

纪念劳厄发现 X 射线衍射 100 周年*

张涛[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 100 年前,德国人劳厄发现 X 射线通过晶体时可以发生衍射效应. 随后,英国的布拉格父子等人发展出一系列实验和分析方法,利用 X 射线晶体衍射解析出具有原子分辨率的分子结构. 在过去的 100 年中, X 射线衍射分析对世界的科学发展乃至人们的生活都产生了至关重要的影响,并且在这 100 年间, X 射线衍射实验方法和分析方法也有了长足进步. 硬 X 射线自由电子激光的出现为 X 射线衍射分析进一步发展提供了更广阔的空间,可以预期,基于自由电子激光的 X 射线衍射分析会进一步在物理、化学、生物等学科中发挥更为重要的影响.

关键词 X 射线, 衍射, 自由电子激光, 劳厄, 布拉格

100 years of discovery of X-ray diffraction

ZHANG Tao[†]

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

Abstract X-ray diffraction was discovered by Max von Laue a hundred years ago. Later, through the work of William H. Bragg and William L. Bragg, an experimental analysis method was developed to solve the structure of molecules at the atomic level. Over the past hundred years, science and technology has been dramatically changed by X-ray diffraction analysis, which has also undergone considerable development. The recent emergence of hard X-ray free electron lasers has provided a new dimension for X-ray diffraction analysis, promising even greater progress in the fields of physics, chemistry and biology.

Keywords X-ray, diffraction, free electron laser, Laue, Bragg

人类对未知领域的好奇心一直是促进科学发展的动力之一. 能够探测到,特别是“看”到不为人们所知的空间一直是科学家努力的方向,在科学家探索的过程中,也极大促进人类文明的发展. 1609 年,当意大利人伽利略(Galileo Galilei, 1564—1642)用自己制造的望远镜观察浩瀚星空的时候,广袤宇宙的图景第一次展现在人类面前,中世纪愚昧黑暗的阴霾也随之消散. 几百年来,从伽利略望远镜到哈勃望远镜,人类已经可以探测到极深极远的宇宙,并引发了人类对宇宙、地球、乃至自身认识的空前深入.

不仅是浩瀚宇宙一直吸引着科学家的兴趣,在另一个极端,微小尺度的无限自由度也一直是科学家努力探测的方向. 1674 年,荷兰人列文·虎克(Antonie van Leeuwenhoek, 1632—1723, 见图 1)第一次将显微镜聚焦到一块干木头上时,惊奇地发现了一个不同于宏观世界的全新景象,吹响了人类向微



图 1 列文·虎克以及他制作的显微镜(其一生磨制了 400 多个显微镜,有一架简单的透镜,其放大率竟达 270 倍. 主要成就: 首次发现微生物,最早纪录肌纤维、微血管中血流)

观领域进军的号角. 就像人们总是在追寻宇宙的边缘一样,探测到构成宏观物质基本单位——分子的结构

* 国家自然科学基金(批准号:11204364)资助项目
2012-09-18 收到

[†] 通讯联系人. Email: zhangtao@cryst. iphy. ac. cn

一直是科学家的梦想. 虽然光学显微镜在几百年间有了很大的进步, 但是受制于可见光的波长, 人们始终无法直接探测到原子尺度的物质结构. 一直到了 1912 年, 一位名叫劳厄的德国年轻人决定将一束 X 射线射向一块晶体, 自此之后, 这样的状况才发生了改变.

1 劳厄的发现

劳厄(Max von Laue, 1879—1960, 见图 2)生于 1879 年, 1903 年在柏林获得了博士学位, 他的导师就是大名鼎鼎的量子力学创始人之一的普朗克. 毕业之后在德国各地混迹了几年, 1909 年在慕尼黑大学索末菲研究组谋得了一个协助撰写《数学科学百科全书》的职位. 这时距伦琴发现 X 射线已经过去了十几年, 科学家对 X 射线已经有了深入的研究, 但是对其是一种波长极短的电磁波还是一种粒子流存在着争论. 这个时期晶体学的发展也已经相当成熟, 科学家已经意识到晶体可能是由周期排列的分子构成的, 并且发展出了完善的空间群理论. 这些都为劳厄的伟大发现打下了坚实的基础.



图 2 (a) 劳厄 (Max von Laue); (b) 埃瓦尔德 (Paul Peter Ewald); (c) 老布拉格 (William Henry Bragg); (d) 小布拉格 (William Lawrence Bragg)

1912 年, 索末菲组里的研究生埃瓦尔德 (Paul Peter Ewald, 1888—1985) 正在撰写他的博士论文, 研究的课题是晶体光学理论. 在和劳厄讨论他的论文时, 劳厄突然问: “如果极短波长的波穿过晶体, 你

觉得有可能发生什么现象?”, 年轻的埃瓦尔德很认真地向劳厄解释了这个问题. 这位年轻研究生也许是急于得到自己的博士学位, 也许是犯了年轻人特有的粗心毛病, 也许是还没有足够的科学阅历, 总之很快就把这事儿给忘了, 直到他后来得知劳厄的 X 射线衍射实验结果.

因为劳厄协助撰写《数学科学百科全书》时, 就是负责波与光学部分, 所以他对光学衍射非常熟悉, 当听到埃瓦尔德说到晶体中谐振子 (即原子) 排列的间距与 X 射线波长可以比拟时, 就敏锐地意识到具有三维周期性的晶体可以作为光栅与 X 射线发生衍射现象. 就像所有伟大发现所具有的共同故事一样, 起初人们并不看好这项研究, 其中包括当时的很多大科学家, 而且还包括劳厄的“老板”索末菲, 还有 X 射线的发现者伦琴.

劳厄没有放弃, 他与索末菲的一名助手 Friedrich 和伦琴的一位研究生 Knipping 一同进行试验. 他们先将底片放置在 X 射线源及 CuSO_4 晶体之间 (背射), 实验无结果. 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 (见图 3). 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; 把晶体研磨成粗粉, 则只见微小雀斑 (尺寸与晶体颗粒相当), 等等. 正如劳厄所预料的, 三维周期排列的分子可以作为光栅和与之波长匹配的电磁波即 X 射线发生衍射现象^[1]. 这项实验取得了一箭双雕的效果, 不仅证明了 X 射线是一种波长极短的电磁波, 还直接证明了晶体具有三维周期性, 这是人类第一次在原子尺度上探测到了物质结构. 劳厄成功了! 很快, 1914 年劳厄便因为这项研究获得了诺贝尔物理学奖.

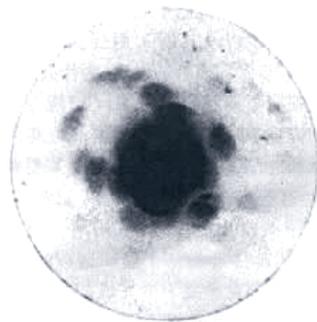


图 3 1912 年劳厄及其同事做出的第一幅衍射图样

2 布拉格父子的贡献

劳厄的工作深深吸引了英国的一对父子——布拉格父子(即老布拉格和小布拉格)。当时老布拉格是英国利兹大学一位研究 X 射线的物理学教授,而小布拉格在剑桥大学卡文迪什实验室读研究生,当年年仅 22 岁。

小布拉格在做 X 射线照射 ZnS 晶体的实验时,也发现了和劳厄相同的衍射现象。他灵机一动,想到这可能就是晶面反射的聚焦结果,接着就在 1912 年 10 月推导出了著名的布拉格反射方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, 并正确标定了反射斑点的指数^[2,3]。在这之后,小布拉格的重大突破是晶体结构分析以及 X 射线波长的测定。小布拉格不仅自己做出了出色的研究成果,而且在 1938 年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,除了直接导致了肌红蛋白和血红蛋白晶体结构的测定之外,还间接促成了 DNA 双螺旋结构的解析。

老布拉格是一位高超的实验物理学家,他设计并制造了一台 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。

布拉格父子因为其在 X 射线衍射分析中的杰出贡献,共同获得了 1915 年诺贝尔物理学奖。

3 X 射线衍射分析的贡献

100 年过去了,劳厄以及布拉格父子的发现已经如同伽利略那台望向星空的望远镜一样深深改变了人类科学进展以及人类对自身、对自然的认识。其在物理、化学、生物等领域都产生了重大的影响。如果详细论述 X 射线衍射分析对 20 世纪科学的影响,恐怕需要一本大部头的专著,下面我仅举几个例子来说明 X 射线衍射分析的贡献。

1927 年,小布拉格成功地测定了 NaCl 的晶体结构^[4]。他发现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,每个金属离子与 6 个

卤素离子等距;反之,每个卤素离子与 6 个金属离子等距。这说明在氯化钠中并不存在 NaCl 分子,氯元素和钠元素是以离子的形式结合在一起的。这直接动摇了当时占统治地位的分子化学的基础,使人们第一次认识到离子晶体的存在。随着这 100 年来不断有分子结构被解析出,使化学的研究进入到了原子—分子水平,产生了结构化学。

1953 年,美国科学家 Watson 和英国科学家 Crick 在卡文迪什实验室看到了 Franklin 关于 DNA 晶体的 X 射线衍射照片。随后,在 Crick 的帮助下 Watson 利用其衍射分析基础敏锐地判断出了 DNA 双螺旋的结构^[5]。DNA 双螺旋结构的解析,开启了分子生物学时代,使遗传的研究深入到分子层面,“生命之谜”被打开,人们清楚地了解到遗传信息的构成和传递的途径。在以后的近 50 年里,分子遗传学、分子免疫学、分子生物学等新学科如雨后春笋般出现,一个又一个生命的奥秘从分子角度得到了更清晰的阐明。

1982 年, Daniel Shechtman 在美国霍普金斯大学工作时发现了准晶体^[6],这种新的结构因为缺少空间周期性而不是晶体,但又不像非晶体。准晶体展现了完美的长程有序,这个事实给晶体学界带来了巨大的冲击,它对长程有序与周期性等价的基本概念提出了挑战。尽管有关准晶体的组成与结构规律尚未完全阐明,它的发现在理论上已对经典晶体学产生很大冲击,以致国际晶体学联合会把晶体定义为衍射图谱呈现明确图案的固体(any solid having an essentially discrete diffraction diagram)来代替原先的微观空间呈现周期性结构的定义。在实际中,准晶体已被开发为有用的材料,例如,人们发现组成为铝—铜—铁—铬的准晶体具有低摩擦系数、高硬度、低表面能以及低传热性,正被开发为炒菜锅的十分耐磨的镀层 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ 。

4 X 射线衍射分析技术的发展

在这 100 年中,X 射线分析方法在做出巨大贡献之外,自身也有了长足的发展。以下主要介绍单晶 X 射线衍射分析的发展,其主要体现在三个方面: X 射线光源;试验方法;分析方法。

4.1 X 射线光源

100 年前,科学家获得 X 射线的方法只有封闭式 X 射线管。那时的 X 射线不仅强度低,而且单色性也不是非常理想。后来出现了转靶,使 X 射线的强度

提高了几个数量级,单色性也大为改善.20 世纪 50 年代之后,同步辐射的出现为 X 射线衍射分析提供了一种高质量的光源.时至今日,普通同步辐射光源也已经经历了三代的发展.现在正在使用的第三代同步辐射光源储存环的发射度一般为 $10\text{nm} \cdot \text{rad}$ 量级,并借助于安装大量的插入件(波荡器和扭摆器),产生准相干的同步辐射光,这不但使光谱的耀度再提高了几个数量级,而且可以灵活地选择光子的能量和偏振性,比通常实验室用的最好的 X 射线光源要亮一亿倍以上.

4.2 试验方法

100 年前,劳埃的实验只能简单定性地证明晶体衍射图样是包含晶体结构信息的.那时只能收集到衍射图样的形貌,但是无法分析衍射强度所包含的信息.在布拉格父子的努力下,晶体学家可以精确标定晶体衍射的指标,而且还可以度量各个衍射点之间强度的变化,这为晶体 X 射线衍射结构分析打下了坚实的基础.

在此之后,新的实验装置不断涌现.从旋转衍射仪到魏森贝格衍射仪,再到线性衍射仪,以至于后来的四圆衍射仪.每一种衍射仪的出现都标志着试验方法的一次重大创新,所收集数据的精度也不断提高.正是这些发展使这 100 年间解析出如此众多晶体结构成为可能.

现在随着光源的不断进步,实验方法也在不断发展.例如,随着同步辐射光源强度的不断提升和 CCD(电荷耦合图像传感器)探测器的广泛应用,现在很多线站可以不需要关闭快门而进行连续曝光,这样大大提高了收集数据的速度,现在收集 360° 的衍射数据只需要几分钟,这在以前是不可想象的.

4.3 分析方法

分析方法是 X 射线衍射结构解析的关键组成部分.在 X 射线结构解析早期,科学家只能用尝试法解析晶体结构,加之当时计算技术也远非今日,解析一个不对称单位内只有几个原子的晶体结构都非常困难.但是现在利用自动化程序解析一个拥有几万个原子的生物大分子结构只需要几个小时.分析方法也是多种多样的,下面介绍几种重要的单晶 X 射线衍射分析方法.

4.3.1 帕特森法

1934 年,美国人帕特森(Patterson)发明了一种单晶衍射分析方法,即利用结构因子绝对值的平方值做傅里叶变换得到帕特森图样^[7,8].帕特森图样是晶体中诸对原子间向量的集合,汇集了反映原子

间相对位置与相对取向的信息.从这些信息中可以分析出晶体结构.它是解决单晶结构的第一种系统的反演方法,但是当晶胞内原子增加时,帕特森图中的峰会成指数比例增加,所以它还是无法解析非常复杂的晶体结构.

4.3.2 直接法

直接从探测器收集到的衍射强度中推导出相位信息被称作直接法.直接法有两个发展阶段:第一个阶段是利用晶体结构的非负性,导出很多相位的限制条件,来辅助解析衍射相位,这时的直接法只能起辅助作用,应用并不广泛;第二阶段是在 Karle 夫妇,Hauptman,M. M. Woolfson,D. Sayre 等人的推动下,在充分应用晶体结构原子性的基础上,发展出了一套逻辑完整、数学理论充分的相位解析方法^[9].在上世纪 60 年代,利用该方法解析出了若干无法用帕特森法解析的晶体结构,并在 70 年代初,M. M. Woolfson 编写了基于直接法的自动化晶体结构解析程序. Karle 和 Hauptman 因为其在直接法发展中杰出的贡献而获得了 1985 年的诺贝尔化学奖.

在直接法发展的过程中,中国科学家做出了杰出的贡献.中国科学院物理研究所的范海福研究员在 1965 年提出了将直接法与重原子法相结合来求解晶体结构的思路^[10].并以此思路出发,发展出了利用直接法处理赝平移对称性引发的相位模糊问题的新方法.80 年代之后,范海福研究员领导的团队成功地发展出了一整套解析“超结构”以及“非公度调制结构”的新方法^[11],迄今为止,该方法仍然是解析调制结构最为有效的方法.

4.3.3 同晶置换法、反常散射法、分子置换法

这几个方法现在常用于生物大分子晶体结构解析中.同晶置换法是由 Perutz 于 20 世纪 50 年代发现并用于求解蛋白质相位信息的方法.当蛋白质晶体中引入了适当的重原子后,就造成该晶体衍射线强度的差别,从而根据衍射强度的差别就可能推导出相位信息^[12].要使用同晶置换法测定蛋白质结构,首先要制备重原子衍生物,如果只有一种同晶重原子衍生物,叫做单对同晶置换(single isomorphous replacement, SIR);有一种以上的同晶重原子衍生物,叫做多对同晶置换(multiple isomorphous replacement, MIR).

当入射的光子能量足够高的时候,尤其是 X 射线波长接近原子的吸收限时, X 射线的入射光子会激发电子到激发态,这部分受激电子跃迁回低能态时将释放光子,这部分荧光的相位比原来的相

位有所延迟,这种现象称为反常散射(或异常散射),利用该效应可以提供额外的衍射信息用于解析衍射相位,这种方法称为反常散射法^[13].与同晶置换法类似,反常散射法也分为单波长反常散射(single anomalous dispersion, SAD)和多波长反常散射(multiple anomalous dispersion, MAD)两种.

利用已知相似结构的分子来求解未知分子结构的方法称为分子置换法,在利用已知分子之前必须将已知分子调整到合适位置,这就需求解平移函数和旋转函数,求解这两个函数是分子置换法应用的关键^[14,15].

在单对同晶置换(SIR)和单波长反常散射(SAD)中,存在着相位双解模糊.1965年,范海福研究员提出了利用直接法破解 SAD/SIR 相位双解的方法^[16],这也是直接法进入结构生物学的一个开端.在80年代,该方法得到了进一步的完善^[17],以该方法为基础的大分子结构解析程序 OASIS 多个版本被国际权威生物大分子程序包 CCP4 所收录.2007年,范海福研究员所在研究组又成功地将直接法推广到了分子置换法^[18],取得了非常好的效果.

5 未来的发展

X 射线衍射分析技术已经在 100 年间取得了辉煌的成果,但是人们自然会有这样一个疑问,它接下去会怎么样?是继续发展,还是像很多辉煌过的没落学科一样无人问津?答案必然是前者,因为人们对那个具有无穷自由度、变幻莫测的微小空间的好奇心不会减退.

在众多新进展中,最重要的莫过于硬 X 射线自由电子激光.2009年,在美国斯坦福大学的美国国家加速器实验室(SLAC National Accelerator Laboratory)的硬 X 射线自由电子激光器——直线加速器相干光源(Linac Coherent Light Source, LCLS)受激出光^[19],这是一个具有里程碑意义的事件,它标志着人类第一次获得了硬 X 射线波段的相干激光.它具有以下特点:(1)强度高,其强度是现在普通同步辐射光源的 10^{10} 倍;(2)脉冲短,一个激光脉冲的宽度只有几十个飞秒,这为捕捉物理、生物、化学反应中的一些超快过程提供了可能;(3)相干性,正因为具有激光的相干性,所以它是最为理想的 X 射线衍射分析的光源.硬 X 射线自由电子激光的出现,使人们探索微观世界的的能力大大增强,人们不仅可以得到以前无法得到的分子结构,而且还为捕

捉物理、化学变化的动态过程提供了可能.自由电子激光的出现也必将带来 X 射线衍射分析实验手段和分析方法一次革命性的变革.

2010年6月,来自德国电子同步加速器研究所(Deutsches Elektronen Synchrotron, DESY)的 Henry Chapman 教授及其团队在 LCLS 上利用纳米晶衍射第一次得到了衍射数据^[20],这是第一次利用自由电子激光在原子分辨率时得到的衍射数据.该实验只是自由电子激光的一次初步应用,但是已经展现出其极为重要的应用前景.X 射线衍射结构解析是解析蛋白质或生物大分子结构的重要手段,但是该方法一般要求生长足够大的高质量单晶.原因很简单,有机分子的 X 射线散射截面极小,周期性排列分子的散射相干叠加形成布拉格衍射才能产生足够好的实验数据.晶体越大,衍射效应越明显,信噪比越高.不幸的是,许多生物大分子,特别是膜蛋白分子,由于各种因素的制约,很难长成足够大的晶体,有些甚至根本不能结晶.突破结晶瓶颈是众多科学家一直努力的方向.利用自由电子激光光强极强、脉冲极短等特性,Chapman 教授等人发展出了一种衍射装置,将蛋白质纳米晶体喷射到 X 射线激光脉冲束线中.纳米晶体与激光脉冲的每一次碰撞都会在探测器上产生一个二维布拉格衍射图案.数小时内便能收集到几十万张衍射图案.每张图案都是不同大小、形状和取向的纳米晶体的衍射投影.在用晶体学指标化方法对衍射图案进行取向定位后,研究人员从 300 万张衍射图案中选取了 15000 张合成出高分辨率的三维衍射图,其中的每一个布拉格衍射峰都是由很多个纳米晶体的贡献叠加而成的.得到衍射强度之后,利用相位恢复手段,例如直接法、过取样法(oversampling)^[21],恢复相位.蛋白质的实空间结构可以通过对倒易空间的衍射图案进行傅里叶变换得到.作为一个原理验证性实验,研究人员并没有试图直接从衍射数据中解析出相位信息,而是通过已知结构计算得到相位.这个实验仅是一个验证性实验,并没有进行结构的解析,但是该实验突破了现在的结晶瓶颈,一大批无法长出大晶体的大分子生物样品(特别是膜蛋白样品)有望通过该方法解析.

利用同样的实验装置,他们还进行了一个单颗粒衍射实验,并且也取得了成功^[22].虽然该实验并没有解析出原子分辨的结构,但是它向我们展示了一个通向单分子衍射的道路.完全可以想象,随着自由电子激光光源的不断进步以及与之相适应的新方

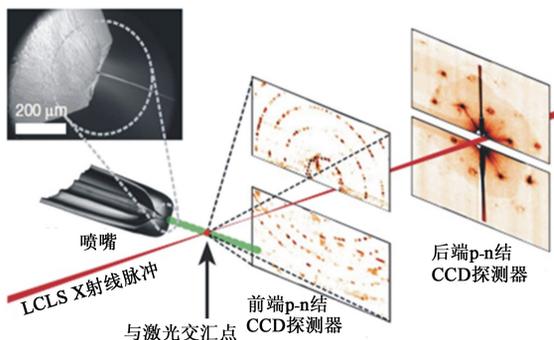


图4 纳米晶及单颗粒衍射实验. 首先在水溶液中培养出纳米晶体, 并将其保持在水溶液中. 利用一个喷嘴将含有纳米晶体的溶液喷射到真空腔中, 因为在真空腔内, 束流中的水会很快蒸发而留下纳米晶体. 喷射束流的路径与 X 射线脉冲方向正交, 在纳米晶体经过交汇点时, 将会被一束 X 射线脉冲击中, 而在 X 射线的相对方向产生衍射. 在这个方向用前后两块 CCD 探测器来收集衍射图样

法的涌现, 我们最终一定会得到原子分辨率单分子的结构, 甚至是分子的高分辨率动态结构. 这无疑将会对物理学、材料学、化学、生物学等学科产生革命性的影响.

6 总结

在劳厄发现 X 射线衍射 100 周年之际, 回望过去, 一幅丰富多彩的微观世界图景已经展现在我们眼前, 但这远远还不是微观世界的全貌. 随着硬 X 射线自由电子激光以及 X 射线衍射新方法的应用, 可以想象, 在不远的将来, 人类一定可以在这个

奇妙的微观世界中得到更伟大的发现, 这值得我们去努力!

参考文献

- [1] Friedrich W, Knipping P, Laue M. *Annalen der Physik*, 1913, 346:971
- [2] Bragg W H. *Nature*, 1912, 90:360
- [3] Bragg W L. *Nature*, 1912, 90:410
- [4] Bragg W L. *Nature*, 1927, 120:410
- [5] Watson J D, Crick F H C. *Nature*, 1953, 171:737
- [6] Shechtman D, Blech I, Gratias D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53:1951
- [7] Patterson A L. *Acta Cryst.*, 1949, 2:339
- [8] Patterson A L. *Phys. Rev. Lett.*, 1934, 46:372
- [9] Hauptman H. *Science*, 1986, 223:178
- [10] 范海福. *物理学报*, 1965, 21:1105 [Fan H F. *Acta Physica Sinica*, 1965, 21:1105 (in Chinese)]
- [11] Fan H F. Direct methods for modulated structures. (Invited lecture). School on Direct Methods of Solving Crystal Structures. Erice, Italy, April 1990. Published in *Direct Methods of Solving Crystal Structures*, Ed. by H. Schenk. New York: Plenum Press, 1991, 265—272.
- [12] Green D W, Ingram V M, Perutz M F. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1954, 255:287
- [13] Okaya Y, Saito Y, Pepinsky R. *Phys. Rev.*, 1955, 98:1857
- [14] Rossmann M G, Blow D M. *Acta Cryst.*, 1962, 15:24
- [15] Bunn C W. *Chemical crystallography*. London: Oxford University Press, 1945
- [16] 范海福. *物理学报*, 1965, 21:1114 [Fan H F. *Acta Physica Sinica*, 1965, 21:1114 (in Chinese)]
- [17] Fan H F, Gu Y X. *Acta Cryst. A*, 1985, 41:280
- [18] He Y, Yao D Q, Gu Y X *et al.* *Acta Cryst. D*, 2007, 63:793
- [19] Emma P *et al.* *Nature Photon.*, 2010, 4:641
- [20] Chapman H *et al.* *Nature*, 2011, 470:73
- [21] Miao J, Charalambous C, Kirz J *et al.* *Nature*, 1999, 400:342
- [22] Seibert M M *et al.* *Nature*, 2011, 470:78