

# 布拉格父子对 X 射线晶体衍射的研究及其启示

刘战存<sup>1</sup> 苑红霞<sup>2</sup>

(1 首都师范大学 物理系, 北京 100037; 2 北京市第一七一中学 北京 100013)

## 摘 要

介绍了布拉格父子的生平, 回顾了他们在获悉劳厄对 X 射线的研究后, 一起讨论劳厄图的形成机制, 制作 X 射线分光计, 研究 X 射线光谱, 利用 X 射线进行晶体分析的研究, 并从中得出了有益的启示.

关键词: W H 布拉格, W L 布拉格, 布拉格定律, X 射线分光计, 晶体分析.

中图分类号: O 4 09

布拉格父子从 1912 年到 1914 年一起研究了 X 射线的衍射, 由于“用 X 射线对晶体结构研究的贡献”分享了 1915 年的诺贝尔物理奖, 在科学史上是仅有的一例; W. L. 布拉格获奖时年仅 25 岁, 成为“最年轻的获奖者”; 从得到成果到获奖所经时间之短, 在历史上也是不多见的.

## 1 布拉格父子生平

W H 布拉格 (William Henry Bragg, 1862—1942) 1862 年 7 月生于英格兰坎伯兰的西部, 父亲曾是商船队官员, 后来经营农场, 七岁时母亲去世. 1875 年进入威廉国王学院学习, 1881 年在剑桥大学三一学院学习. 1885 年任南澳大利亚阿得莱德大学数学物理学教授; 1909 年回英国任利兹大学卡文迪什物理学教授. 1915 年任伦敦大学学院的奎恩物理学教授. 第一次世界大战期间, 他研究了与测量潜艇位置有关的水下声音探测, 这项工作获了奖. 1907 年被选为皇家学会会员, 1920 年被封为爵士, 1935 年被选为皇家学会会长. 他曾获 16 所大学的名誉博士学位, 是国外一些重要学会的会员. 他一生获很多成果.

W L 布拉格 (William Lawrence Bragg, 1890—1971) 是 W H 布拉格的长子, 1890 年 3 月生于阿得

莱德. 早年进入圣彼得学院, 后来进入阿得莱德大学, 1908 年以优等成绩获数学学士学位. 1909 年随父亲去英国, 进入剑桥大学三一学院, 一年后接受父亲的建议改学物理. 1912 年在 J J 汤姆孙指导下从事研究. 1914 年被选为三一学院研究员和讲师, 第一次世界大战期间, 他曾从事声波测距的技术工作. 战后回到三一学院, 1919 年任曼彻斯特大学兰沃西物理学教授. 1921 年被选为皇家学会会员, 1937—1938 年任国家物理实验室主任. 卢瑟福逝世后, 他于 1938 年接任卡文迪什实验物理学教授, 显示出卓越的科学组织才能; 1941 年被封为爵士. 1958 年到 1960 年任频率顾问委员会主席. 1966 年退休后, 仍然对晶体学和科学普及保持浓厚的兴趣. 他一生曾获很多荣誉学位, 成为很多国家科学院的名誉院士, 1971 年 7 月逝世.

布拉格父子在一年多的时间内的研究开创了 X 射线晶体结构分析这一新领域.

## 2 对 X 射线衍射的研究

### 2.1 对劳厄研究的关注

X 射线发现以后, 包括伦琴在内许多物理学家都致力于 X 射线本质问题的研究, 后来的十几年中一直存在着粒子说和波动说的争论. 最初, W H 布拉格偏爱 X 射线的“微粒说”, 并和巴克拉就 X 射线的本质进行了长期激烈的争论. W L 布拉格说他父

亲最初“坚持 X 射线的粒子性而不认为它是光那样的电磁波。他是由于自己的 X 射线从原子内打出电子的(电离)实验中得出这一观点的, ……<sup>[1]</sup>。”

1912 年劳厄(Max Theoder von Laue, 1879—1960)断言 X 射线穿过晶体时会发生衍射并得到了实验证明, 人们才真正了解了其波动本质. W L 布拉格在回顾第一次看到弗莱德里希(W Friedrich)、克尼平(P Knipping)和劳厄论文的情况时说, 他清楚地记得他父亲多么激动. 那时正在约克郡海滨度假, 父亲收到了那篇论文, 他们全神贯注地阅读并进行了多次讨论<sup>[1]</sup>. “我那时还是剑桥的一名青年学生, 当然也是我父亲观点的热心支持者. 1912 年夏我们讨论了用波动衍射之外的其它假定解释劳厄花样的可能性, 我实际上作了一些没有成功的实验 …… 回到剑桥思考劳厄的论文, 我相信了他关于衍射效应的推导的正确性, 但是也确信他所采用的分析方法是错误的<sup>[2]</sup>”.

## 2.2 布拉格提出新理论

W L 布拉格的一个重要思想, 就是把 X 射线衍射看成反射. 他最初将劳厄的闪锌矿(ZnS)衍射图解释为“对应二次射线束的所有方向, 晶体内有原子间的通道<sup>[3]</sup>”. 他认为如果晶体的原子会使 X 射线发生衍射, “这些波应能被抛光足够好的、表面不规则程度小于  $10^{-9}$  cm 表面所反射. 这样的表面可由晶体的解理面提供, 它是晶体在平行平面上的排列, ……<sup>[4]</sup>”.

劳厄假定在入射辐射中只出现几种确定的波长; W L 布拉格在 1912 年 11 月 11 日的论文<sup>[5]</sup>中写道: “我认为不假定入射辐射仅仅包含几种波长来解释干涉花样的形成是可能的. 我给出的解释与之相反, 假定入射辐射在相当大的范围内是连续谱, 从不同的角度考虑晶体的作用如同一个衍射光栅, 这使问题得到简化.” 他分析了当底片放在靠近晶体的  $P_1$  处时(见图 1), 斑点像  $C_1$  一样几乎是圆的, 但放在后边稍远处的  $P_2$  时, 斑点变得更趋于椭圆. 如果衍射花样是某一特定波长的引起的, 那么其衍射必定发生在特定角度, 图中画出的衍射光线应当都是平行的. 波长不确定的波不会仅仅沿某些方向衍射, 而是应当由晶体中原子构成的平面像镜面一样以任意角度进行反射, 如图中所画反射光线的一样, 在竖直方向靠近了, 而在水平方向继续展开. 这就解释了为什么底片放得远时斑点更扁.

他提出把晶体考虑为一系列互相平行的平面,

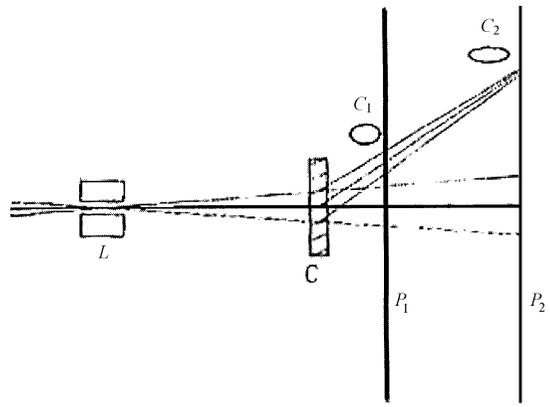


图 1 底片位置对衍射斑形状的影响

L 铅屏; C 晶体;  $P_1 P_2$  底片的位置;  $C_1 C_2$  射线束在  $P_1 P_2$  的截面

穿过晶体的脉冲一小部分能量从相继的平面反射, 一系列这样的反射脉冲形成了干涉的最大, 相继脉冲的间距为  $2d \cos \theta$ , 其中  $\theta$  为入射光与平面法线的入射角,  $d$  为晶体中相邻的平行平面间距. 晶体实际上像光栅一样“形成”了特定波长的光. 每一入射脉冲产生一系列脉冲, 这一列可以分解为一组的波长  $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \lambda/4$  等, 其中  $\lambda = 2d \cos \theta$ . 这实际上就是布拉格公式的第一次出现. 在后来发表的论文中, 就改成了  $n\lambda = 2d \sin \theta$  的形式(这里  $\theta$  为入射光与平面的夹角)<sup>[6]</sup>.

他在卡文迪什实验室制作了一个简单的分光计, 用一束细的 X 射线以  $80^\circ$  的入射角照在用薄铝片固定着的厚约 1 mm 云母片上, 照相底片装在经云母片的光路后曝光, 显影后出现明显的反射斑和入射光斑<sup>[4]</sup>.

剑桥大学化学教授波普(Pope)及巴洛(Barlow)认为, 原子在如闪锌矿这样的简单立方化合物中被紧紧地挤在一起, 不像位于一堆立方体上角上的小球, 但是在那些密集立方排列中一些球也会出现在立方体表面的中心<sup>[2]</sup>. 布拉格用面心立方结构代替劳厄的简单立方结构, 正确解释了闪锌矿中原子的排列.

## 2.3 X 射线分光计的使用和 X 射线谱的研究

为了更好地检验 X 射线的反射光束, 1913 年 3 月, W H 布拉格制成了第一台 X 射线分光计(图 2 为示意图). 在 X 射线管前有一狭缝  $O$ , 它距离管的阳极 12 cm 远, 起准直器的作用. 转台上放一块晶体, 它能绕  $P$  轴转动;  $Q'$  处为电离室前的狭缝. 狭缝  $O$  和  $Q'$  与转轴  $P$  距离均为 8 cm. 电离室装在可绕  $P$  轴转动的臂上. 晶体和电离室的位置可从圆弧形标

尺上读出. 电离室平常充以二氧化硫以增强电离电流.<sup>[7]</sup>

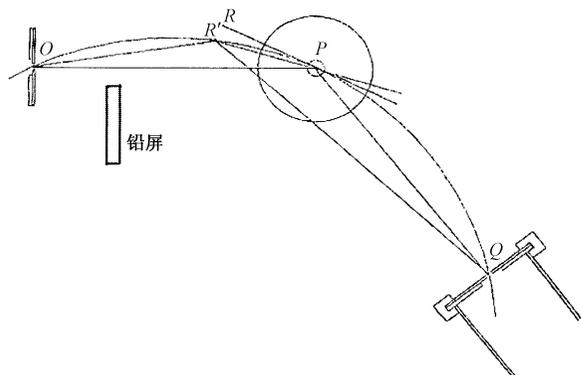


图2 X射线分光计示意图

O 射线管狭缝; P 仪器轴线; Q 电离室狭缝;  
PR, PR' 晶体表面的两个位置

使 X 光束与晶体表面成  $\theta$  角入射, 保持晶体不动, 逐步转动电离室的转动臂, 使之通过包括  $2\theta$  在内的一系列角度. 测出转过每一位置时的电离电流. 以电离室角位置为横坐标, 电离电流为纵坐标画出曲线. 当岩盐的  $\theta$  角为  $8.3^\circ$  时, 对应电离电流为最大的电离室角位置略小于  $16.4^\circ$ . 将电离室转到另一侧再作观察, 就可以消除其误差<sup>[6]</sup>. 文中报道了对铂的三条标识谱线的观察. 但在这里作者将岩盐假定为面心立方结构, 因而测得的晶面间距和波长出现了错误.

两个月后, W H 布拉格作了更正, W L 布拉格由实验中判定岩盐晶体为立方结构, 得出相邻晶面间距为  $2.81 \times 10^{-8}$  cm, 与今天的公认值很接近; 测出了铂(Pt)的一条标识谱线波长为 0.110 nm, 他将波长与能量相联系, 证明其关系与普朗克量子定律相一致, 得出其能量为  $1.78 \times 10^{-15}$  J; 对该射线的吸收系数测量, 发现在铝中对应吸收峰时为  $23.7 \text{ cm}^{-1}$ . 根据巴克拉的实验结果, 这一吸收系数由原子量为 74 的元素的 K 辐射或由原子量为 198 的 L 辐射给出, 而铂的原子量为 195, 符合于 L 辐射<sup>[8]</sup>.

W H 布拉格很好地掌握了 X 射线管和电离室的使用技术. 他在以后的几篇论文中研究了多种元素的 L 谱线, 测量了铂(Pt)、锇(Os)、铱(Ir)、钯(Pd)、铑(Rh)、铜(Cu)和镍(Ni)等元素发出的 X 射线波长. 他用巴克拉的 K 和 L 辐射进行识别, 证明了不同元素的最短波长 ( $K_\alpha$  和  $K_\beta$ ) 是相似的, 它们大致与原子量的平方成反比. X 射线光谱学的研究, 对后来原子理论的发展极为重要.

## 2.4 对晶体分析的研究

晶体结构的研究主要留给了 W L 布拉格. 他发现, 许多简单晶体的衍射花样可归结为 X 射线被一系列晶格格点的衍射. 如果晶体分子中一种原子的原子量至少是其它任意原子的两倍以上, 则衍射花样显示出这些原子单独形成的晶格. 原子量大体相等的两种原子作为衍射中心几乎是等效的. 分子中的那些较轻原子并不紧密聚集在重原子的周围形成衍射的空间格点, 而是占据中间位置. 碱金属的卤化物给出的反射曲线和干涉花样, 与这些盐的结构相一致, 原子按这种方式排列成简单的立方空间格点——成排的平行于立方体轴线, 两种原子相间排列.

后来, W L 布拉格认识到对于完整的结构分析, 必须注意到反射强度; 如果晶面都一样, 距离都相等, 各级反射强度就有规则地减弱, 它们的相对强度比大致为  $100:20:7:3:1$ , 偏离这一比值就表示晶面不是简单的. 他们还研究了萤石、黄铁矿、方解石等晶体的结构. 即使这些简单的晶体对当时流行的化学思想也有深刻的影响, 因为它们显示出无机化合物是由有规律排列的原子(或者说是我们现在定义的离子)构成的. 这些结果是在一年内集中研究得到的.

金刚石结构的确定主要是由 W H 布拉格完成的, 金刚石都是由碳原子构成的. 用铯阳极的 X 射线管可获得很强的 0.0607 nm 的和一个弱得多的 0.0533 nm 的单色辐射. 射线照在金刚石的天然解理面即(111)面上, 由实验曲线可见到 1、3、4、5 级的衍射, 计算出相邻两(111)面间距为  $2.03 \times 10^{-8}$  cm. 结果表明金刚石晶体结构是基于面心立方结构, 每个阵点都有两个碳原子与之相连. 一组碳原子位于面心立方点阵的阵点上, 另一组碳原子位于相似的但沿立方对角线发生位移的点阵上, 移动的距离等于该对角线长度的四分之一. 这样位移的效果是, 每个碳原子周围都有四个碳原子排列在一个正四面体的角上<sup>[9]</sup>.

## 3 有益的启示

从布拉格父子对 X 射线的研究历程中, 我们可以得到很多有益的启示.

(1) 大器晚成, 发人深省. 42 岁之前, W H 布拉格只发表过论述静电和电磁场能量的三篇短文. 受 X 射线发现的影响, 他做成了阿得莱德的第一套 X 射线装置, 为在三轮车事故中伤了左肘的儿子拍了

X 光片, 显示了骨骼损伤情况. 然而这并没有激发他开始研究. 1904 年, WH 布拉格在澳大利亚科学促进协会会议上作主题发言, 回顾了放射性和电子性质的研究, 对放射性问题发生了极大的兴趣. 开始了  $\alpha$  粒子的吸收实验, 9 月初报道了  $\alpha$  射线的电离本领依赖于它们的速度<sup>[10]</sup>.

G P 汤姆孙 (1937 年诺贝尔物理奖获得者) 说过: “绝大多数科学家, 很早就做出了他们的特殊发现, 以后就是要使他们的发现更完满, 除非是生活或战争促使他们转到另一个方向上.” 但是 WH 布拉格直到 40 多岁才进入科研领域, 在不长的时间内, 就成为世界著名科学家, 可谓大器“晚”成. 他的解释是过去“从来没有想到去做研究”<sup>[11]</sup>. 原来不是因为他没有这方面的能力, 而是没有创新意识 (这当然与当时澳大利亚的学术氛围有关), 看来研究工作起步晚并不可怕, 可怕的是没有创新意识. 当然, 他初到阿得莱德大学任教时, 发现实验仪器匮乏, 就到一家小工厂学徒, 学会使用车床, 自己动手制作仪器, 为后来从事研究奠定了基础.

(2) 实事求是, 不带偏见. WH 布拉格的特点是他的思想不带偏见, 对于劳厄实验的冲击, 他的思想转变只经历了很短的时间, 就接受了用波动理论解释 X 射线衍射的思想. WH 布拉格偏爱“微粒说”, 是从他对  $\gamma$  射线和 X 射线的电离作用的研究中得出的, 认为二者都是物质粒子; 他在给 Nature 的信中说: “如果实验帮助证明了 X 射线和光的性质相同, 那么用‘中性偶’这样的理论来解释所有辐射的事实是不适当的. 另一方面, X 射线的性质清楚地指向一个准微粒性理论, 用它对光的某些性质也同样可以做出解释. 对我来说, 问题变为, 不必去决定选用 X 射线的哪种理论, 而是去寻找能够包容两者的理论.”<sup>[12]</sup> 在波粒二象性理论提出十几年之前就想到了应当有“包容两者的理论”. 1927 年最有影响的物理学家已开始接受波粒二象性理论, 他也开玩笑说, 物理学家在星期一、三、五采用波动说, 星期二、四、六采用微粒说<sup>[13]</sup>. 他能够很快接受新理论, 这也是他成功的重要原因之一.

(3) 大胆怀疑, 敢想敢说. 收到劳厄的论文后, WL 布拉格和父亲“讨论了用波动衍射之外的其它假定解释劳厄花样的可能性”, 对于劳厄这样一篇引起物理学界轰动的论文, 他没有全盘接受, 而是用怀疑的精神, 一点一点地用实验验证, 用理论推导. 回到剑桥后还继续思考, 发现劳厄假定所用的 X 射线

只有五种波长根据不足. 他想到 C T R 威尔逊课上讲过的关于白光可以被视为各种不同波长光的组合, 认为 X 射线中也会出现各种不同波长成分, 又想到与他的朋友一起讨论过的晶体结构, 闪锌矿很可能是面心立方结构, “那年秋季的一天在学院后的沿河绿地散步时”, 他忽然得到了把 X 射线衍射看成是反射结果的想法<sup>[14]</sup>, 进一步得出了著名的布拉格公式. 正是这种怀疑精神, 使他找到了研究的目标, 做出了自己的发现和创新.

WL 布拉格开始研究 X 射线衍射时年仅 22 岁, 正在剑桥大学的卡文迪什实验室读研究生. 他的成才, 和他父亲的培养帮助固然是分不开的, 但他的敏锐的观察能力和入木三分的分析能力才是成功的决定因素, 他敢想敢说, 敢于提出自己的观点, 他脚踏实地“每天工作到深夜, 在静静的实验室里新的世界不断展现在面前”<sup>[14]</sup>. 年轻人接受新鲜事物快, 不容易受旧观念的约束, 思维敏捷, 容易把不同学科的知识综合在一起, 具有很多优势. WL 布拉格的成功为年轻人做出重大发现树立了很好的榜样.

(4) 抓住机遇, 发挥优势. WL 布拉格多次提到自己能做出重要发现, 与抓住机遇是分不开的. 当时的绝大多数物理学家, 对晶体的排列及其三维衍射花样一无所知, 但 WL 布拉格恰好了解波普和巴洛提出的晶体结构理论, 这使得 WL 布拉格深深懂得原子在晶格中是排列成平面的, 对晶体的理论较为关注. 看来, 在现代知识互相交叉渗透的今天, 注意了解相关学科和领域的发展, 就有可能给我们带来一定的发展机遇. 反过来, 过分“聚焦”在所从事的研究, 对“焦点”以外的东西一概不闻不问, 就会失去一些机遇.

WL 布拉格认为, 电离分光计的使用, 比照相曝光法更为灵活, 有助于取得更多的定量信息, 所得结果容易分析. 他说过, “我得到了上天赐予的在那个阶段使用电离分光计的工作机会”<sup>[15]</sup>. 的确, 能够在当时用上 X 射线分光计, 的确是得天独厚的有利条件. 对于这一有利“武器”, 他做到了充分利用. 可见, 对于新的设施, 一定要抓紧用, 充分用; 否则新设备搁置不用, 待到这一装置普及了, 优势也就不存在了.

他对这一课题发生兴趣, 还得益于父亲的引导; 得益于剑桥大学波普教授的帮助, 以及 C T R 威尔逊教授的鼓励和指导, 这也是他人不具备的优势.

X 射线晶体学给了科学家一种寻找晶体内部结

构的方法. 它可以显示固体中原子的排列. X 射线衍射不断开创新的领域, 有机物中的萘和葱, 矿物学中的透晶石, 合金中的  $\gamma$  黄铜等. 此后不久, 霍奇金(Hodgkin)等用 X 射线分析确定了青霉素和维生素 B<sub>12</sub> 的结构. 以后又扩展到生物分子的结构, 克里克

(Crick)和沃森(Watson)提出了核酸(DNA)结构, 还提出了胶原蛋白、肌肉和病毒的结构. 由布拉格父子开创的 X 射线衍射方法产生了极为重要和深远的影响.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Bragg. W L. The Rutherford memorial lecture; The development of X-rays analysis[ J ] . Proc Roy Soc. 1961, 262(1309): 145 ~ 158.
- [ 2 ] Ewald P P. Fifty Years of X-ray Diffraction[ M ] . Utrecht: N V A Oosthoek' s Uitgeversmaatschappij. 1962: 308~ 327, 57~ 73.
- [ 3 ] Bragg W H. X-rays and Crystals[ J ] . Nature. 1912, 90(2243): 219.
- [ 4 ] Bragg W L. The specular reflection of X-rays[ J ] . Nature. 1912, 90( 2250): 410.
- [ 5 ] Bragg W L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal[ J ] . Proc Cam Phil Soc. 1913, 17: 43 ~ 57.
- [ 6 ] Bragg W H, Bragg W L. The reflection of X-rays by crystals[ J ] . Proc Roy Soc. 1913, 88(A605): 428 ~ 438.
- [ 7 ] WL 布拉格著, 杨润殷译. X 射线分析的发展[ M ] . 北京: 科学出版社, 1988: 33~ 43.
- [ 8 ] Bragg W H. The reflection of X-rays by crystals(II ) [ J ] . Proc Roy Soc. 1913, 89(A611): 246 ~ 248.
- [ 9 ] Bragg W L. The structure of the diamond[ J ] . Proc Roy Soc. 1913, 89(A611): 277 ~ 291.
- [ 10 ] Ewald P P. William Henry Bragg and the new crystallography[ J ] . Nature. 1962, 195(4839): 320 ~ 325.
- [ 11 ] Caro G M. Whilliam Henry Bragg 1862-1942 Man and Scientist[ M ] . Cambridge: Cambridge University Press 1978: 2 ~ 3.
- [ 12 ] Bragg W L. X-rays and Crystals[ J ] Nature. 1912, 90(2248): 360 ~ 361.
- [ 13 ] Bruce R Wheaton. The tiger and the shark[ M ] . Cambridge: Cambridge University Press. 198: 306 ~ 307.
- [ 14 ] The Royal Society of London; Biographical memoirs of Fellows of the Royal Society (Vol. 25)[ M ] , London: The Royal Society Burlington House Piccadilly, 1975: 75 ~ 143.
- [ 15 ] Bragg W L Early days[ J ] . Acta. Cryst. 1970 A26(2): 171 ~ 172.

## The Researches on Diffraction of the X-rays in Crystals by WH Bragg and WL Bragg and some Inspiration

Liu Zhancun<sup>1</sup> Yuan Hongxia<sup>2</sup>

(1 Department of Physics Capital Normal University, Beijing 100037; 2 No. 171 Middle School of Beijing 100013)

### Abstract

The biographies of W. H. Bragg and W. L. Bragg are introduced. How they discussed Laue' s pattern together, made the first X-ray spectrometer, researched the spectrum of X-rays and the X-ray analysis of crystal structure are reviewed.

**Key words:** William Henry bragg, William Lawrence bragg, Bragg' s law, X-rays spectrometer, crystal analysis.

作者简介 刘战存(1947-), 男, 河北深泽人, 首都师范大学物理系副教授, 主要从事实验物理史研究.