

X射线分析的发展

W. L 布喇格 著

科学出版社

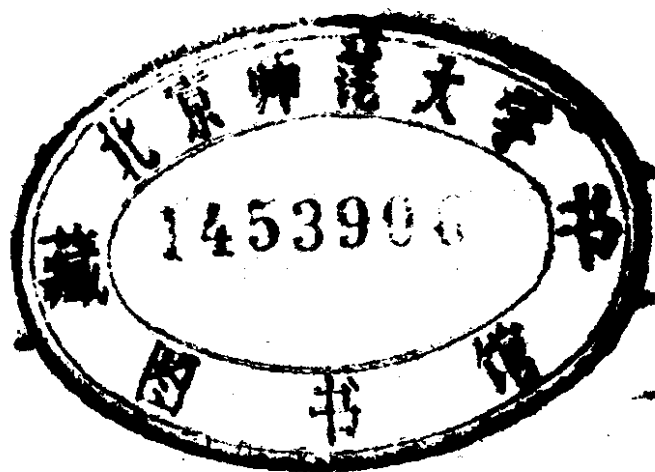
JY11/35/10

X射线分析的发展

W. L. 布喇格 著

杨润殷 译

方正知 校



科学出版社

1988

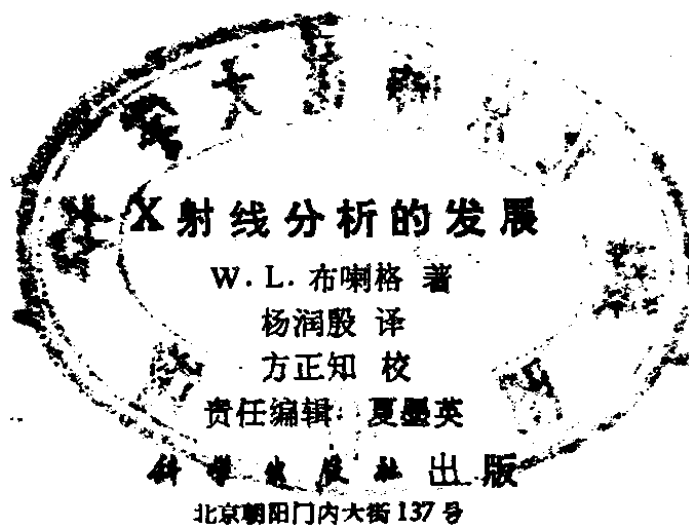
内 容 简 介

本书为X射线分析的奠基人W.L. 布喇格的遗作,后由其子S.L. 布喇格整理出版。W.L. 布喇格是著名的物理学家,诺贝尔奖金获得者。本书对于X射线的发展作了全面的历史性的回顾,介绍了X射线分析的基本方法和原理,以及在物理、化学、冶金、生物等各方面的应用。为此,本书可供上述有关学科工作人员、教师和学生参考。

W. L. Bragg

THE DEVELOPMENT OF X-RAY ANALYSIS

G. Bell and Sons Ltd., 1975



中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年2月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988年2月第一次印刷 印张: 9 1/8

印数: 0001—2,600 字数: 203,000

ISBN 7-03-000243-1/O·69

定价: 2.20 元

译 者 的 话

本书作者 W. L. 布喇格 (W. L. Bragg, 1890—1971) 与其父 W. H. 布喇格 (W. H. Bragg, 1862—1942) 于1915年合得诺贝尔物理学奖金。父子都获诺贝尔奖金的, 到目前为止, 全世界仅此一例。

本书所讲的虽然是 X 射线分析的发展, 可是贯串全书的主题乃是作者以及其他一些科学家所走过的科研道路和思维过程。其重点不在于科研结果本身, 而是科研结果是如何得来的, 这正是我们各级学校的理科教学中常常忽视的一个极其重要的问题。

中国在古代创立了光辉灿烂的文化, 在全世界处于领先地位。然而, 中国漫长的封建社会, 在教育和考试制度方面制订了种种扼杀独立思考和创造精神的措施。受教育者将绝大部分时间和精力用于死背古人之言; 考试必须写八股文章, 这就是后来中国科学发展落后受列强宰割的一个重要原因。

如今, 我们的学生不再死背“孔圣人”的书了。但是, 死背“洋圣人”的书, 死记前人的科研成果, 却是普遍存在的现象。我们对考核学生背会了多少笔记很有办法。而对于考核学生的创造能力都比较生疏, 有时不知从何下手。

创造精神绝不是只有科学工作者才需要; 做好任何工作都需要有创造精神。大、中、小学乃至幼儿园都需要注意培养创造精神。

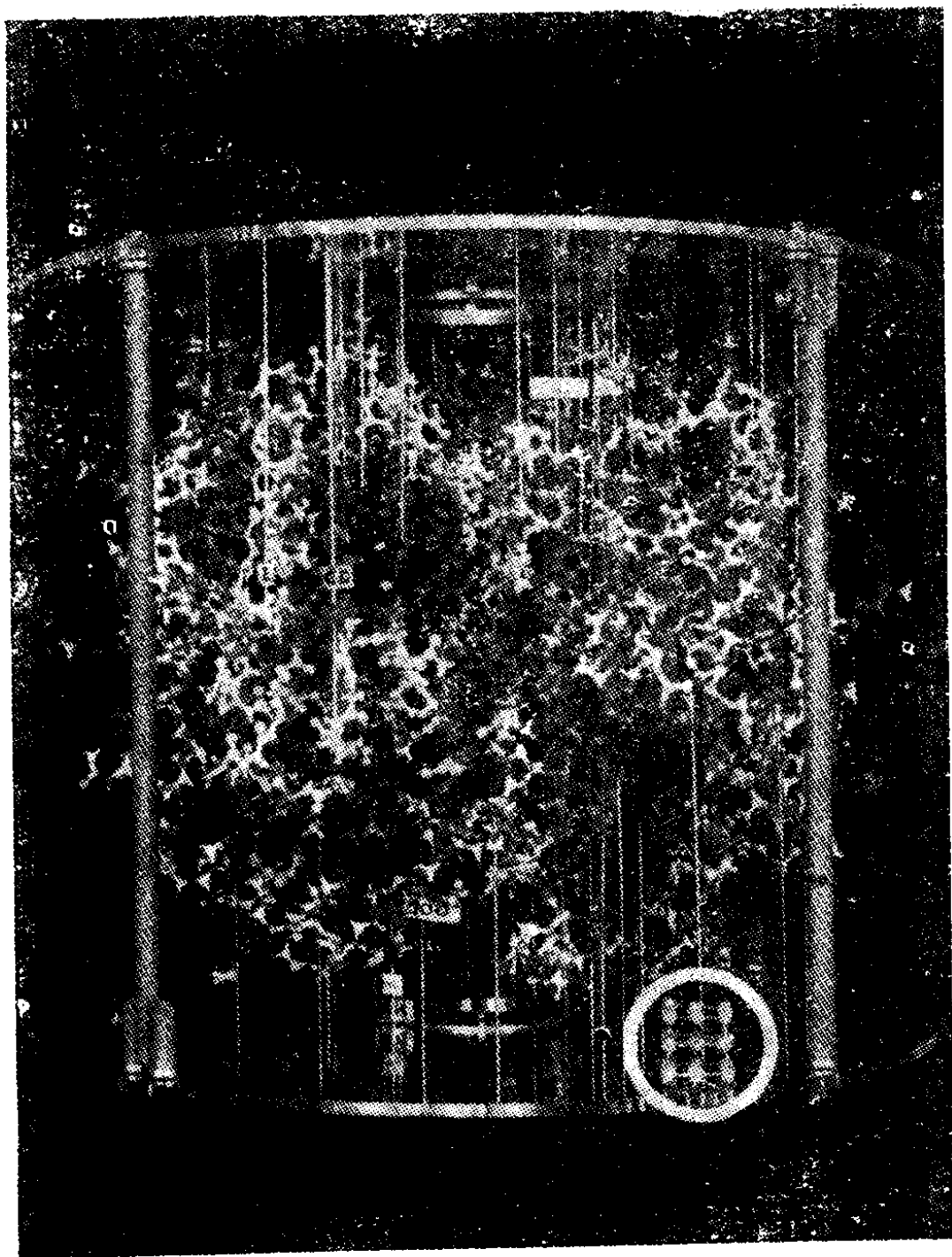
从本书可以看到, 作者对有些项目的研究, 乃是经过了二十几年的失败、失败、再失败之后, 最终才获得成功的。因此,

我们不能单纯根据一个科学工作者或者一个科研小组在一两年之内是否出成果来判断他们的工作能力，而是应该根据深入细致的了解来判断。而且科学工作有时不能以少数服从多数的方式来决定取舍。作者的许多同事曾经认为，作者从事的研究是根本无法获得结果的。但是，经过二十五年的努力，终于成功了。

根据以上考虑，我谨向有志于从事科研工作的青年人以及负责指导科研工作和教育工作的人们推荐这本书。

译者对 X 射线分析与结晶学没有什么研究。幸而这方面的专家方正知教授慨然应允担任校阅。方教授在 X 射线分析研究方面有多年的教学和研究经验。在其他新领域，1982 年荣获“国家自然科学”奖一等奖，1985 年荣获“国家科学技术进步奖”特等奖。对方教授不辞辛苦，在百忙中抽出宝贵时间给予帮助，谨致衷心的感谢。

杨润殷



X 射线结构分析：1913—1968

血红蛋白的分子结构，系由佩鲁茨（M. F. Perutz）和他的同事们所测定的，与之相比较的嵌图是比例相同的岩盐晶胞

序 言

依照我父亲的计划,本书的目的是要对X射线分析作一全面的回顾.作为一名物理学家,他一生的中心工作就是从事X射线分析.他曾同菲利普斯(D. Phillips)教授商讨过本书的写作计划.他们曾在皇家学院一起工作过,那正是X射线分析获得了振奋人心的发展的时期.我的父亲一向尊重菲利普斯的意见,并在某些资料上依靠后者的帮助.

在手稿基本上写完之后仅两周,我的父亲竟于1971年7月1日去世.菲利普斯立即将本书的定稿工作接了过来:对最后几章的编排作了一些修改,订正了插图和图解,并做了全部必要而繁琐的核对校阅工作.在这些工作中,他得到了利普生(H. Lipson)教授的得力协助.利普生教授曾在曼彻斯特大学同我父亲一起工作过.

他们二位热情地承担了这项工作,使得本书能够用来恰当地纪念X射线分析的奠基人,我谨代表全家向他们表示衷心的感谢.

此外,利弗休姆基金会(Leverhulme Fund)的几位理事支付了为完成手稿所需的各项费用,我们也要在此表示感谢.最后,韦克菲尔德夫人(C. Wakefield)和韦恩夫人(B. Wayne)为本书打字制图;如果父亲在世,他也一定会对她们的真诚帮助表示最热忱的感谢.

W. L. 布喇格

引 言

本书并不是对世界各地实验室的X射线分析所正取得的全部进展进行完整、最新的论述，而是侧重于历史性的回顾。在叙述每一项新进展时，我所选择的实例和图表乃是取自最早的开辟新领域的工作，而不是取自最新的成就。我力求正确地看待这些进展，并回忆了自X射线分析学诞生六十余年来，在探索物质结构奥秘中，每当达到新的认识境界时所带来的兴奋和喜悦。

X射线分析这一课题很自然地可以分为两大部分。第一部分是“X射线分析术”。从观察衍射现象推断出原子的排列所应用的物理光学原理，是大家熟悉的经典理论；由于这种科学探索的重要性，这些原理得到了深入的发展。分析方法已有了许多改进，因而有可能对更为复杂的结构进行分析。已经研制出精巧的自动化仪器供大量测量使用，而这些测量是由计算机来控制的。X射线分析的这一方面内容属于纯物理学范畴。

X射线分析的另一方面是对所取得结果的意义进行解释。这方面涉及其他许多学科，如化学、矿物学、冶金学、生物化学、生理学和遗传学等。从这些学科的角度来看，X射线分析仅是一种工具，所得的分析结果才是它们的兴趣所在。本书第一部分论述分析，第二部分讨论结果。

根据我个人的教学经验，我觉得有些处理问题的方法、实例和通俗的类比是很有用处的，所以我也设法把这些编入书中。我还觉得用最早的实验说明问题是有好处的，因为比较

简单、容易理解，而最新的进展则比较复杂难懂。我希望书中某些实例和附图能够对讲授这门引人入胜的课程的教师有些用处。

W. L. 布喇格

目 录

第一章	伦琴射线.....	1
第二章	X射线分析的起源.....	14
第三章	X射线分光计.....	33
第四章	X射线光谱学.....	44
第五章	晶体结构的首次分析.....	56
第六章	对称.....	69
第七章	反射强度.....	84
第八章	傅里叶级数及变换.....	94
第九章	傅里叶级数在X射线分析中的应用.....	110
第十章	X射线分析的数学方法.....	135
第十一章	测量方法.....	144
第十二章	无机化合物.....	156
第十三章	有机化合物.....	186
第十四章	金属与合金.....	205
第十五章	大分子.....	235
第十六章	非完整结晶.....	261
参考书目		277

第一章 伦琴射线

1. X射线的发现

1895年伦琴(W. C. Röntgen)在德国取得的一项伟大发现,使整个一门分支学科发生了深刻的变化。他发现从一个放电管中放射出一种新型的辐射,由于当时还不了解这种神秘的辐射的性质,故他称此辐射为X射线。他注意到,如果将一块涂有氰亚铂酸钡的屏幕放在放电管附近,每当放电管放电时,屏幕就发出荧光;即使在放电管和屏幕之间放一块不透明的屏片,情况也是如此。他发现,这种效应乃是来源于放电管内与阴极(负端)相对的管壁所发出的一种射线;当管内真空度相当高时,这部分管壁发出绿色辉光。已知这种辉光是由阴极发出的某种辐射(阴极射线)造成的,因为只要在射线的路径上放一小块遮光体,管壁上便出现阴影。后来汤姆逊(J. J. Thomson)证明阴极射线是由电子构成的(当时他称之为微粒),电子因带负电、受到阴极的排斥而飞越真空管,射在对面的玻璃壁上。后来发现,更为方便的办法是在阴极射线的路径上放置一块铂片(对阴极),就成为X射线源。为了使电子束聚焦于铂片上,还把阴极做成凹形。图1示出两种早期的X射线管。

X射线象光线一样,沿直线传播;如果在它的路径上放置遮光体,就会出现阴影。X射线不仅能使屏幕发出荧光,而且对照相底片也发生作用。其实,早先别人也曾注意到,如果将照相底片放在放电管邻近,即使底片裹在不漏光的包装内,也会发生雾翳。但是他们忽视了这种效应的意义。

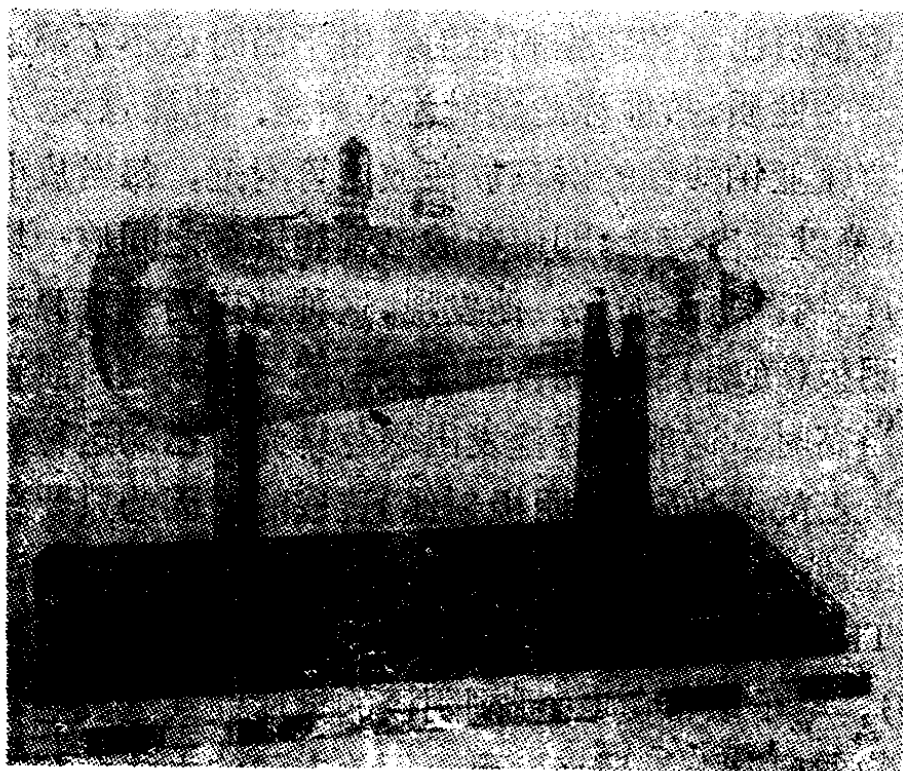
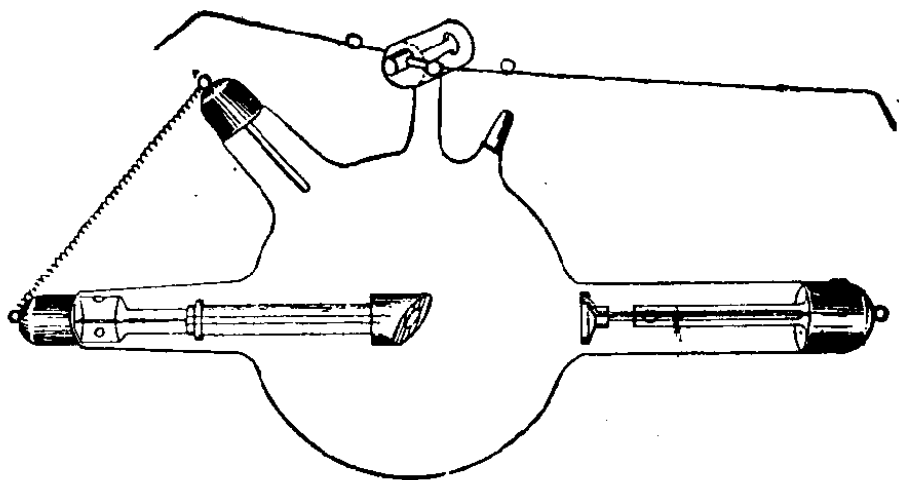


图1 一种早期X射线管，阴极在右边，对阴极在当中

伦琴研究了物质对X射线的吸收情况。他发现，X射线的吸收律同光的吸收律形成明显的差别：吸收本领仅与构成吸收屏幕的各种原子的种类有关。X射线对于轻原子构成的物体(如纸或木头)的穿透能力很强。例如，伦琴观察到，X射线能穿透一本厚达一千页的书而使荧光屏发光！另一方面，对于重金属来说，即使是一块薄片，对于X射线也有很强的吸收能力。人体的肌肉几乎完全是由碳、氮、氧和氢构成的，所

以X射线能够穿透；而骨骼含有钙，所以X射线不能穿透。图2所示的是伦琴照的手部X射线照片。X射线的这种性质立刻就在医学界得到了应用，如X射线照相术，用以检查骨折和确定体内异物的位置，如误吞的物体或体内子弹等。

当时还发现了X射线的另一性质：它可以使气体成为电的导体。这个性质在科学上极为重要。按照我们现在的说法是：X射线使气体“电离”，使气体分子带正电和负电，从而使电流能够通过。

伦琴的原著“一种新辐射”（Über eine neue Art Von Strahlen）的英译文发表在《自然》（Nature, 1896）杂志上。我热切地建议对这个问题有兴趣的

读者看一看这篇论文。象其他许多开创性论文一样，伦琴这篇论文论述之广给人以深刻印象；一般认为是后人所发现的X射线的许多性质，在伦琴的这篇论文中都有预言。

X射线是另一种形式的光，还是一种新奇的辐射？对于这个问题，当时科学家中有着许多推测。

2. 光的波动说

十九世纪初以后，科学界认为，光的波动性已由杨氏



图2 一张早期人手X射线照片，是伦琴于1895年摄的。戒指形成黑影，因为做戒指的材料对于X射线具有很强的吸收能力

(Young) 干涉实验所证实。杨氏使用从屏幕上一个针孔射进来的阳光作为光源,照射第二个屏幕上两个相距很近的针孔。杨氏观察到,当光线通过这两个针孔又照射到第三个屏幕上时,就出现“条纹”图案,亦即平行的明带和暗带相间的图案。

杨氏用他自己画的图(见图3)清楚地表明了他对这种效

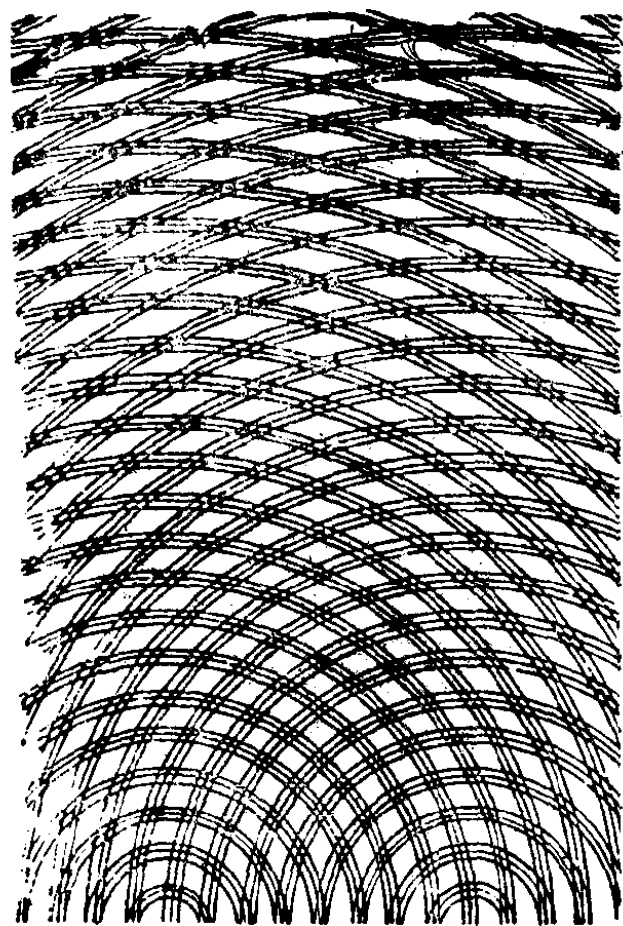


图3 此图是杨氏画的,说明来自两个源的波的干涉情况

应的解释。当两波交叠时,两波的峰与峰或谷与谷重合处其效应就得到了加强;一波的峰和另一波的谷重合则彼此相抵销。这样就形成了明暗相间的条纹。这就叫做“干涉”原理。在第一个屏幕上设置一个针孔的目的是为了保证来自第二个屏幕的两个针孔的波是“相干”的;也就是说,由于这两束波都是来源于从第一个针孔发出的同一束球面波,所以

是同步的。

在当时看来,这种效应似乎已使光的波动性确立无疑。条纹的间距决定于两个针孔的距离;如果两个针孔的距离远一些,两束波相交的角度就要大一些,条纹的间距也就小一些。要产生这种效应,通过两个针孔的波必须来源于同一光源。早先科学界曾普遍认为,光是微粒构成的,这种想法得到伟大的

牛顿 (Newton) 权威性的支持, 但是干涉现象无法用微粒说来解释。大家认为, 一个粒子只能从一个孔通过, 不是这个孔, 就是那个孔; 如果它从这个孔通过, 它怎么“知道”另一个孔的位置呢? 又怎么“知道”它必须击中屏幕上的明带而不是暗带呢?

当初, 光的微粒说之所以吸引人, 乃是因为它能十分简单地解释光的直线传播, 而人们预料波是可以在拐角处转弯的。杨氏本人对这个问题也想不通, 无法解答。菲涅耳 (Fresnel) 的杰出论文解决了这个问题。他指出, 光之所以能投射如此明晰的阴影, 其理由是, 光的波长同挡住光线而形成阴影的物体的大小相比是非常短的。即使如此, 从点光源发出的光所投射的阴影的轮廓也不是绝对明锐的。阴影的边缘有“衍射”现象, 可以看见明暗相间的条纹, 这是光波绕过障碍物的边缘发生干涉而形成的。菲涅耳对条纹的形状作了定量的解释, 从而使光的波动性又得到了进一步的证实。

十九世纪三十年代, 法拉第 (Faraday) 确立了电磁感应定律, 从而能够确定电场和磁场如何相互作用。他凭自己的直觉认识到, 这些定律包含着这样的意义: 能够通过空间传播电扰动的“电磁波”可能存在。法拉第不是数学家, 后来麦克斯韦 (C. Maxwell) 把法拉第的想法用数学形式表达出来。麦克斯韦指出, 电磁波的速度等于光速, 从而确立了光波的电磁性质。

电磁波中的电场和磁场与电磁波传播的方向垂直, 因此能够使电磁波偏振。我们可以使用一些装置使光的某一方向的电矢量能够通过, 而与此方向垂直的电矢量则不能通过。大家熟知的一个例子是在眼镜上装偏振片可以减少目眩。用来做偏振片的材料, 其分子能够吸收某一方向振动的光, 而让垂直此方向的光通过, 而且可以使用一种技术使分子按照一定

方向平行地排列起来。光从水面上以大约 45° 的角度反射出去时就成为偏振光。如果我们透过一块偏振片去看一个清水池或小溪的水面,将偏振片转到一定角度时,水面的反射光就十分耀眼,简直看不见水面下的东西;如果将偏振片再转九十度,就不会耀眼,水底清晰可见。

总之,关于光的本质的这些事实,都是光的波动说的有力证据,因此,在当时看来,光的波动说是根据比较充足的科学假设之一。

3. X 射线的本质

现在大家都已确信,X射线是电磁辐射的一种形态,是波长范围很广的电磁波的一部分;从波长以米度量的无线电波,到波长小一万亿倍的放射性物体辐射或来自太空的辐射,例如宇宙射线*,都是电磁辐射。但是,在劳厄(Laue)和他的同事于1912年在德国发现晶体可以衍射X射线以前,X射线的本质仍然是一个争论中的问题。回顾一下这段历史是很有意思的,因为这可以使我们很好地了解物理观念的一个重要发展阶段,而且这也是物理学史的一个重要部分。

1898年,也就是伦琴所发现的以他的名字命名的这种新奇的辐射之后过了三年,斯托克斯(G. G. Stokes)提出了一种见解,认为X射线是X射线管内电子撞击对阴极而产生的电磁辐射的不定形脉冲。后来汤姆逊将这种想法发展为理论,假定电子所附有的电(场)力线管存在着扭折。当电子在对阴极突然停止时,这些扭折就顺着力线而传播出去,就好象在一根正在抽打发响声的鞭子上顺着鞭条传播的波浪形扭曲一样。

* 初级的宇宙射线主要的成份为非电磁带电粒子——高能质子(90%),经过与大气介质相互作用才产生 γ 电磁辐射及其它带电粒子。直接来自宇宙的有 γ 电磁辐射,但不能称宇宙射线为电磁辐射。——译者注

对X射线具有电磁本质主张最力者莫过于巴克拉 (C. G. Barkla)。他在1905年做了X射线散射实验,清楚地表明X射线具有光的特性。当一束光射在细微的雾滴上或者射到悬浮在液体中的微粒上时,散射光显示出偏振效应(见图4)。人

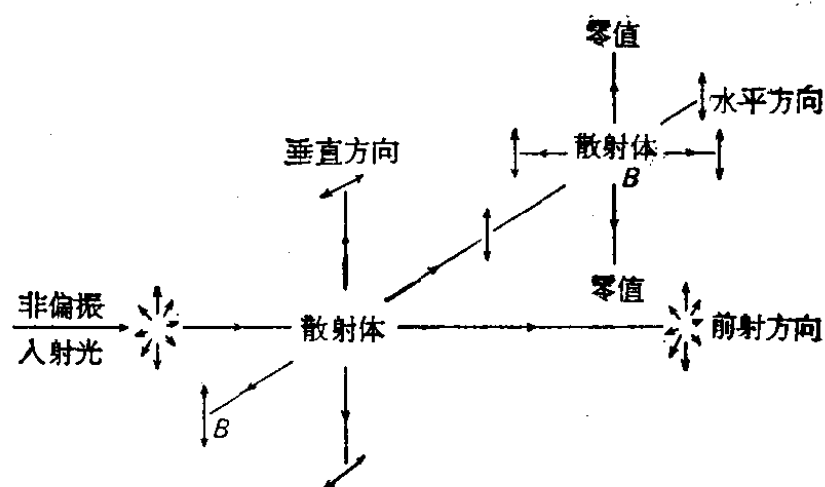


图4 此图说明与入射光成直角的散射光发生偏振的原理。详细说明见本文

射非偏振光束的电矢量可以指向与光束垂直的任何方向,因此,前向或背向的散射光也具有与光束垂直的各个方向的矢量,也是非偏振光。可是,在与光束成直角的 BB 方向,只有电矢量的竖直分量才能传播,成为平面偏振光。由一端去观看入射光束电矢量的水平分量,好似这些分量位于 B 处,因而不能在该方向传播。如果我们透过一块只容许通过一个方向电矢量的偏振片去观察天空的散射光,上述效应就十分明显。从太阳附近射来的光是非偏振的,但是与太阳成直角的那部分天空射来的散射光则是偏振的;如果透过偏振片去观察这部分天空,那么,当我们不断旋转偏振片时,天空就会显得忽亮忽暗。

这种效应所产生的结果是,前向或背向散射的光比侧向散射的光多一倍,巴克拉发现,X射线散射时,侧向散射确实弱一些。为了使这点确定无疑,巴克拉又做了一个双散射实