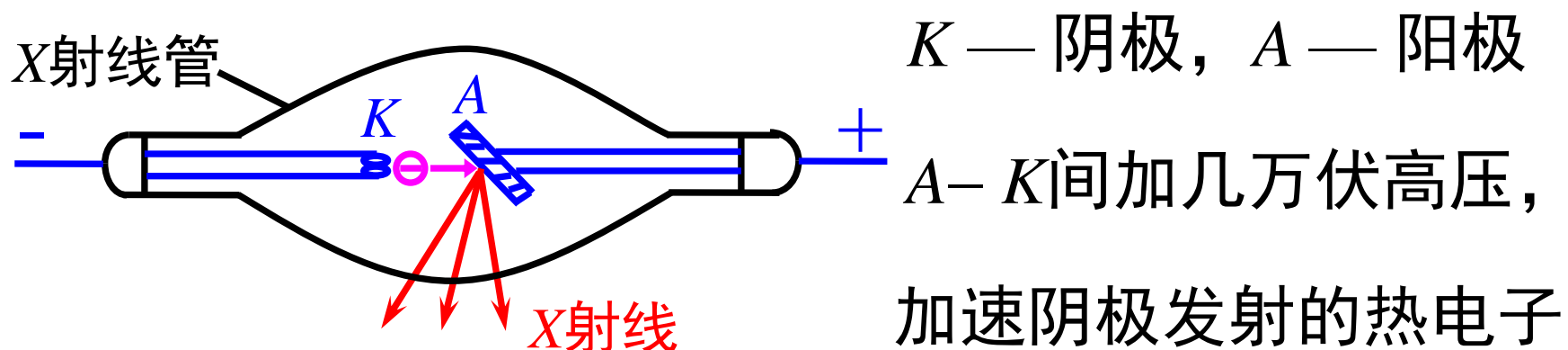


23.7 X 射线的衍射 (diffraction of X-rays)

一、X 射线的产生

1895年德国物理学家伦琴发现了高速电子撞击固体可产生一种能使胶片感光、空气电离、荧光质发光… 的中性射线，称为 X 射线。

X 射线管的结构如下：



1895年11月8日，伦琴（Wilhelm C. Röntgen）

在暗室做阴极射线管气体放电实验时，发现在一定距离外的荧光屏会发射微光。经反复实验，确认这不是阴极射线所致。他发现此神秘射线是中性的，以直线前进、有穿透性，并得到了他夫人手指骨轮廓的照片。



1895年底，他发表了《论新的射线》的报告，
和夫人手指骨的照片，引起强烈反响。三个月后，
维也纳医院在外科中首次使用了X 射线来拍片。



1901年诺贝尔物理学奖获得者
——伦琴

- 德国人
- Wilhelm C. Röntgen
- 1845 – 1923

李鸿章的一个随行的记录：

“奥人^①郎德根新得照相之法：

凡衣服、血肉、木石诸质，尽化烟云；
所留存镜中者，惟五金类及骨殖全副
而已。中堂在马关议约之际，猝遭不
知教化人之毒手^②，枪弹留于面部，
至今未出，心颇忧之。此次道出柏灵，
知有操郎德根之术者，乃延摄其面影，
即见枪子一颗，存于左目之下，纤毫
毕观。”



李鸿章

1823—1901

①文中“奥人”系德人之误。

②谈判期间，李鸿章遭浪人枪击，子弹从左脸颊穿进，
时为1895年3月24日。

X射线的发现，开始了物理学的新时期；
它与接下两年宣布的放射性（1896）和电子的发现（1897）一起，揭开了近代物理的序幕。

X 射线

$\lambda \sim 0.001 \text{ nm} \text{ — } 1 \text{ nm}$

$\lambda < 0.1 \text{ nm}$ — 硬X射线

$\lambda > 0.1 \text{ nm}$ — 软X射线



伦琴

Wilhelm C. Röntgen
1845 – 1923



索末菲

Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld
1868 – 1951



普朗克

Max Karl Planck
1858 – 1947

Friedrich
弗里德里希

Knipping
克尼平



P.P.埃瓦尔德

Paul Peter Ewald
1888 – 1985

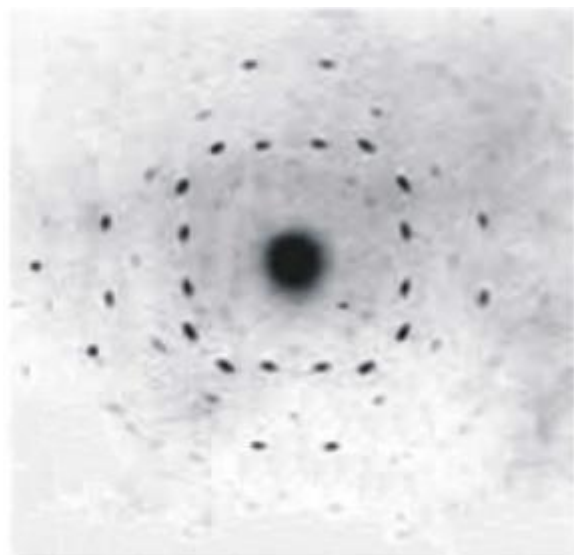


马克斯·冯·劳厄

Max Von Laue
1879 - 1960



第一张硫酸铜晶体X射线衍射斑点图



ZnS晶体X射线衍射斑点

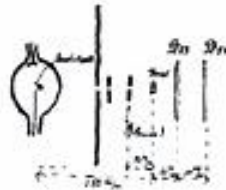


弗里德里希和克尼平实验装置示意图

Die Vorversuchen beschäftigten sich mit 21 April 1912
mit Interferenzerscheinungen von X-Strahlen beim Durch-
gang durch Kristalle. Entgegen der Erwartung war, daß Inter-
ferenzen als Folge der Räumgitterstruktur der Kristalle
auftreten, weil die Gitterkonstanten ca. 10 x größer sind,
als die mittelmäßige Wellenlänge der X-Strahlen.
Als Beweis wird Aufnahme Nr. 53 u. 54 wiedergegeben.

Durchstrahlter Körper: Kupfersulfat
Körpergröße 30'. Strahl im Detektor zwischen Röhre 2. Stellung.
Abstand der Platten vom Kristall: Nr. 53a 30 cm, Nr. 54 60 cm.
Abstand der Platten: (p 45 cm) 50 cm
Abstand des Eingangs, mittels der Primärstr. vom Kristall = 30 cm

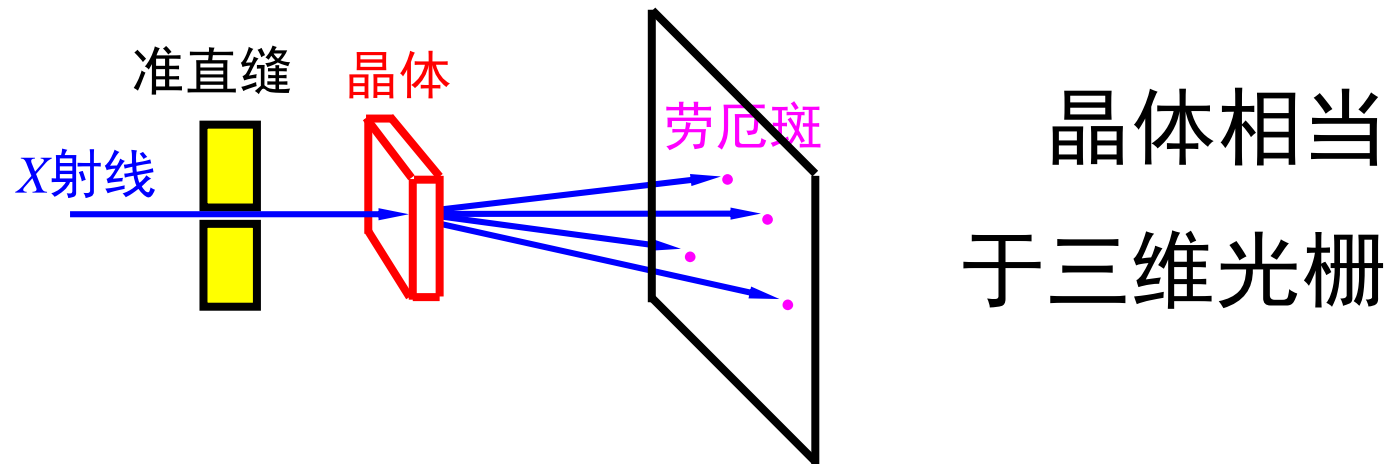
Schema der Versuchsanordnung.



München. P. Knipping, M. Laue.

劳厄等3人签名的实验存档材料

劳厄 (Laue) 实验 (1912) :



衍射图样证实了X射线的波动性。

X射线 $\lambda : 10^{-2} \text{—} 10^1 \text{nm}$

$(10^{-1} \text{—} 10^2 \text{ \AA})$

The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"

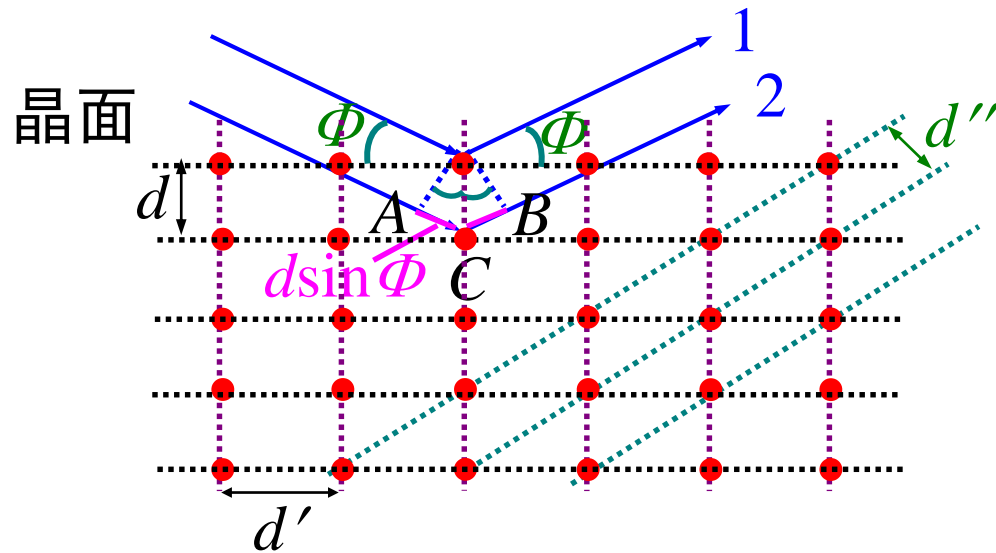


Max Von Laue

b. 1879

d. 1960

二、X 射线在晶体上的衍射



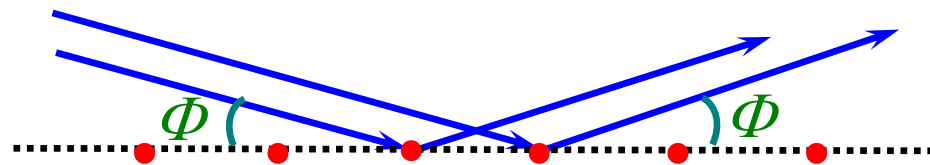
d : 晶面间距
(晶格常数)

NaCl $d = 0.28\text{nm}$

Φ : 掠射角

1、衍射中心: 每个原子都是散射子波的波源

2、同一层晶面上点间散射光的干涉:



符合反射定律
的散射光加强

3、面间散射光的干涉: $\delta = \overline{AC} + \overline{CB} = 2d \cdot \sin \Phi$

散射光干涉加强条件：

$$2d \cdot \sin \Phi = k \lambda \quad (k = 1, 2, \dots)$$

——布拉格公式

三、应用

已知 Φ 、 λ 可测 d — X 射线晶体结构分析。

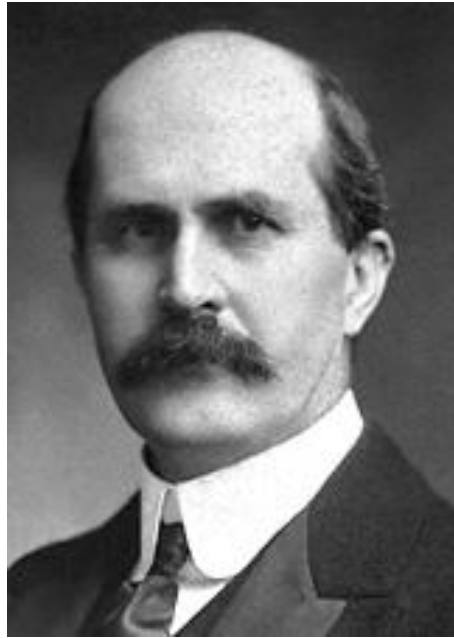
已知 Φ 、 d 可测 λ — X 射线光谱分析。

布拉格父子 (W.H.Bragg, W.L.Bragg)

由于利用X射线分析晶体结构的杰出工作，
共同获得了1915年的诺贝尔物理学奖。

The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



Sir William Henry Bragg

b. 1862

d. 1942



William Lawrence Bragg

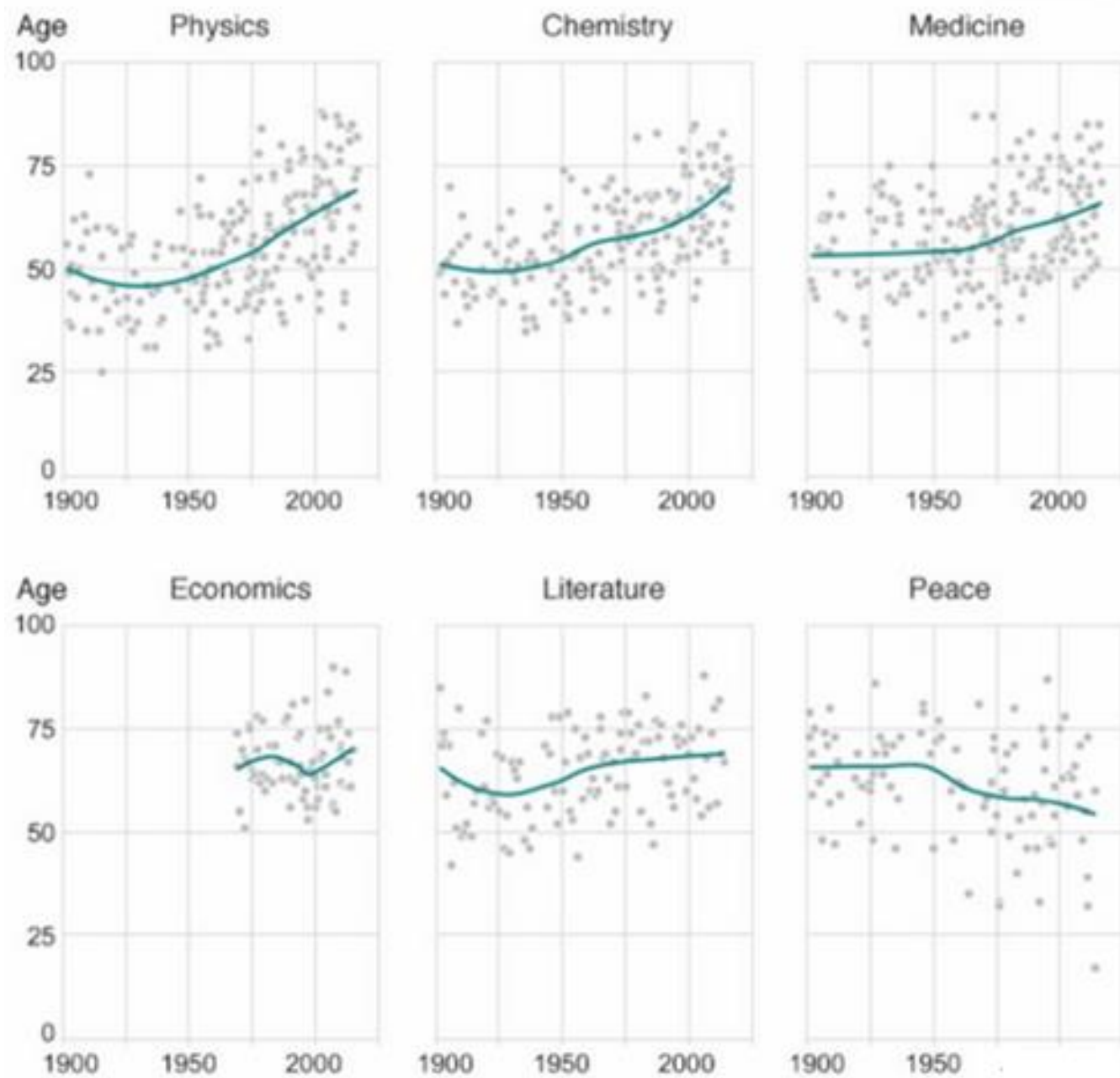
b. 1890

(in Adelaide, Australia)

d. 1971

Prize-winning age of Nobel Prize laureates

— Trend

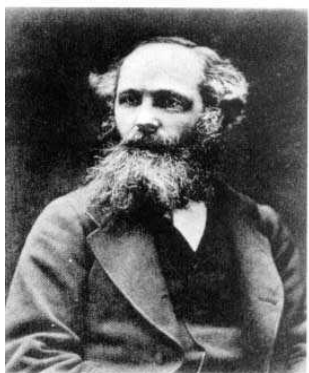




2
瑞利 (1904P)



3
J.J. 汤姆孙 (1906P)



麦克斯韦
卡文迪什实验室第1任主任



4



5

- C.T.R. 威尔逊 (1927P)
- G.P. 汤姆孙 (1937P)
- W.H. 布拉格 (1915P) 5
- W.L. 布拉格 (1915)
- 卢瑟福 (1908C) 4
- 阿斯顿 (1922C)
- 巴克拉 (1917P)
- O.W. 理查森 (1928P)
- 弗兰克 (1925P)
- 费米 (1938P)

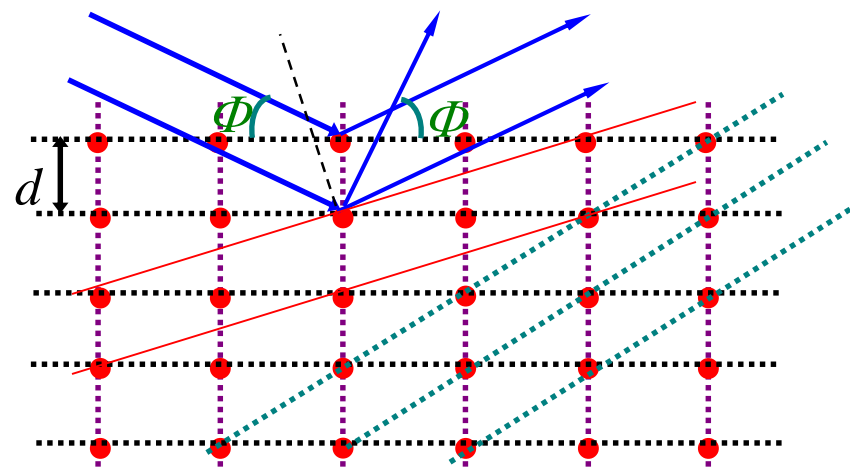
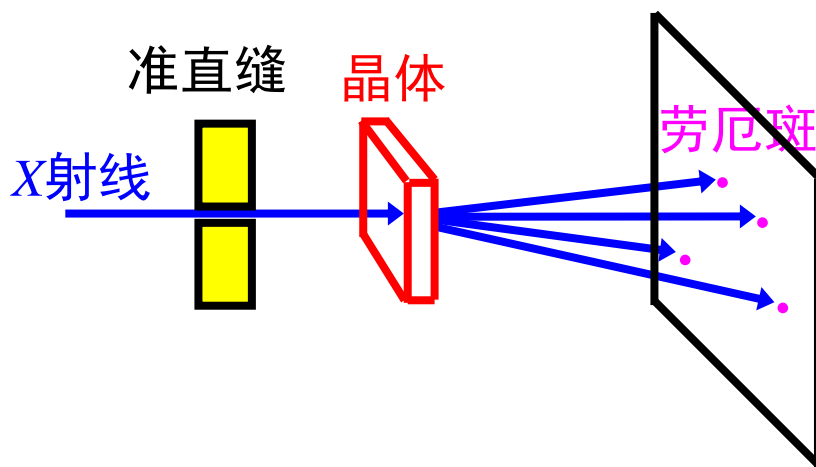
- 鲍威尔 (1950P)
- 阿普顿 (1947P)
- 赫维西 (1943C)
- 索迪 (1921C)
- 查德威克 (1935P)
- 玻尔 (1922P)
- 科克洛夫 (1951P)
- 沃尔顿 (1951P)
- 哈恩 (1944C)
- 布莱克特 (1948P)
- 贝斯 (1967P)

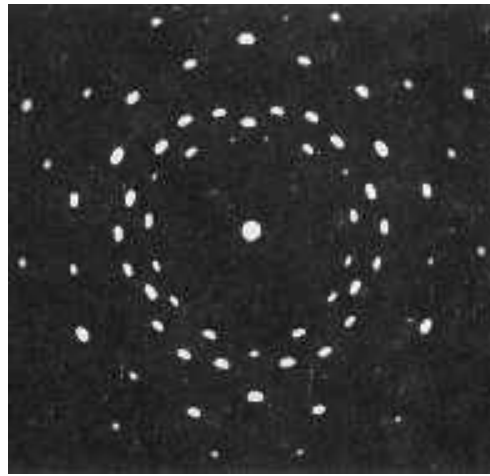
与汤姆孙及卢瑟福有关的诺贝尔奖获得者的师徒关系
(获奖年度, P: 物理学奖, C: 化学奖)

四、实际观察X射线衍射的作法

1、劳厄法： $2d \cdot \sin \Phi = k\lambda$ ($k = 1, 2, \dots$)

使用 λ 连续的X射线照射晶体，得到所有晶面族反射的主极大。每个主极大对应一个亮斑（劳厄斑）。这样得到的衍射图叫劳厄 (Laue) 相。此法可定晶轴方向。

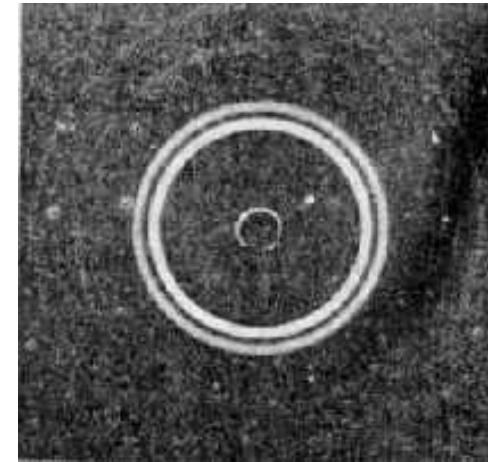




SiO₂ 的劳厄相

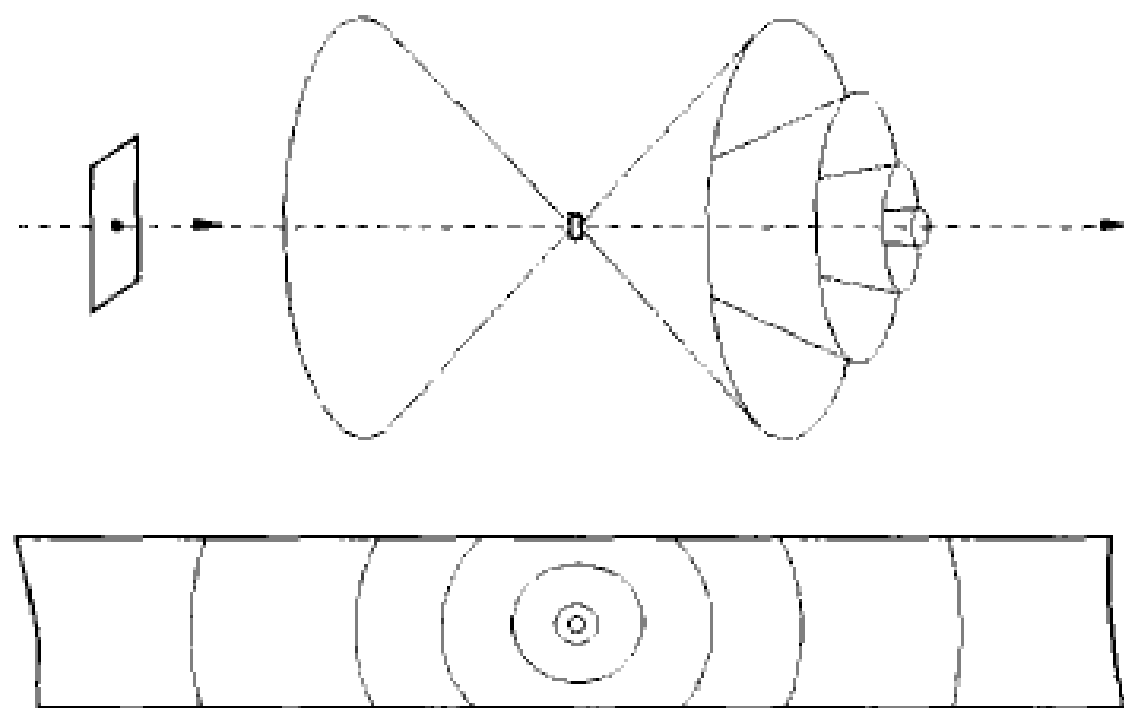
2、粉末法： $2d \cdot \sin \Phi = k\lambda$ ($k = 1, 2, \dots$)

用确定 λ 的X射线入射到多晶粉末。大量无规晶面取向，总可使布拉格条件满足。这样得到的衍射图叫德拜 (Dedye)相。此法可定晶格常数。



粉末铝 的德拜相

用单色 X 射线照射到多晶或晶体粉末上，则各种入射角都有，出射线为以入射线为中轴的一系列锥面，在底片上截成一系列同心圆，如图所示。



五、X 射线衍射与普通光栅衍射的区别

▲ X 射线衍射有一系列的布喇格条件。

晶体内有許多晶面族，入射方向和 λ 一定时，
对第 i 个晶面族有： $2d_i \cdot \sin \Phi_i = k_i \lambda$, $i = 1, 2, 3 \dots$

一维光栅只有一个干涉加强条件：

$$d(\sin \theta - \sin i) = \pm k \lambda \quad \text{—光栅方程。}$$

▲ 晶体在 d_i 、 Φ_i 、 λ 都确定时，不一定能满足布喇格公式 $2d_i \cdot \sin \Phi_i = k_i \lambda$ 的关系。

一维光栅在 λ 和入射方向角 i 确定后，总能有衍射角 θ 满足光栅方程。

X射线衍射与DNA

以 DNA 双螺旋结构模型为理论基础的生物学领域的技术革命正在改变着人们的生活,思维甚至行为. 一个雄辩的事实就是,没有沃森和克里克的 DNA 双螺旋结构模型,就没有生命科学的今天. DNA 双螺旋是现代生物学中不朽的丰碑!

Wilkins 与 Franklin 于 1950—1951 年先后拍下 A 型和 B 型 DNA 分子 X 射线衍射照片,为了解 DNA 分子构形及计算有关各种参数做出了重要贡献^[1].

[1] (美)加兰·E·爱伦著,田洛译,20 世纪的生命科学史,
上海:复旦大学出版社,2001

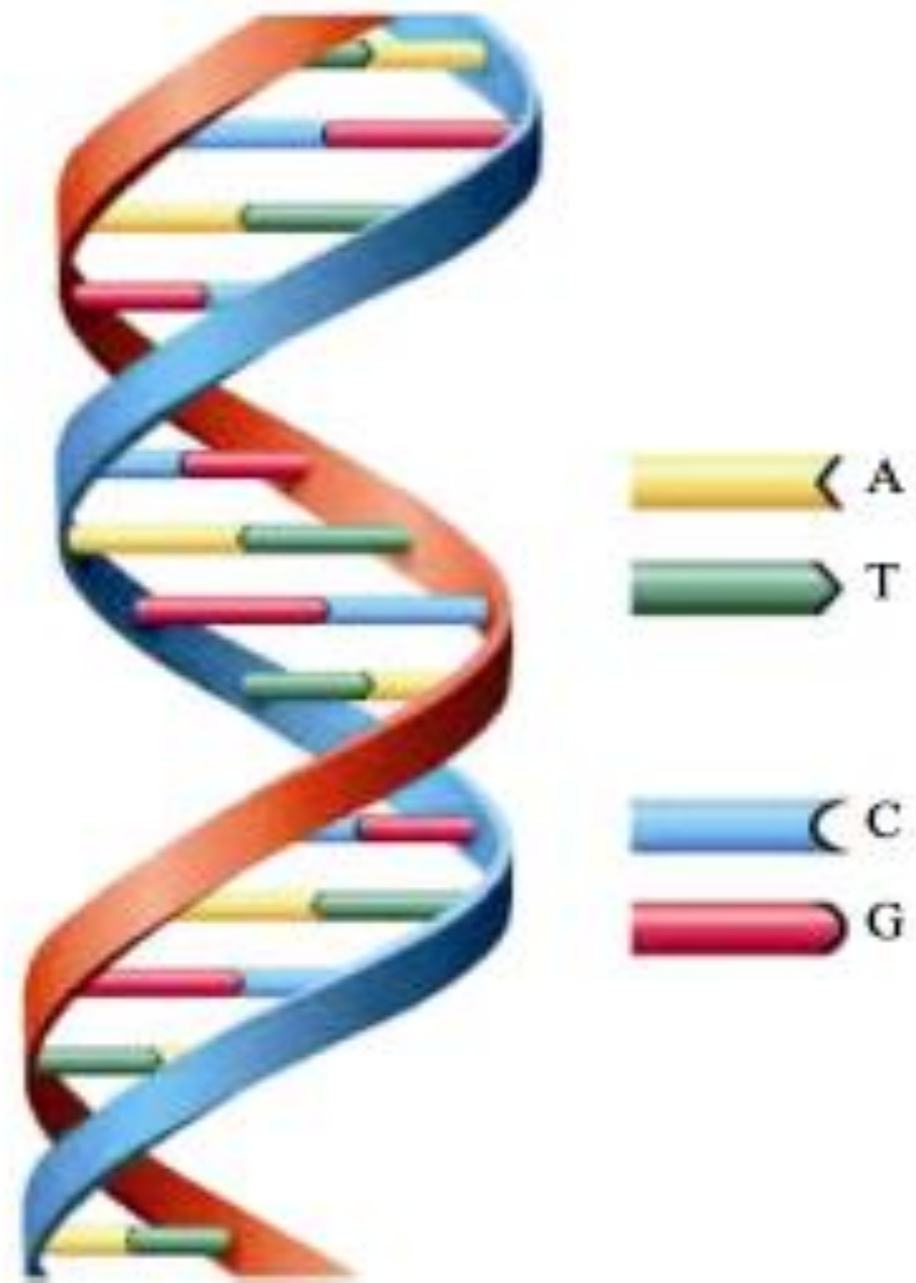
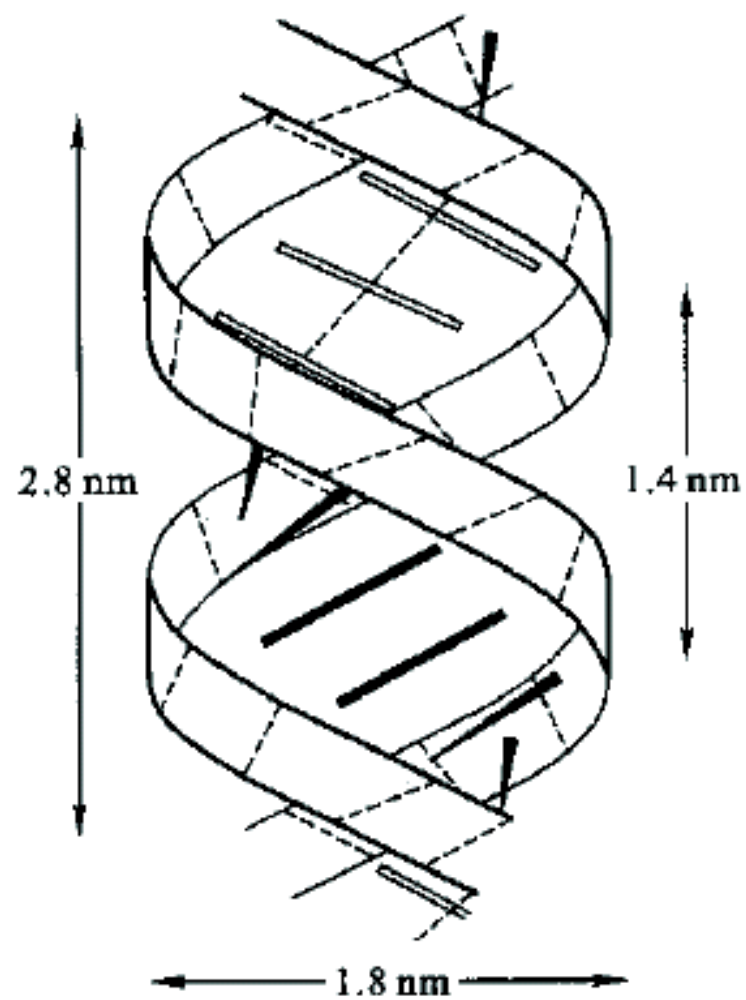
20世纪科技发展的1234

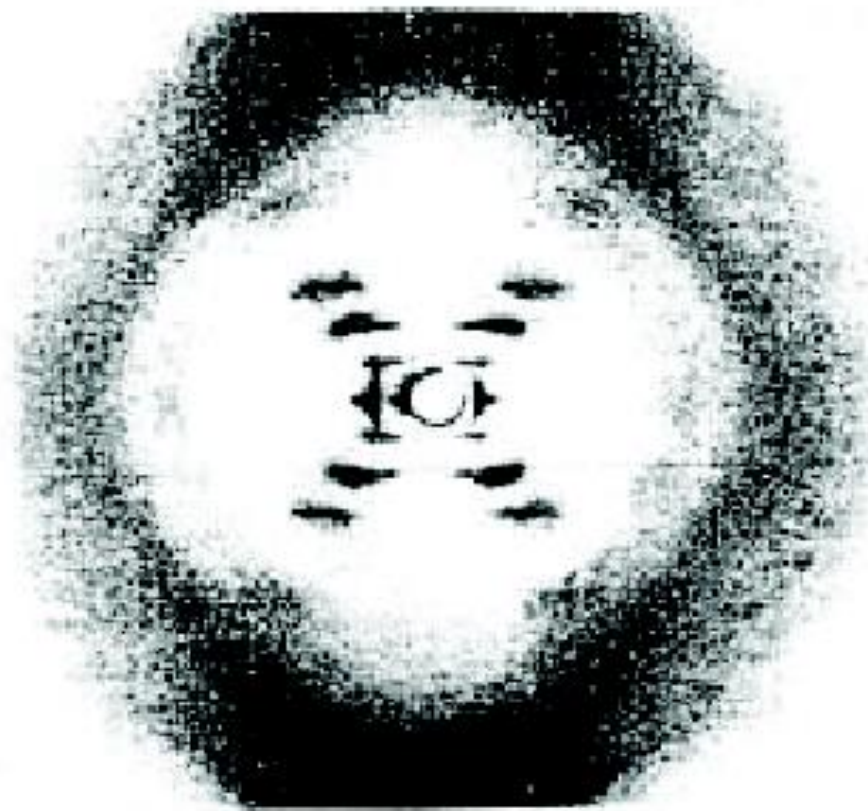
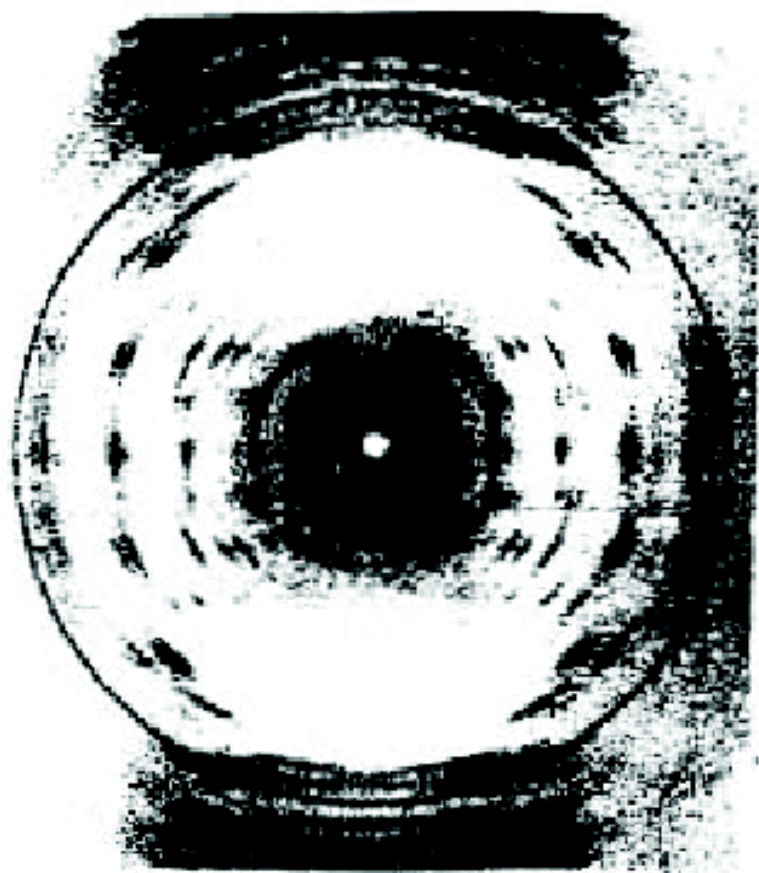
一台电脑,带来信息化时代

二大理论:相对论和量子论

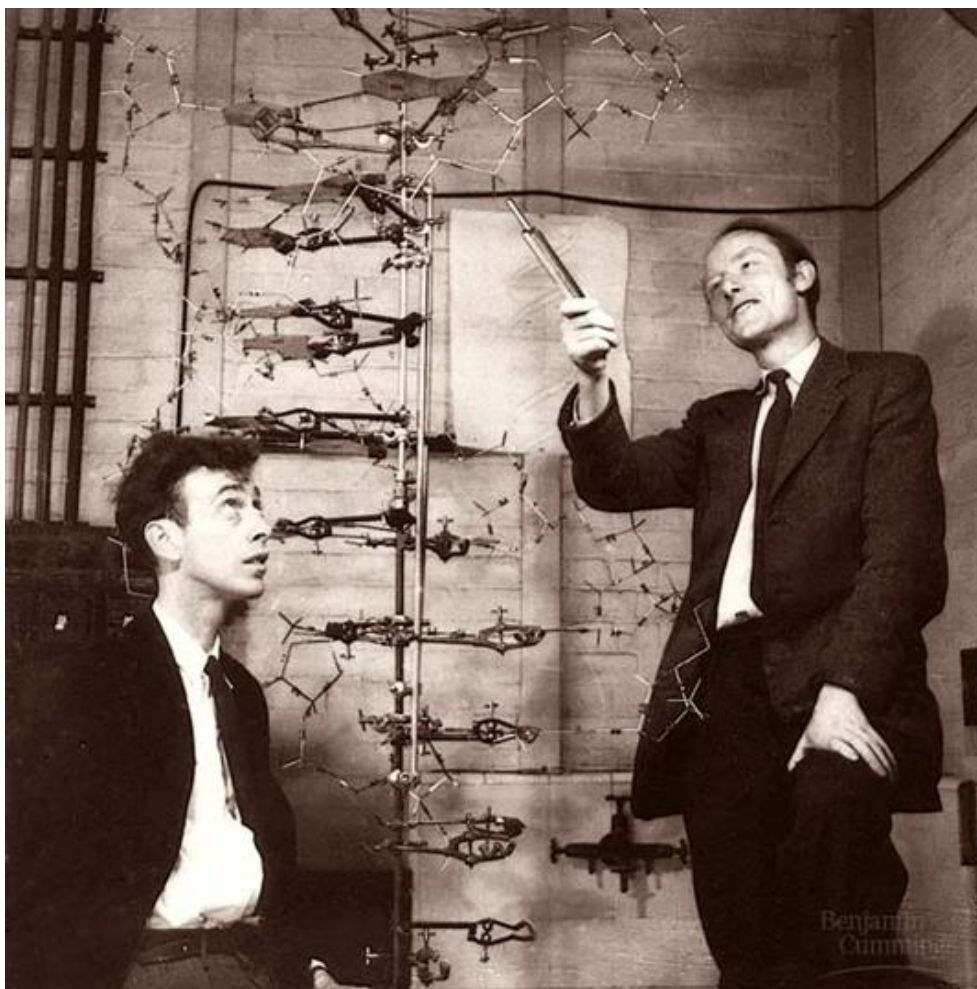
三大工程:曼哈顿(原子弹)工程、阿波罗(登月)工程和人类基因组工程

四个模型:粒子物理学的夸克模型、宇宙学的大爆炸模型、生物学的DNA模型和地质学的板块模型。





A 型 DNA 的 X 射线衍射图 B 型结构的 X 射线衍射图



Watson(左)、Crick 和他们的模型



本图完全是预测计算后画出来的, 两条螺旋表示 DNA 分子中由磷酸-核糖骨架组成的主链, 平行的横杠表示碱基配对后产生了用于保持两条 DNA 链相互结合的氢键, 垂直的中线表示 DNA 双螺旋中轴

这张示意图出自擅长绘画的克里克的妻子奥黛尔(Odile Crick)之手



沃森(James Watson, 1928—), 15岁入芝加哥大学本科. 从1951年起在剑桥卡文迪什实验室与克里克合作, 致力于DNA结构的研究, 两人共同创建了DNA双螺旋模型. 之后, 他从事病毒学和RNA(RNA是区别于DNA的另一种基因信息载体)研究. 他帮助启动了人类基因组计划(HGP), 并且是第一任HGP领导人.



克里克(Francis Crick, 1916-2004)出生于新西兰. 作为物理学家, 二战期间在英国皇家海军服役. 1947年转向研究生物学. 他与沃森一起共同发现了DNA双螺旋结构. 之后, 他致力于破译基因密码, 即DNA如何编码蛋白质. 他曾在美国加州Salk研究所从事意识研究.



威尔金斯(Maurice Wilkins 1916-2004)出生于新西兰, 物理学家. 曾参与研制原子弹的曼哈顿(Manhattan)计划. 1950年代在伦敦国王学院(King's College)与富兰克林(Rosalind Franklin)一起致力于DNA结构的X射线晶体学研究. 由于帮助沃森和克里克证明了DNA双螺旋模型, 他与沃森和克里克共同分享了1962年诺贝尔生理学 and 医学奖.



Rosalind Franklin

富兰克林

(1920-1958)

Watson J, Crick F. *Nature*, 1953, 171: 737

Wilkins M H F *et al.* *Nature*, 1953, 171:738

Franklin R E *et al.* *Nature*, 1953, 171: 740

有关DNA分子双螺旋结构的论文共四篇，
1953 年发表在Nature 杂志上，前三篇发表于4月份，
后一篇发表于5月份。

这里涉及四位作者：Wilkins M H F和Crick F
H C是物理学家，Franklin R E 是化学家，Watson J
D是生物学家。除Franklin女士患癌症于1958 年英
年早逝外，其他三位学者荣获1962 年诺贝尔生理
学或医学奖。这项成果是学科交叉与合作的典
范。

衍射小结

1、一个原理

惠更斯——菲涅耳原理

2、两种方法

半波带法 振幅矢量法

3、三类问题

单缝、圆孔衍射——单纯衍射

光栅——衍射和干涉的综合

X光衍射——空间光栅，总体是衍射，
具体处理是多光束干涉

4、四点结论

(1) 无论孔、缝，衍射都出现光的扩展

$$a \gg \lambda \rightarrow \text{几何光学}$$

(2) 任何光学仪器都存在分辨率的问题

透镜: $R \equiv \frac{1}{\delta\theta} = \frac{D}{1.22\lambda}$ (角)

光栅: $R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = Nk$ (色)

(3) 光栅方程

$$d(\sin \theta - \sin i) = \pm k \lambda \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

i : 入射角

θ : 衍射角

(4) 布喇格公式

$$2d \cdot \sin \Phi = k \lambda \quad k = 1, 2, \dots$$

Φ : 掠射角

第23章结束