 更有甚者, 通过 X 射线衍射研究其结构的“对象”还从单晶体扩展到多晶体以及纤维和结晶度不高的固体.

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. 1914 年和 1938 年两次大战先后爆发, 战争期间, 参战国家在学科发展上都曾有所放慢, 甚至中断.

1911 年在中国为辛亥革命之年. 那个时代, 举国上下, 还顾不上什么科学发现. 但在 1918 年我国前辈物理学家胡刚复, 1924 年叶企孙和 1926 年吴有训相继从美国学成回国, 他们都做过与 X 射线有关的工作, 并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、陆学善以及卢嘉锡都是前面三位前辈的弟子或后起. 他们是开创我国 X 射线晶体学学科的一代人.

我是在第二次世界大战结束后的 1946 年出国, 并于 1951 年即中华人民共和国成立后第二年回国. 我在大学化学系毕业前后的学习和工作中, 深感对固体及其结构方面的知识和能力都很需要. 因而 1946 年秋去美国留学, 师从泡令教授 (Pauling L.), 入加州理工学院化学系, 主攻化学键本质和 X 射线晶体学, 旁及量子力学和统计力学. 这样, 我开始对

劳厄和布拉格的贡献不断有所了解. 后来, 在 1950 年, 我正在实验室收集衍射数据时, 泡令教授陪伴一位面貌慈祥的长者进来参观, 并把我介绍给他. 原来是劳厄教授访问 Caltech 来了. 当时他正在战后的德国任马普物理化学研究所所长.

1950 年春夏之交, 我的攻博工作陆续完成, 包括关于合金系 Pb-Tl 和合金相 Pt_3Cu 以及六次甲基四胺与二氯化锰的加合物等晶体结构工作. 在博士后期间我的任务是建成收集蛋白晶体衍射数据的实验室, 以及在若干红蛋白晶体上涉足蛋白质晶体学.

1951 年夏, 我在回国途中经过英国, 去剑桥拜访了心仪已久的小布拉格. 当时老布拉格已经逝世, 而小布拉格刚年过 60, 身心俱健, 还在剑桥大学负责发展蛋白质晶体学. 当时泡令关于蛋白质结构中 α 螺旋体的论文^[8] 发表不久, 于是成了我们之间谈话的主要话题. 在回国之前, 我又从英国去瑞典的斯德哥尔摩, 参加国际晶体学联合会的第二届大会. 劳厄和小布拉格都出席了这次大会. 我迄今还记得, 小布拉格在大会致辞中说: 他自己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, 他这个话讲得既很得体, 又很风趣.

国际晶体学联合会每三年开一次大会. “文革”之后, 从 1978 年第 11 届到 1996 年的第 17 届大会, 我都去参加了. 其中第 16 届大会是 1993 年在北京召开的. 这曾是一个盛会. 我在开幕式上做了《中国的晶体学和晶体学界》的报告. 牛津大学教授霍奇金 (Hodgkin D.) 女士曾测定盘尼西林、维生素 B_{12} 和胰岛素等晶体结构, 是我的良师益友. 她曾多年在国际晶体学联合会的领导岗位上, 一直对我国晶体学界的工作和发展非常支持. 这次她不顾自己年迈体弱, 出于对晶体学事业的崇高感情, 坚决要远道而来参加这次会议, 我们迄今深受感动. 泡令和霍奇金分别在 1954 年和 1964 年获得诺贝尔化学奖, 并于 1994 年去世.

现在我要回来谈谈 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 100 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^[2], 如果没有劳厄的发现, 没有 X 射线晶体学, 就很难说今天的化学会是个什么状况了. 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, 供大家参考. 我现在要谈些劳厄的发现在

化学和生物学学科方面的影响。

19 世纪化学学科的光辉成就,就在于研究对象最先进入物质组成,并闯入原子—分子层次,建立了一个庞大的认识、表达和计量原子和分子以及原子结合成分子和分子相互转化的学科体系。但到了后半期,发现了原子价、元素周期系、碳原子四面体向成键和电离学说等都已使道尔顿式的原子成为一个黑箱,甚至有点无地自容般的难堪。但化学学科要自己揭开原子,不像猫抓耗子那样简单。1897 年汤姆孙(Thomson J. J.)发现电子,原子是化学变化的主体,揭开了原子的奥秘,化学中的所以然问题就会有一半已经在握了。

劳厄发现晶体 X 射线衍射后, X 射线晶体学得以诞生,并对化学的影响也非常巨大,不但大力推动了学科向前发展,甚至对原先化学界的某些认识也起到了破旧立新的作用。它对生物学发展的影响,让我感到有后来居上之势。生物学进入分子水平后,又从结构生物学要发展到结构基因组学(structural genomics)的跨越。

1913 年,在布拉格测定的首批晶体结构中,原子在晶体中的分布方式以及由此获得的对化学键的新认识都让化学界观感一新。实际上,化学界也曾有不少人感到这些结果很陌生,甚至到了 1927 年还有人(例如 Armstrong H. E.)指责物理学家可能因不谙化学,在测定的氯化钠晶体结构中就不见了 NaCl 分子(见图 3)。

化学家之所以不认识氯化钠分子并对它的晶体结构感到陌生,首先是因为氯化钠晶体已是由氯离子和钠离子构成的,其次正、负离子间的静电吸引力并不像共价键那样通过两个原子共有一对电子来成键,这就导致氯化钠晶体中钠离子与氯离子分别处于相互关联的正八面体配位体中,即每个钠或氯离子各与周围 6 个氯或钠离子结成 6 个正四面体向的离子键。那么,氯化钠的分子在哪里? 在一个氯化钠晶态的颗粒中,全部离子都通过离子键结合成一个整体或庞大的分子了。共价键、离子键(静电键)和金属键都较强,都称为化学键。而化学键一般是存在于分子内部的键,而分子之间一般不应结成化学键。两个原子结成了化学键,一般就不能不共存于同一个分子中了。

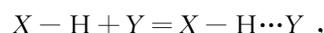
在三种化学键中,只有共价键具有饱和性和定向性特征。化学学科在 19 世纪辉煌的发展中,对共价键形成的分子及其结构,历经 1852 年弗兰克兰(Frankland E.)的原子价学说以及 1874 年范托夫

(van't Hoff J. H.)和勒贝儿(Le Bel J. A.)提出的碳原子形成 4 个正四面体向(非共面)的价键后,对共价分子取得了确切而值得称羨的定性认识。X 射线晶体学又为它补充了更确切可靠的定量数据。

在 X 射线晶体学问世前,化学学科在认识和掌握结构的问题上,对原子通过离子键或金属键结成的物质,远非像对共价键结成的共价分子那样得心应手。化学是在劳厄发现之后,才对各种物质的结构问题开始有了比较全面的认识并不断深化的。原子间生成化学键的类型和特征一般是由原子内部的电子构型或其元素在周期系中的位置决定的。例如金属元素的电子构型指明最外层中一般只有 1,2 个或少数几个电子,倾向于成为正离子,并与倾向于成为负离子(或最外层只少了 1,2 个或少数几个电子)的非金属元素通过离子键结合成如氯化钠那样的盐类物质;而金属元素相互之间就形成金属单质,让全部金属正离子与已公有化为电子气的全部价电子结合成一个具有较高导电和导热率的金属。这就是金属键。它与氯化钠晶体中的离子键一样,开始也会使人感到陌生,但不用多久,就会觉得它们各有其引人入胜之处了。非金属元素间相互通过公有的未填满电子外层中的电子来形成共价键。这样既可形成一个共价键,又可使电子外层成为满层或向满层靠近了一步。

分子之间不能形成化学键,但分子之间也有相互作用,并被称为范氏(van der Waals)键。它与气体的状态方程偏离理想状态以及气体在降温时凝聚成液体或固体有关。范氏键力要比化学键力小得多,仅约为 1%。

最后要谈到氢键。氢原子最轻,也最小,是只带一个电子和一个质子的原子。在条件合适时,氢原子可以在它两侧接受两个电负性很强的原子(如 F, O 或 N)的吸引,从而形成一个氢键。现设氢原子 H 在两个电负性原子 X 和 Y 之间,与 X 通过共用一对电子形成共价键 X—H。由于 X 原子的电负性,共价键的电子对趋近于 X,从而氢原子在很大程度上已沦为质子,如果 H 与另一电负性原子 Y 之间的距离不超过 2Å 时,可产生可观的静电作用,并形成氢键 X—H…Y。



氢键的键能约只有化学键的 10%,虽比范氏键强得多,而比化学键要小一个数量级,因而活化能也较小,这样的键正适合在室温下形成或开裂。氢键可以

形成于分子之间或分子内部的两个部分之间。

水分子之间形成氢键是一个突出的实例。图 4 为冰的结构。可以看出，在冰中，每个水分子可与周围 4 个水分子形成 4 个四面体向的氢键，可以根据水分子的电子结构解读它与周围水分子生成氢键的情况。在水中，氢键也必有形成，致使水在 0℃ 结冰，室温下已是液体，100℃ 才沸腾。氢键是有一定的定向性的，从而使水在结冰后形成更强或更规正的氢键时会把结构架空得比水还轻。水 (H₂O) 与硫化氢 (H₂S) 相比，O 比 S 轻了不少，而不能形成氢键的硫化氢在 0℃ 下，当水已结成冰时仍为气体，对比之下，氢键的作用就不难体会了。如果没有水或没有氢键这一说，可以发挥一下想象力，自然界的景观又会怎样？而现在的景观还有哪些也与氢键有关？

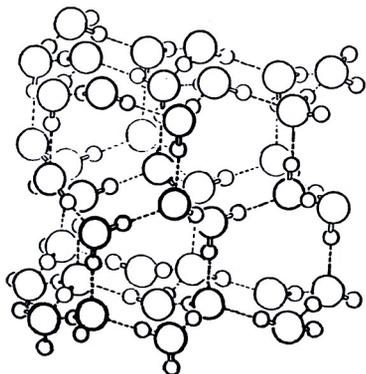


图 4 冰的结构

氢键在生命物质和生命过程中的作用更非一般，说生命需要水，而更需要氢键也并不为过。

在第一次大战正酣时，1916 年德拜 (Debye) 在瑞士和 1917 年赫尔 (Hull) 在美国分别发明了 X 射线衍射的粉末 (晶体) 法。这个方法在研究固体问题时不需要做成单晶体，从而应用极广。应用粉末法研究合金等结构问题，揭示了不少新型化合物和有序—无序转化等新过程。粉末法也是研究催化剂和材料等问题的常用方法。

生物学或生命科学的研究在从现象深入到本质时，就会考虑从化学以及在分子水平上来分析和解决问题。在 20 世纪 40 年代，蛋白质、核酸等的高级结构问题也已被 X 射线晶体学家关注。对生物大分子的单体如氨基酸和核苷酸以及小肽等的晶体结构，人们也早有关心和测定。直接测定蛋白质的晶体结构，除一些技术问题外，还须找到克服周相问题的新办法。剑桥大学的小布拉格和佩鲁茨 (Perutz M. F.) 等在 50 年代初前后研究了这个问题。在此基础上，肌红蛋白 (1957 年)、血红蛋白 (1959 年)、溶菌酶

(1965 年) 和羧肽酶 A (1967 年) 等晶体结构陆续测定，并不断积累，迄今已掌握数以百、千计的蛋白质的高级结构。这对生物学进入分子水平来说，确实跨越了一大步。鲸肌红蛋白分子的高级结构如图 5 所示。从所得的高级结构中可以看出，人们对蛋白质分子发挥功能的机制也已有较深认识，并开始预测和设计具有特殊功能的蛋白质结构等。但具有生命活性的物质未必都能提供合适的晶体

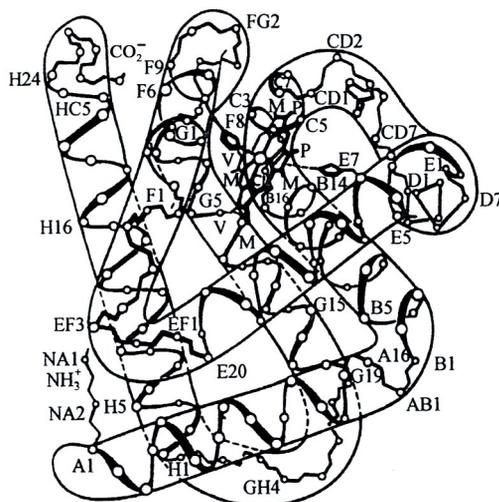


图 5 鲸肌红蛋白分子的高级结构

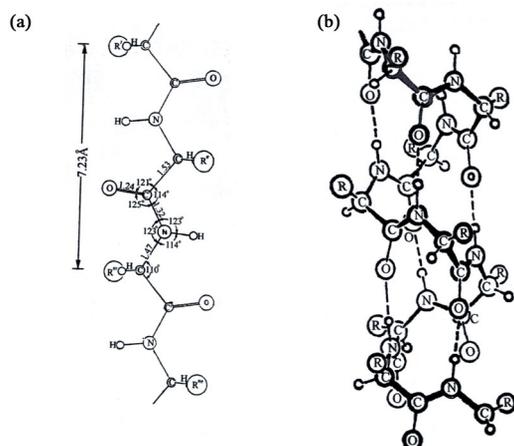
X 射线晶体学出现后，纤维也能通过 X 射线衍射效应来求解其内部结构。

在生命过程中，纤维是物质的一种重要存在形式。在遗传过程中起着关键作用的 DNA 等核酸以及多肽和球蛋白高级结构中也有二级结构在纤维形式中存在。生物学进入分子水平是从揭开蛋白质和核酸等生命物质的结构问题开始的。前面交代的 1960 年前后完成的第一批球蛋白晶体的结构测定工作，意义十分重大。现在也要展示分别在 1950 年和 1953 年完成的 α 螺旋和 DNA 双螺旋这两项极有创新性的结构工作。

早在 1930 年前，阿斯特伯里 (Astbury) [9] 就曾用 X 射线衍射方法研究过羊毛和头发，曾得出：纤维可能具有螺旋体构造，其中链分子在引伸前后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高级结构问题采用先 (按二级结构) 逐块搭建模型的办法来解决。这个办法需要建立有关的结构化学原理、方法和数据，可称为结构化学模型法。为此，他除了启用在 1933 年通过共振论得出的多肽分子中肽键 C—N 具有双键成分这个结论外，还根据早期开展的一系列氨基酸和小肽等晶体结构

分析结果,总结出了伸展的多肽链和氢键的立体化学数据.



数据,就可得出核酸的结构^[11],如图 9 所示.在这个结构中,共价结合部分是沿核酸的长链按顺序安排四种有机碱来携带遗传信息的,而其他如结合成为成对的有机碱的氢键部分,在将一份核酸一分为二地变成两份相同的核酸时起着关键作用.在这个双螺旋体中,相邻两层配对有机碱的平面间距为 3.4\AA ,是最好的选择,实际上是由于选对了核酸的共价骨架.核酸传递遗传信息的语言是由字母 A, T, C 和 G 组成的.克里克曾在此基础上提出所谓的“中心教条”(central dogma),来指明核酸提供的遗传信息的走向和步骤,而沃森则在他所著的书中,高呼细胞遵循化学定律.

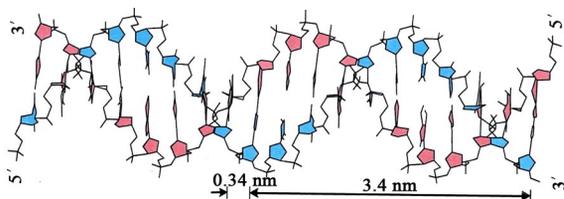


图 9 核酸的双螺旋体结构

以上综述了劳厄发现对化学和生物学在学科发展方面产生的影响.由于这个影响,国内外化学等系

增设了结晶化学课程,或将内容纳入有关课程中.

对 X 射线晶体学来说,我们期待波长在 1\AA 上的激光将成为一个极为重要的推动力.

参考文献

- [1] Bragg W L. The Crystalline State. London: GPDLL Son L T D. 1939, 1: 271—275
- [2] Dunitz J. X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules. Ithaca and London: Cornell University Press. 1979. 301
- [3] Friedrich W, Knipping P, Laue M. Sitzungsber. (Kgl.) Bayerische Akad. Wiss. (München), 1912. 303
- [4] Barlow W. A Mechanical Cause of Homogeneity of Structure and Symmetry. 1897
- [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] Astbury W T, Woods S J. Nature, 1930, 126: 913
- [10] Franklin R, Gosling R. Nature, 1953, 171: 740
- [11] Watson J, Crick F. Nature, 1953, 171: 740