Nadia Robotti
(Dipartimento di Fisica, Università di Genova)

I raggi X: dai cristalli al DNA

A.I.F. Scuola di Storia della Fisica:
DAL GERMANIO AL GRAFENE : SULLA STORIA DELLA FISICA DELLA MATERIA CONDENSATA

PISA: 17 FEBBRAIO - 21 FEBBRAIO 2014

Principalmente sulla base di sorgenti primarie (documenti d'archivio, letteratura scientifica del tempo) cercherò di ricostruire i passi principali che hanno portato:

- alla scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli (Max von Laue, 1912),

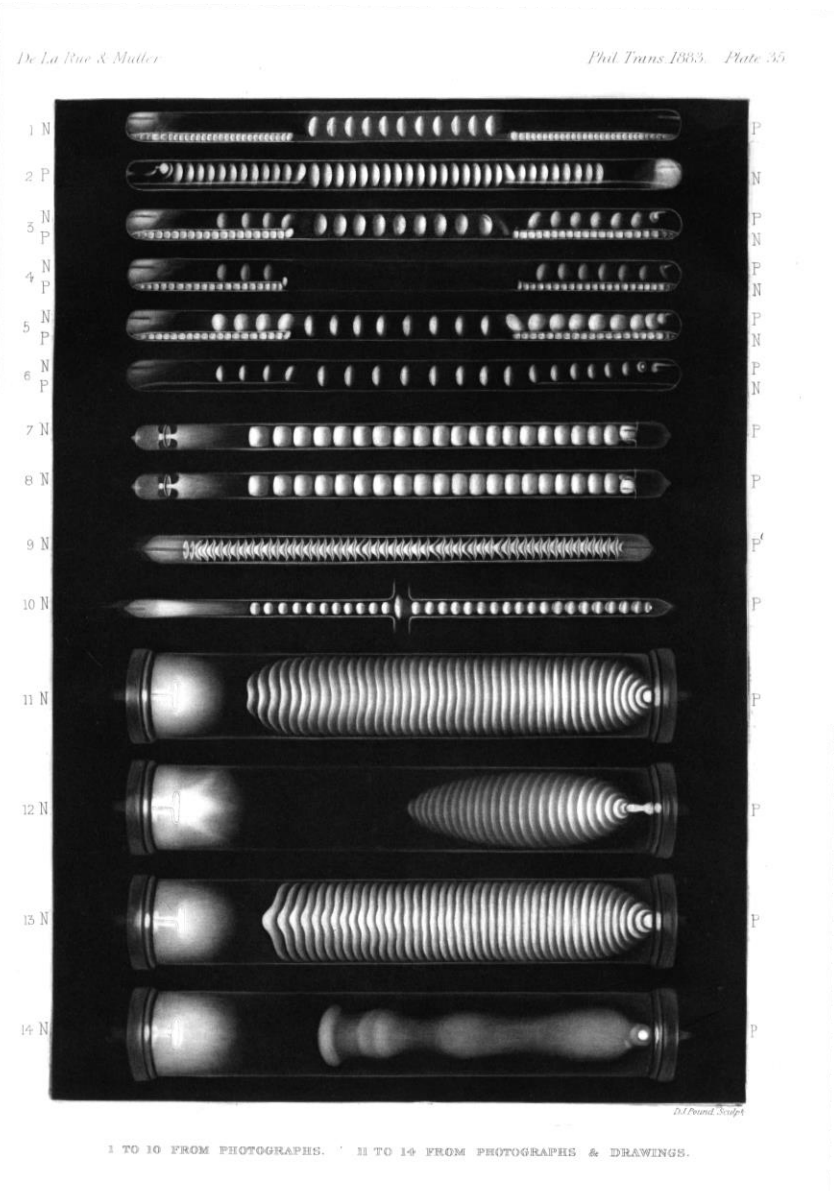
- ai suoi più immediati sviluppi (William Henry Bragg and William Lawrence Bragg, 1912-1913),

- fino alla scoperta della struttura a doppia elica del DNA (James Dewey Watson, Francis Crick e Maurice Wilkins, 1953)

Nadia Robotti, "The discovery of X-rays diffraction", Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, 24 (2013)

1. La scoperta dei raggi X e delle loro proprietà

Come è noto i raggi X furono scoperti l'8 novembre 1895 da Wilhelm Conrad Röntgen, allora professore di Fisica, a Wurzburg (Baveria, Germania), mentre stava studiando l'affascinante fenomeno della scarica elettrica attraverso un gas rarefatto.



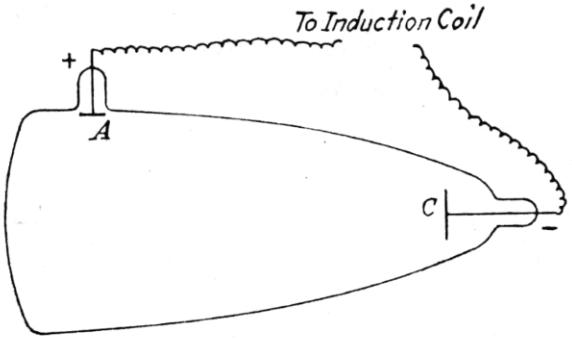
Immagini del fenomeno di scarica in gas rarefatti

(Source: De la Rue & Muller, Phil. Trans. 1880)

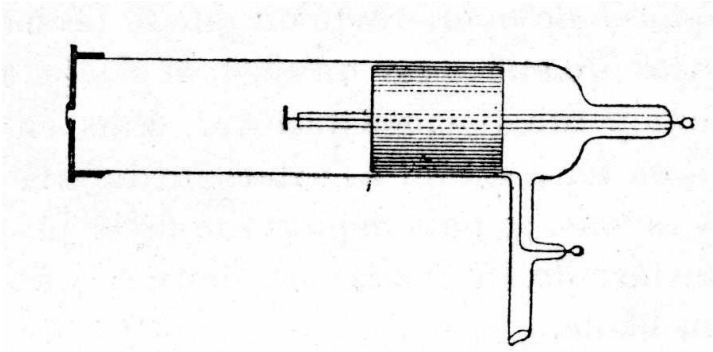
Röntgen stava lavorando con un tubo ad alto vuoto (tubo di Crookes o tubo di Lenard) collegato a una grossa bobina a induzione.

Il tubo era schermato da un cartone nero e posto in una stanza completamente buia.

Egli scoprì che uno schermo fluorescente (platino cianuro di bario) , quando posto nelle vicinanze del tubo, "si illumina brillantemente e diventa fluorescente, anche se lo schermo è a due metri di distanza dal tubo".



Tubo di Crookes



Tubo di Lenard

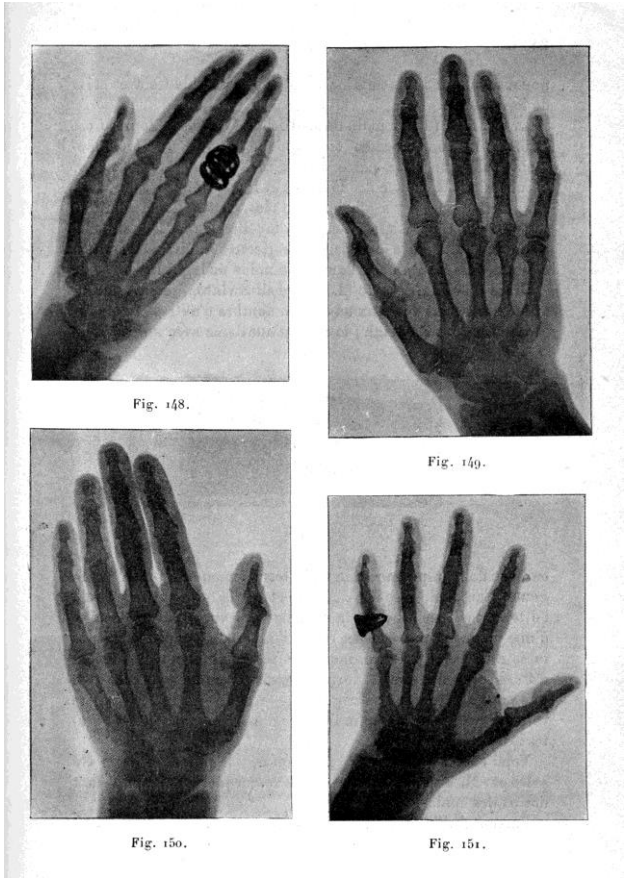
Attraverso una prima serie di osservazioni Roentgen scopriva che "la fluorescenza dello schermo" era dovuta a "una nuova forma sconosciuta di raggi invisibili".

Questi raggi
- erano emessi nel punto di impatto dei raggi catodici con la parete del tubo
- viaggiavano in linea retta
- erano altamente penetranti
- erano in grado di impressionare una lastra fotografica
- non erano né riflessi, né rifratti

Questi nuovi raggi furono chiamati da Roentgen " per brevità" "Raggi X"
Per questa scoperta a Roentgen fu attribuito nel 1901 il primo premio Nobel in Fisica della Storia.

Questi nuovi Raggi così spettacolari suscitarono immediatamente un grandissimo interesse.
Famose sono le prime fotografie, subito chiamate ”radiografie” (A.W.Goodspeed, 1896) delle ossa della mano e di altri oggetti non visibili ottenute da Roentgen e da tanti altri e che mostravano l’ormai raggiunta capacità di fotografare l’invisibile.

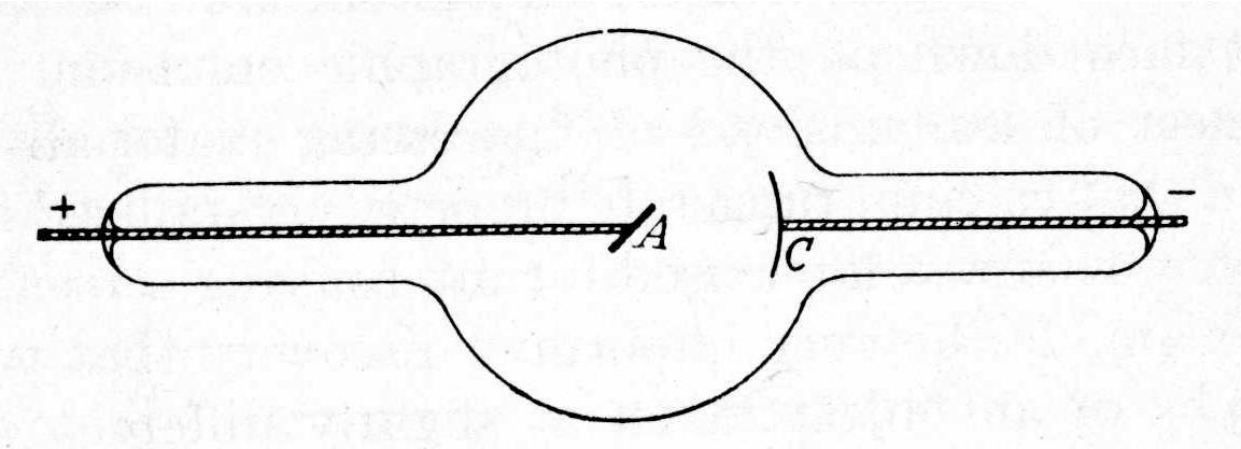
Lord Kelvin



W. Crookes

***Source*: S. Thompson, “The new black magic” (1897)**

Röntgen ben presto inventò una nuova forma di tubo a scarica che rappresentò il prototipo di praticamente tutti i tubi a Raggi X sviluppati fino al 1913, prima dell'introduzione del tubo di Coolidge.



Tubo di Röntgen

Il catodo era uno specchio concavo di alluminio e l'anodo una lastra di platino posta nel suo fuoco, inclinata di un angolo di 45° rispetto all'asse del catodo.

2. La natura dei Raggi X: onde o particelle?

Quale era la natura di questi nuovi raggi così penetranti, che a differenza di tutti i raggi noti dello spettro (infrarossi, visibili, ultravioletti) non possedevano le proprietà ottiche della luce?

Una prima risposta fu subito trovata, anche se non in modo definitivo, nel 1897 sulla base della teoria della dispersione di Helmholtz (1893).

Secondo questa teoria le onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda molto piccola non venivano né riflesse, né rifratte, così come avveniva con i Raggi X.

Pertanto i Raggi X venivano identificati come onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda molto piccola, chiamati anche "ultra-ultra violet rays".

Anche l'origine dei Raggi X trova subito una spiegazione, grazie alla scoperta (1897) che i raggi catodici sono particelle negative (elettroni) che si muovono a grande velocità:

l'arresto improvviso di ciascun elettrone quando urta l'anticatodo del tubo a raggi X provoca l'emissione di una perturbazione elettromagnetica, o un "ether pulse" . La successione molto rapida di questi impulsi, che vengono emessi a intervalli casuali, costuisce i Raggi X e questi flussi di impulsi possono essere analizzati in termini di treni d'onda.

Questa teoria (la così detta "ether pulse theory") trovò moltissime conferme sperimentali, ma anche alcune difficoltà. Non a caso essa non ricevette un'accettazione totale. I più importanti oppositori furono Stark e Bragg, che proposero una teoria corpuscolare dei Raggi X.

Le due teorie comunque erano completamente diverse e anche il loro destino sarà diverso.

Johannes Stark fu il primo importante fisico che prese sul serio l'ipotesi dei quanti di luce (fotoni) di Einstein (1905).

Nel 1907 per spiegare l'anisotropia spaziale dell'emissione dei Raggi X (proprietà che sembrava inconciliabile con la ether pulse theory) ipotizzò che i raggi X non solo fossero fotoni di energia $h\nu$, ma che avessero anche una quantità di moto $h\nu/c$, rendendo così ancora più esplicita la loro natura corpuscolare.

Questa fu la prima volta che a un fotone veniva attribuita questa proprietà, che nel futuro si mostrerà fondamentale!

William Henry Bragg, invece, nel 1907, propose di considerare i raggi X come costituiti da una coppia neutra di due particelle, cioè da un un elettrone attaccato a una ipotetica particella uguale all'elettrone, ma positiva.

Sulla base di questa ipotesi, Bragg fu in grado di render conto, in una maniera molto ingegnosa, della gran parte delle proprietà note dei Raggi X

Comunque tra Bragg e Charles Glover Barkla, uno dei più importanti sostenitori della teoria ondulatoria, si accese immediatamente una lunga controversia, che si concluse soltanto nel 1912, dopo la scoperta di Laue della diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo, con l'accettazione da parte di Bragg della teoria ondulatoria.

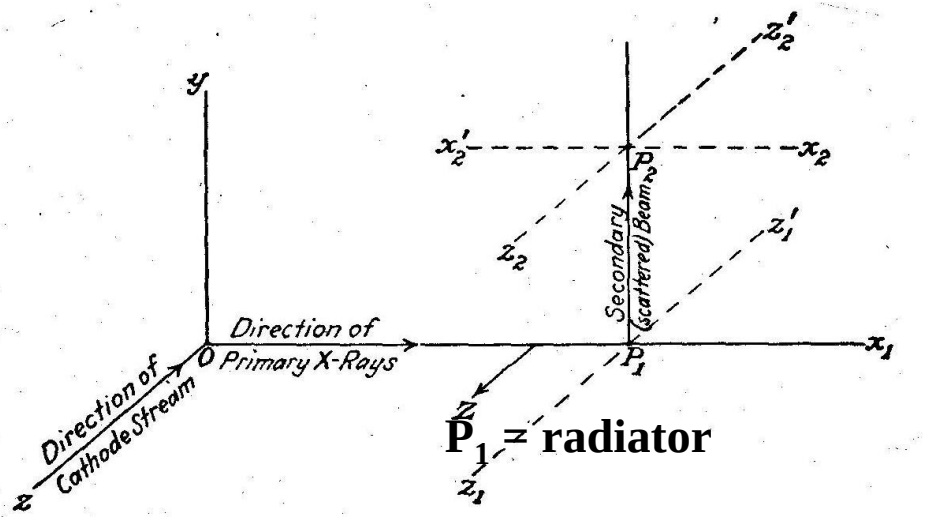
3. Gli esperimenti di Barkla e i conti di Sommerfeld

Quando Stark e Bragg proponevano una teoria corpuscolare per i raggi X, il problema di fondo per la teoria ondulatoria era si era ancora riusciti a dimostrare sperimentalmente e in modo completo l'analogia tra la luce e i Raggi X e neppure si era riusciti a ottenere una misura affidabile della loro lunghezza d'onda.

Questi due punti furono definitivamente risolti intorno all'anno cruciale 1912 rispettivamente da Barkla e da Sommerfeld, aprendo la via alla scoperta della diffrazione dei raggi X da un cristallo.

Barkla iniziò le sue indagini sui Raggi X, che occuperanno gran parte della sua vita, nel 1902. I suoi primi risultati riguardarono la polarizzazione.

Attraverso una serie di esperimenti molto raffinati, in cui il "fascio primario" veniva fatto passare attraverso un diffusore (P1) e veniva studiata l'intensità del "fascio secondario" che emergeva perpendicolarmente alla direzione originale della radiazione, Barkla, nel 1906, dimostrava che i raggi primari erano "partially plane polarized"



P_1 = radiator

Riguardo al fascio secondario Barkla scopriva che esso era composto da due tipi di raggi:

-un fascio di raggi la cui durezza era praticamente identica a quella del fascio primario e che erano "completamente polarizzati piani" (chiamati da Barkla "scattered rays")

- un fascio di raggi , la qualità del quale era invece "caratteristica del materiale" di cui era fatto il diffusore" (e che verranno poi chiamati "raggi X caratteristici")

A questo punto l'interesse di Barkla si concentra su questo "nuovo tipo di raggi caratteristici del diffusore" e scopre che essi vengono emessi soltanto se i raggi primari sono più duri di loro, in completa analogia alla legge della fluorescenza di Stokes per la luce.
Da qui il nome "radiazione di fluorescenza" attribuita da Barkla a questa radiazione X caratteristica.

Proseguendo questi studi, nel 1910 Barkla scopre che gli elementi pesanti, in realtà, producono due tipi di radiazioni X caratteristiche: quella in precedenza scoperta, e ora chiamata "radiazione K", e una radiazione meno penetrante, chiamata "radiazione L".

La scoperta delle radiazioni K e L avranno un ruolo fondamentale nello sviluppo della Spettroscopia a raggi X e anche in quello della Fisica Atomica.

Senza dubbio la dimostrazione della polarizzazione dei Raggi X e la scoperta della "radiazione di fluorescenza", da parte di Barkla, rappresentarono una delle più forti evidenze che i raggi X erano costituiti da onde elettromagnetiche.

L'altra evidenza veniva trovata da Sommerfeld di lì a poco, in relazione alla diffrazione dei raggi X.

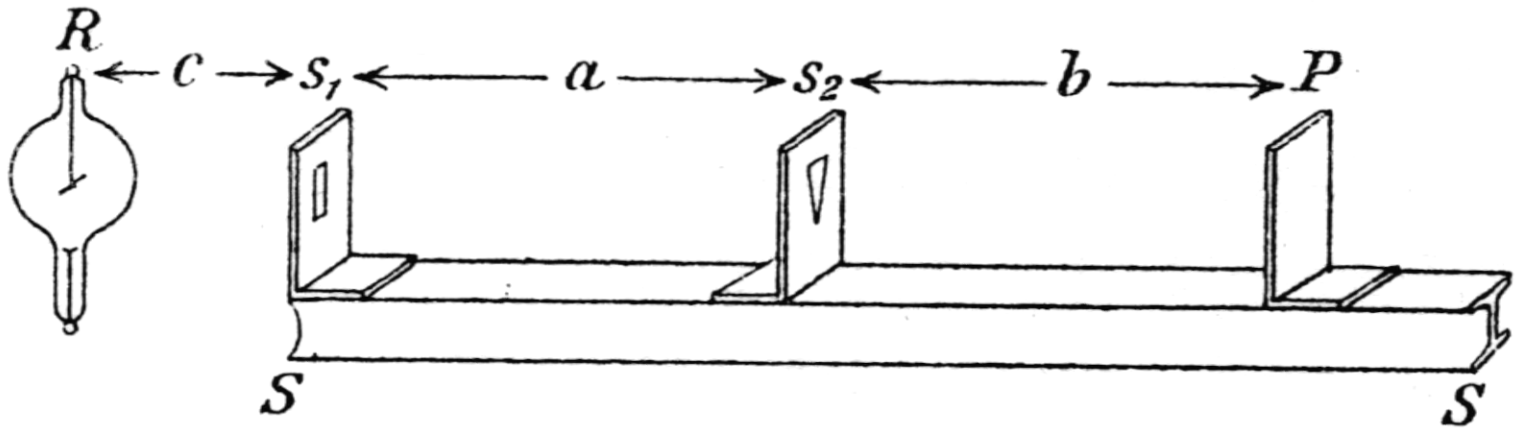
Negli anni 1895-97 Roentgen aveva già ripetutamente provato a cercare la diffrazione dei Raggi X sia utilizzando cristalli, sia usando fenditure, ma con risultati negativi.

Poiché i Raggi X si supponeva avessero una lunghezza d'onda molto piccola, per vedere la diffrazione era necessariousare, in accordo alla teoria ondulatoria, dispositivi sperimentali di dimensioni di gran lunga più piccole di quelle impiegate con la luce visibile.

Uno sforzo in questo senso fu fatto nel 1899 da H.Haga e C.H.Wind. che utilizzarono fessure cuneiformi spesse solo pochi millesimi di millimetro.

Essi osservarono un leggero allargamento ("broadening") dell'immagine sulla lastra fotografica, dal quale dedussero che probabilmente la lunghezza d'onda dei raggi X doveva essere dell'ordine di 10^{-8} cm

Ulteriori tentativi di trovare la diffrazione furono fatti da B.Walter e R. Pohl, ad Hamburg, nel 1909. Essi, essenzialmente ripeterono lo stesso esperimento eseguito da Haga e Wind (fessura a forma di cuneo) ma prestarono la massima attenzione all'allineamento.



(Source: Ann.der Phy. 1909*)*

Le lastre di Walter e Pohl non mostravano un allargamento dell'immagine di grandezza paragonabile a quella rilevata da Haga e Wind. Essi quindi stimarono per i raggi X una lunghezza d'onda ancora più piccola, cioè dell'ordine di 10^{-9} cm.

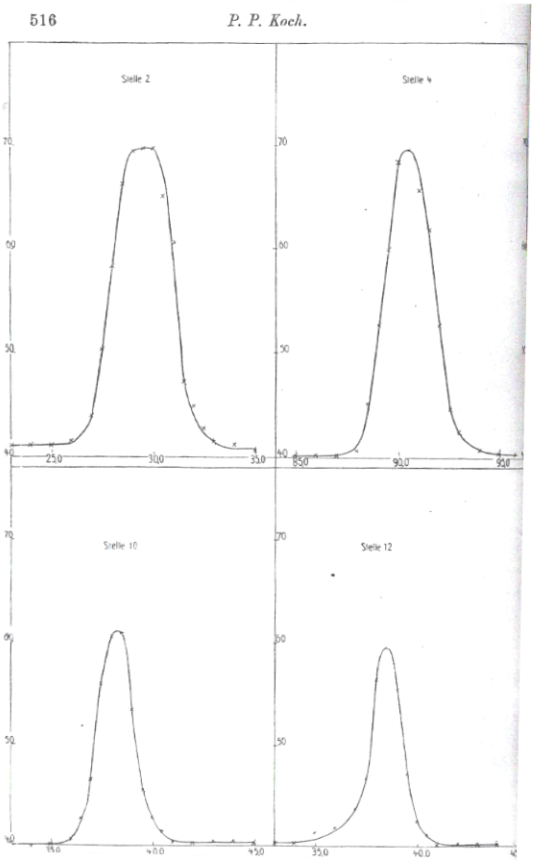
Le lastre di Walter e Pohl verranno prese in considerazione da Sommerfeld nel 1912.

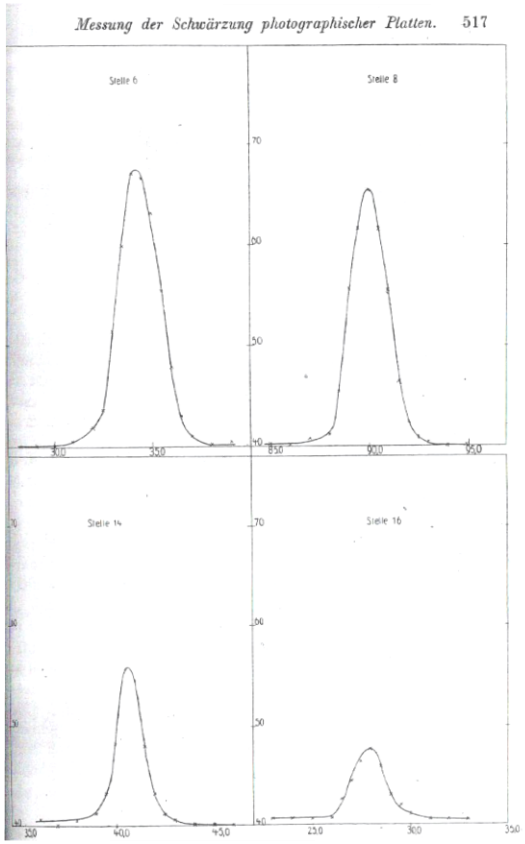
Sommerfeld dal 1906 era diventato professore di Fisica Teorica all'Università di Monaco e Direttore dell'Istituto di Fisica Teorica. L'Istituto di Sommerfeld, era ben attrezzato per sostenere sperimentalmente le linee di ricerca teoriche e si trovava accanto all'Istituto di Experimental Physics diretto da Roentgen.

L'interesse di Sommerfeld verso Raggi X nacque verso il 1909, a seguito dell'intervento di Stark.

Forte oppositore all'ipotesi dei quanti di luce di Einstein, Sommerfeld nel 1910 sviluppò una teoria sul rallentamento degli elettroni (Bremsstrahl' theory") , molto simile alla ether pulse theory , ma che, a differenza di questa, era in grado di spiegare alcune fenomenologie, tra cui proprio l'anisotropia spaziale .

Nell'ambito di questi suoi nuovi interessi, all'inizio dell'anno cruciale 1912 Sommerfeld faceva analizzare le lastre di Walter and Pohl da P.P. Koch, uno degli assistenti di Rontgen, con un nuovo tipo di fotometro, da questi messo appunto proprio alla fine del 1911





Source: Ann. der Phys., (1913)

Le curve fotometriche fornite da Koch venivano a loro volta analizzate da Sommerfeld all'inizio del 1912, utilizzando una sua nuova teoria della diffrazione attraverso fenditure a forma di cuneo.

Le curve mostravano chiaramente un effetto di diffrazione e Sommerfeld ricava un notevole range spettrale dei raggi X, il cui centro stava su una lunghezza d'onda di circa 4 10-9 cm.

Questa era la situazione riguardo ai Raggi X quando Laue fece la sua scoperta epocale.

4. L'idea di Laue e l'esperimento di Friedrich e Knipping

Max von Laue era uno studente di Planck a Berlino, (tesi di dottorato: "Theory of Interference Phenomena in Plane Parallel Plates") e per alcuni anni suo assistente. I suoi interessi spaziavano sull'intera fisica, e in particolare sull'Ottica.

Alla fine del 1909 Laue si trasferì a Monaco presso l'Istituto di Fisica Teorica diretto da Sommerfeld e qui i suoi studi si concentrarono sulla natura dei raggi X.

Nel 1911 gli fu affidata da Sommerfeld la "voce" "Wave-Optics"per una Enciclopedia Tedesca (*Enzyklopaedie der mathematischen Wissenschaften*, Editor Sommerfeld). In questa occasione sviluppò una nuova teoria della diffrazione valida non solo per un reticolo lineare (optical grating), ma anche per un reticolo a griglia (lattice grids)

Questa si mostrerà una circostanza molto importante per Laue.

Un'altra circostanza importante per Laue era che a Monaco, soprattutto grazie alla presenza di P.Groth, direttore dell'Istituto di Mineralogy and Cristallography, era ampiamente diffusa l'idea della distribuzione su strutture a reticolo ("space-lattice") degli atomi in Cristallografia.

Nel febbraio del 1912, P.P.Ewald, che stata svolgendo una tesi di dottorato con Sommerfeld sulle proprietà ottiche di queste strutture a lattice dei cristalli, chiese a Laue un aiuto per superare alcune difficoltà matematiche riguardo al comportamento di onde elettromagnetiche lunghe in queste strutture.

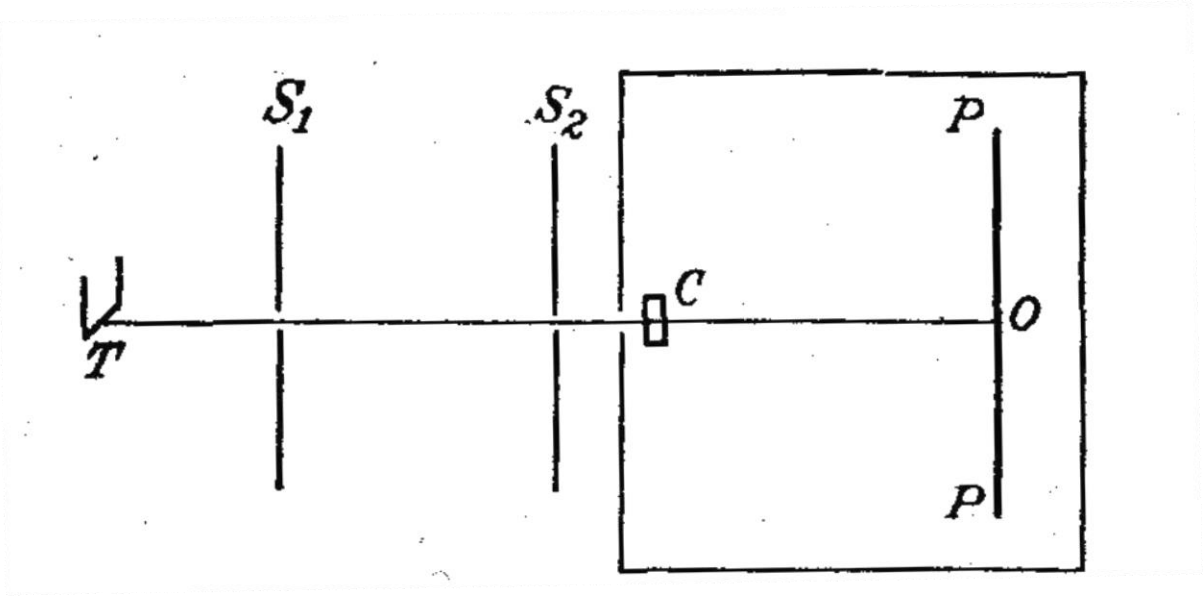
Avendo sentito questo, Laue " fu immediatamente assalito dalla ovvia domanda", visti i suoi interessi verso i Raggi X:

"quale comportamento" avrebbero avuto, invece, le onde elettromagnetiche corte in un space lattice?

Tenendo conto che il valore allora stimato delle dimensioni del reticolo (space-lattice-constant) nei cristalli era dell'ordine di 10-8 cm e che la lunghezza d'onda dei raggi X, secondo la stima di Sommerfeld, era dell'ordine di 10-9 cm fu immediato per Laue intuire che un cristallo avrebbe potuto comportarsi nei riguardi dei Raggi X come un reticolo di diffrazione tridimensionale ("anche se la diffrazione da parte di un reticolo tridimensionale non era mai stata presa in considerazione") e che quindi "space- lattice spectra" avrebbero dovuto esistere.

W. Frederich (assistente di Sommerfeld) e P. Knipping, (un dottorando di Roentgen), di fronte all'idea di Laue si offrirono di sottoporre a verifica sperimentale questa eventualità.

Gli esperimenti preliminari furono fatti con un apparato provvisorio, simile in principio a quello usato più tardi.
Per mezzo di opportuni schermi (S1 e S2) un sottile fascio di raggi X proveniente dall'anticatodo (T) veniva fatto passare attraverso un cristallo (C) , al di là del quale era posta una lastra fotografica (PP).
Come cristallo veniva utilizzato solfato di rame (CuSO4).

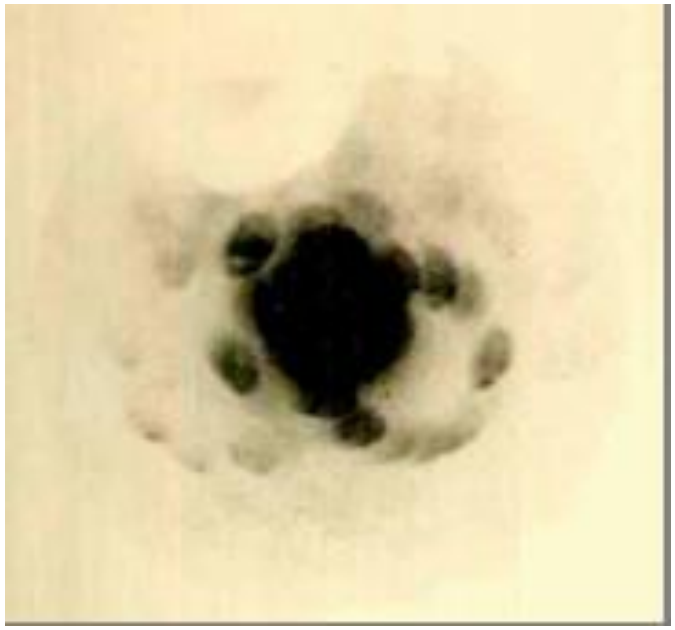


Schema dell'apparato provvisorio di Friedrich e Knipping

Immediatamente la lastra fotografica mostrava la presenza di una "serie di spots", assieme alla traccia dei raggi primari che provenivano direttamente dall'anticatodo (Fig.1)
Gli spots invece sparivano ripetendo lo stesso esperimento con il cristallo "grossolanamente polverizzato". (fig. 2).

Questo fatto portò subito Laue ad attribuire il fenomeno alla struttura del cristallo.

fig. 1



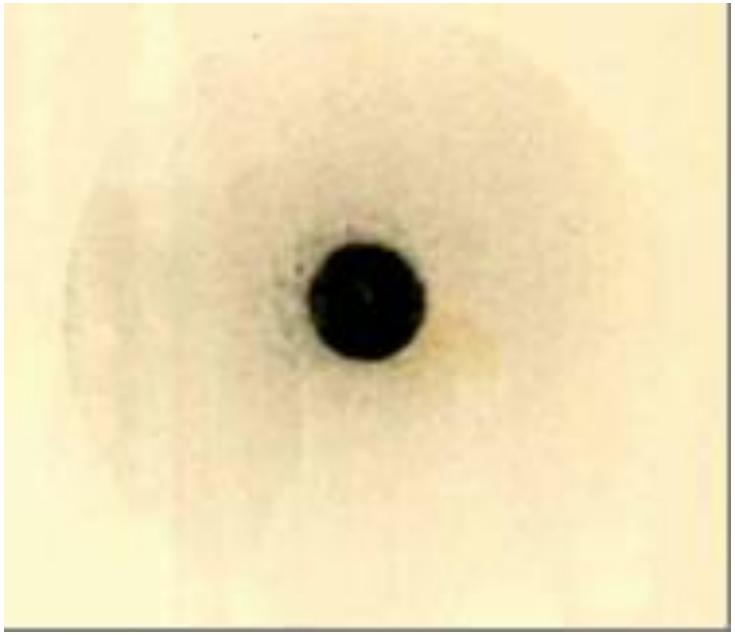


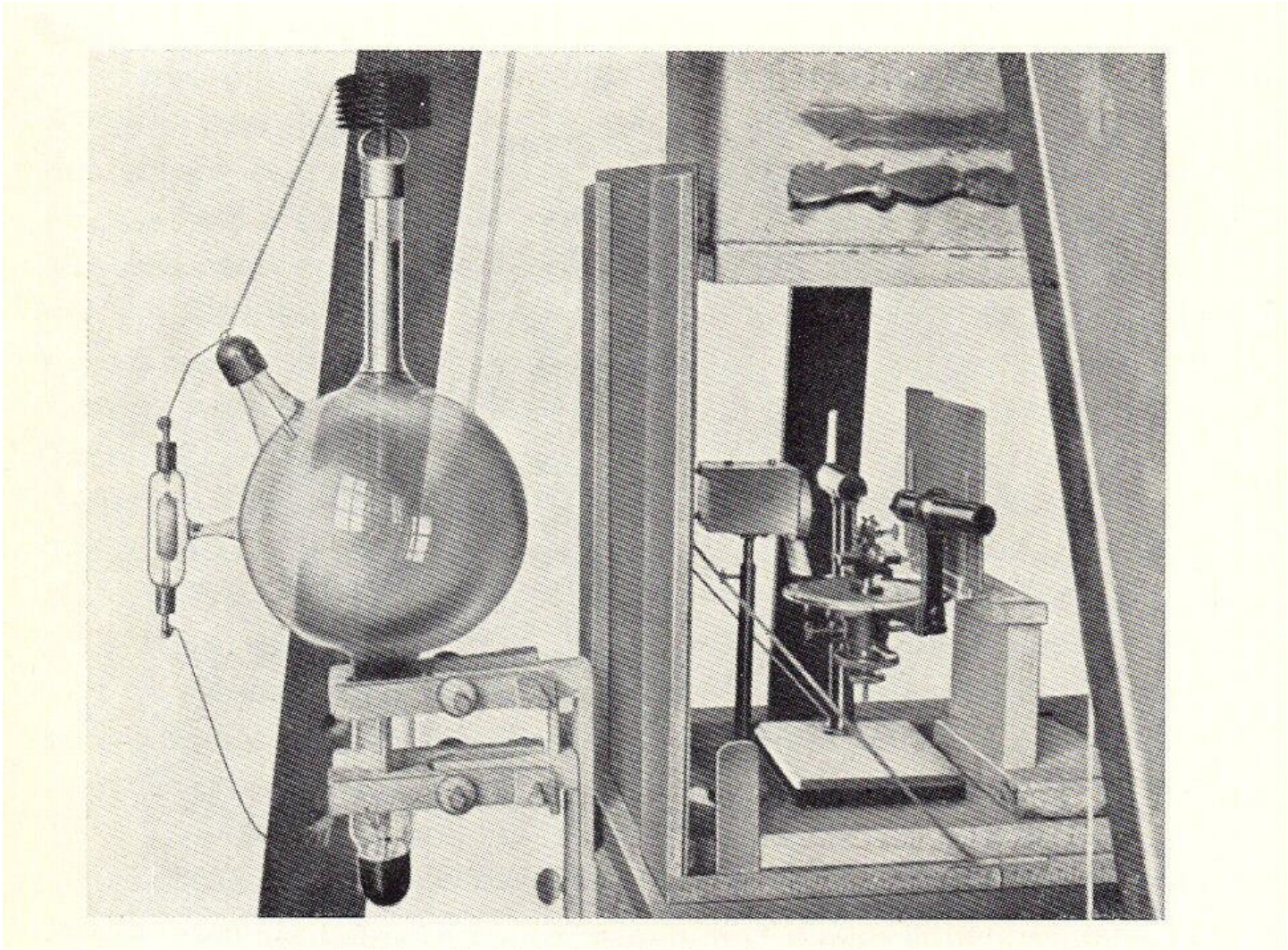
fig. 2

Risultati molto simili furono trovati usando altri cristalli quali blenda (ZnS), salgemma(NaCl)

Questi primi risultati davano grande supporto alla correttezza dell'idea di Laue della diffrazione dei raggi X dai cristalli. Quindi aveva senso proseguire su questa via

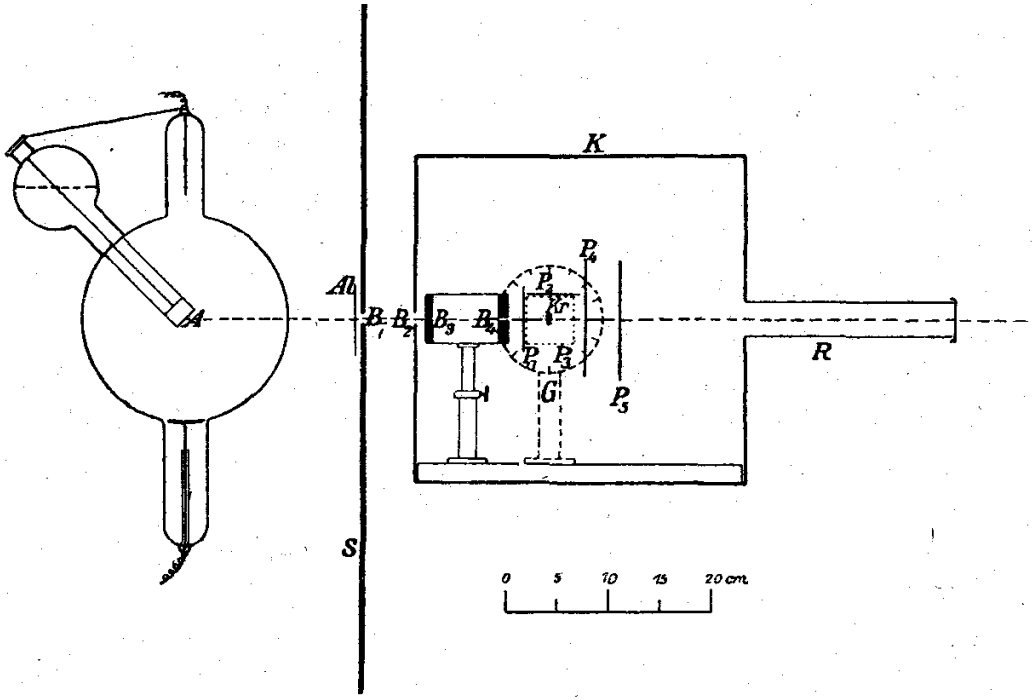
Friedrich and Knipping, con l'aiuto di una notevole quantità di materiale messa ora a disposizione da Sommerfeld, migliorarono l'apparato, soprattutto riguardo all'allineamento delle sue parti. Questo fu fatto con un metodo ottico.

Apparecchio di Friedrich e Knipping migliorato



Sources, P.P.Ewald, “50 years of x-rays diffraction” (1962)

Schema dell'apparato di Friedrich e Knipping



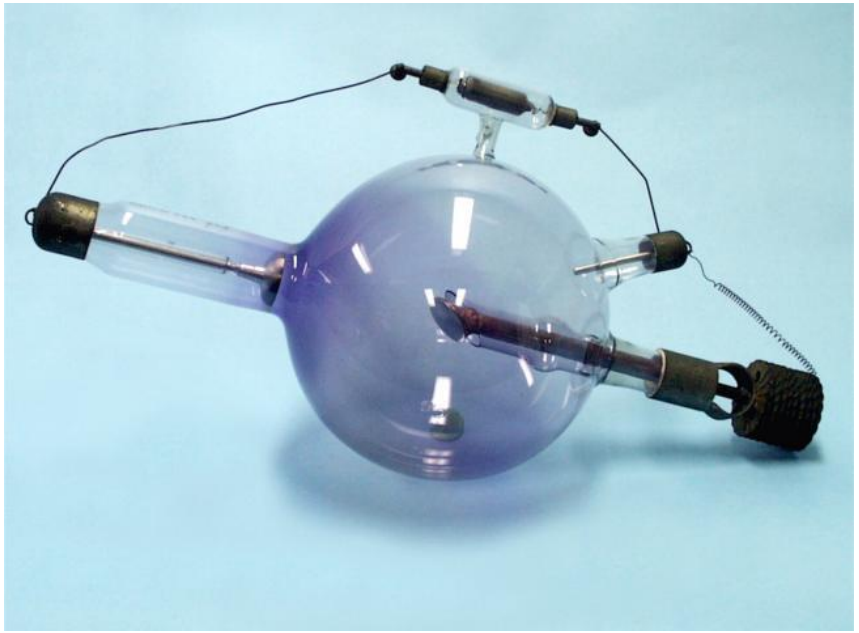
Abstand	Antikathode–Kristall	350 mm
„	Kristall–P_1 bzw. P_2 bzw. P_3 . .	25 „
„	Kristall–P_4	35 „
„	Kristall–P_5	70 „

Un fascio di raggi X, dopo esser passato attraverso i 4 diaframmi B1-B4 usciva con un diametro di 1mm e passava attraverso il cristallo, che era posto su un Goniometro (G).

P1, P2, P3, P4 sono le lastre fotografiche poste intorno al cristallo. L'apparato era protetto da un un grande schermo di piombo S e dalla scatola di piombo K.
L'allineamento era fatto con un metodo ottico.

Sources: Bayersche Akad.d. Wiss.zu Munchen, Sitzungsber.math-phys.Kl. (1912)

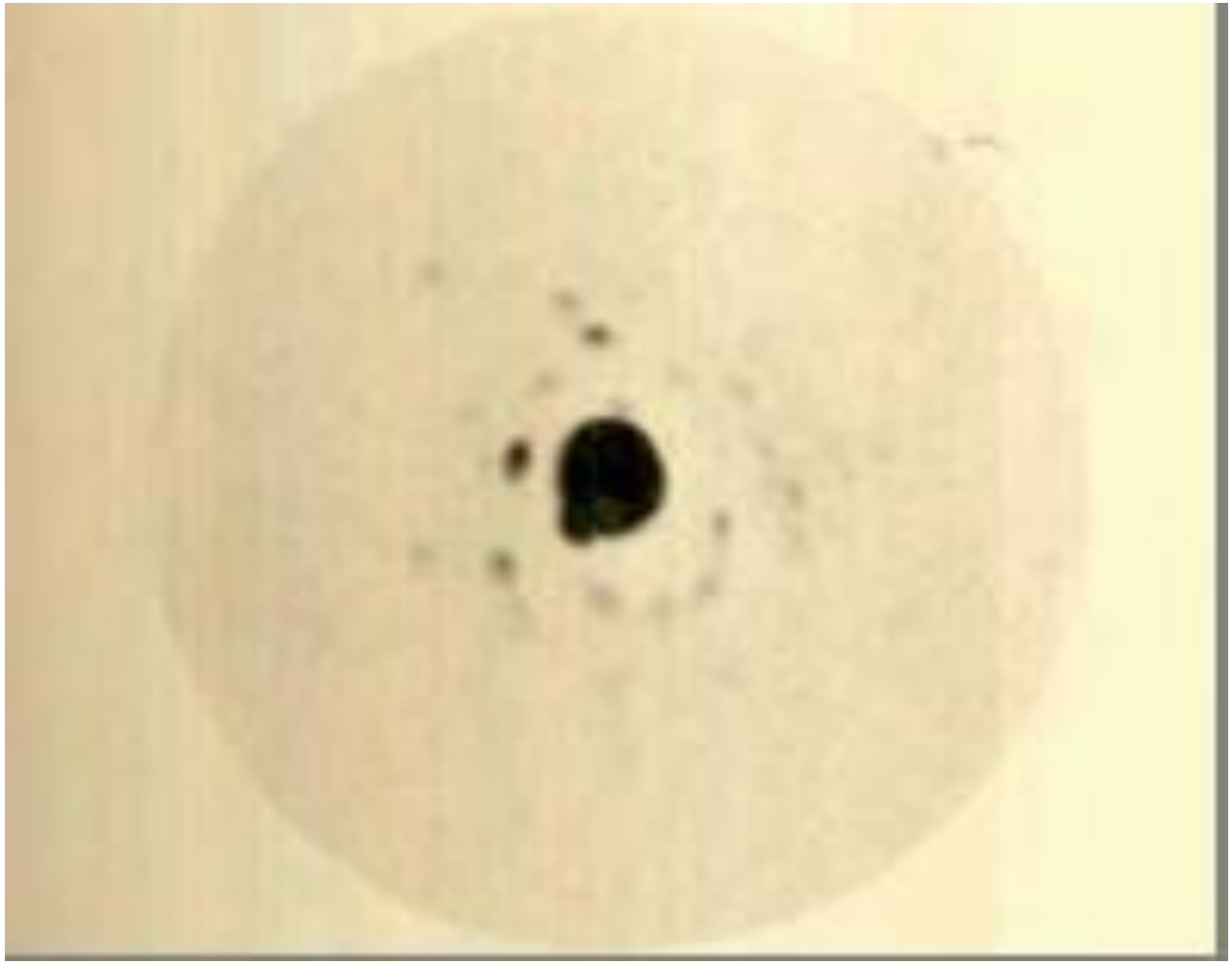
I tubi a raggi X usati erano di due tipi diversi, entrambi molto potenti: un tubo di Müller e un tubo di Gundelach.



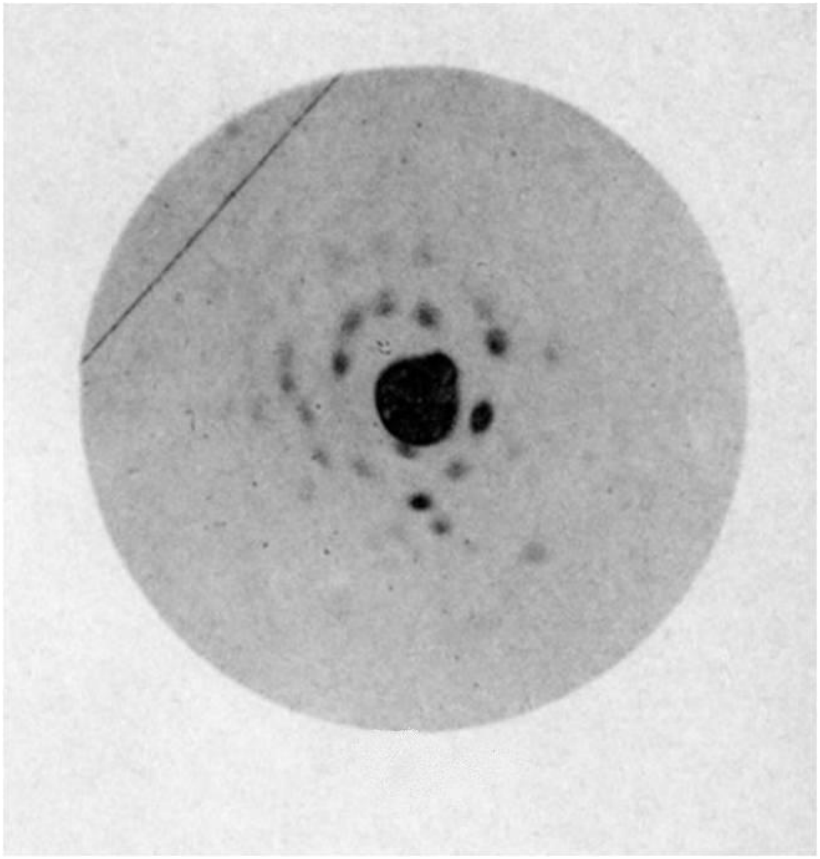
Müller tube

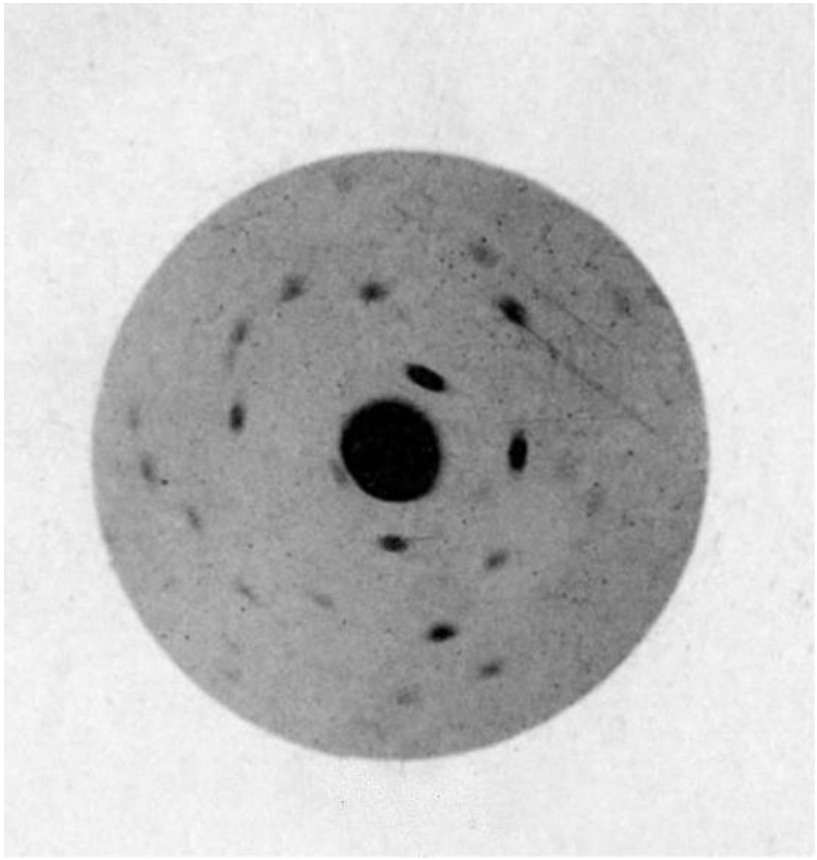
Gundelach tube

Prima Immagine (Cristallo di solfato di rame) ottenuta con il nuovo apparato



Sources: Bayersche Akad.d. Wiss.zu Munchen, Sitzungsber.math-phys.Kl. (1912)





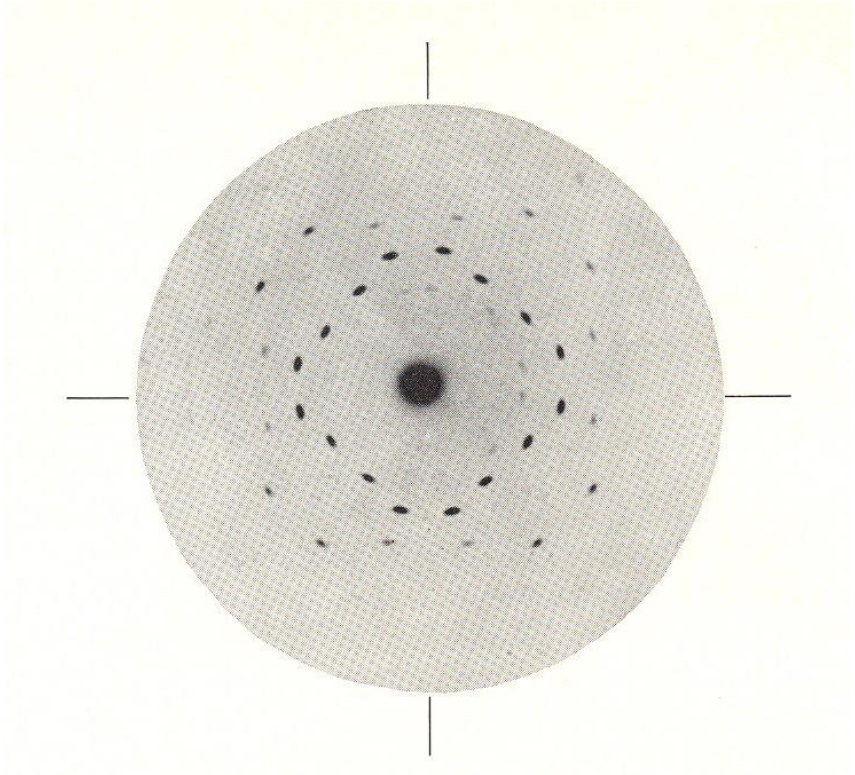
Due fotografie prese a distanze diverse che mostrano che i raggi diffratti si diffondono (spread) linearmente dal cristallo. (cristallo di solfato di rame)

Poiché la struttura del cristallo doveva avere un ruolo importante nella figura di diffrazione, per rendere il fenomeno più chiaro e più facile da capire, decisero di utilizzare un cristallo del sistema cubico (il corrispondente reticolo spaziale è il più semplice possibile) e cioè un cristallo di blenda (ZnS) per altro già usato negli esperimenti preliminari, invece che il solfato di rame, appena utilizzato, che apparteneva al sistema triclino (i lati del parallelepipedo elementare potevano avere qualsiasi lunghezza e potevano essere inclinati tra loro a qualsiasi angolo).

Il campione era una lastra a facce piane parallele di dimensioni 10 x 10 x 0.5 mm tagliata parallelamente a una faccia e accuratamente orientata in modo che i raggi X colpissero il cristallo perpendicolarmente alla faccia.

Questa fu la scelta vincente:

I nuovi risultati erano straordinari!!

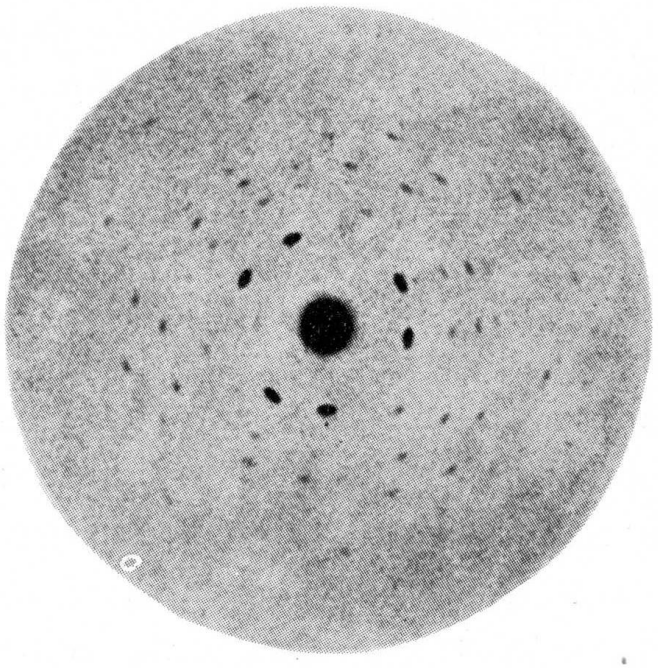


Blenda irradiata lungo un asso quadruplo

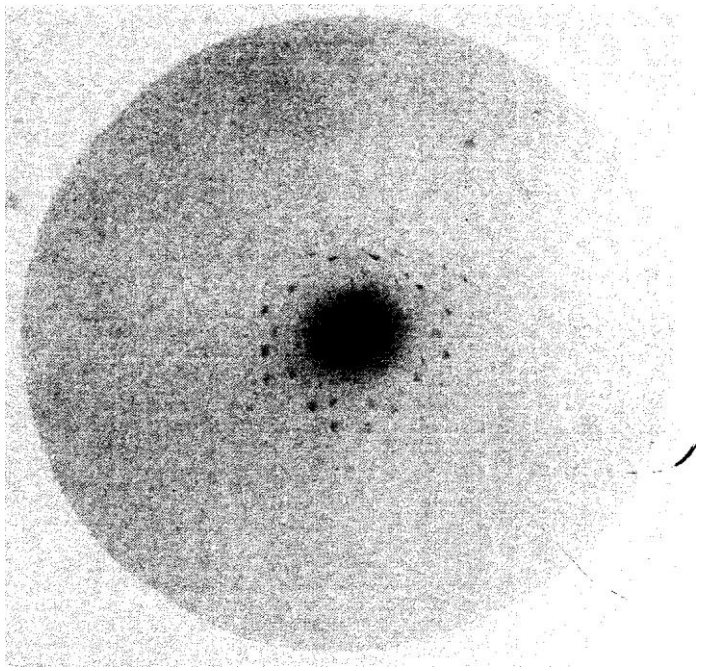
La posizione degli spots era completamente simmetrica rispetto al punto di impatto della radiazione primaria. Era possibile vedere due piani di simmetria disposti perpendicolarmente l'uno all'altro

Il fatto che fosse presente sulla lastra una simmetria quadrupla (cioè una simmetria rispetto a una rotazione di 90°) era certamente la più bella dimostrazione dello space-lattice del cristallo, e del fatto che nessun'altra proprietà oltre che lo space lattice era coinvolta

Furono usate altre orientazioni del campione di blenda come pure altri campioni (salgemma e diamante)



Blenda irradiata lungo un altro asse. Simmetria tripla.



Blenda irradiata lungo un altro asse. Simmetria doppia.

Per spiegare le immagini ottenute, Laue sviluppò la teoria della diffrazione per uno space-lattice (reticolo spaziale), che non esisteva ancora, basandosi sul suo articolo per l'Enciclopedia Tedesca.

Riprese la sua equazione per un reticolo lineare e la scrisse tre volte, in corrispondenza alle tre periodicità dello space lattice. Gli anelli di raggi osservati potevano quindi essere collegati ai coni di raggi richiesti separatamente da ciascuna delle tre condizioni di interferenza costruttiva.

Il reticolo spaziale considerato era del tipo più generale , cioè del tipo triclino (i lati del parallelepipedo elementare potevano avere qualsiasi lunghezza e potevano essere inclinati tra loro a qualsiasi angolo).

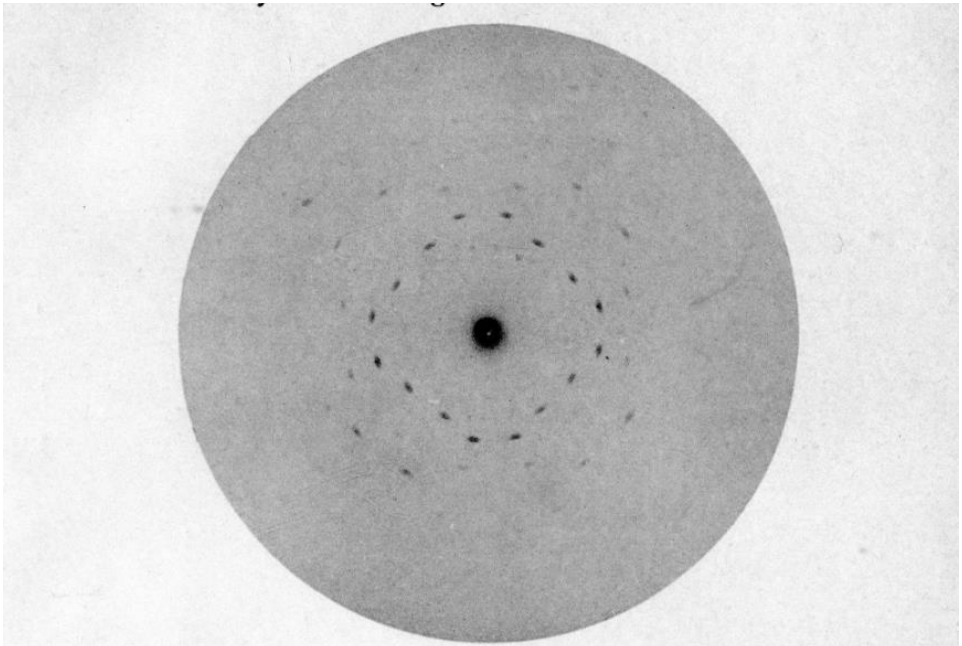
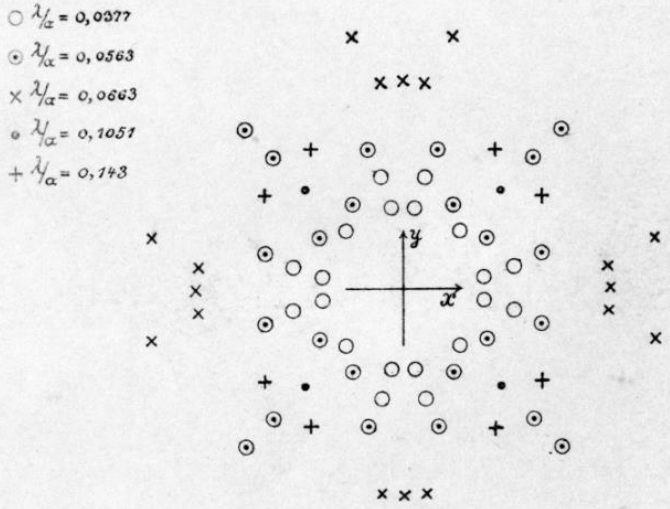


Fig. 5



5 lunghezze d'onda nel range tra 0.038 e 0.15 *a* , dove a è la lunghezza del reticolo della blenda

Il confronto della teoria con i dati sperimentali veniva fatto da Laue nel caso più semplice e cioè quello della blenda.

Egli giungeva alla conclusione che i diagrammi erano perfettamente spiegabili facendo l'assunzione che lo spettro dei raggi X, invece di essere continuo, contenesse soltanto un numero discreto (5)di lunghezze d'onda e che queste fossero le uniche responsabili degli spots (!?)

Della scoperta della diffrazione dei raggi X da un cristallo beneficiò non solo la teoria a lattice dei cristalli, ma anche la concezione ondulatoria dei Raggi X.

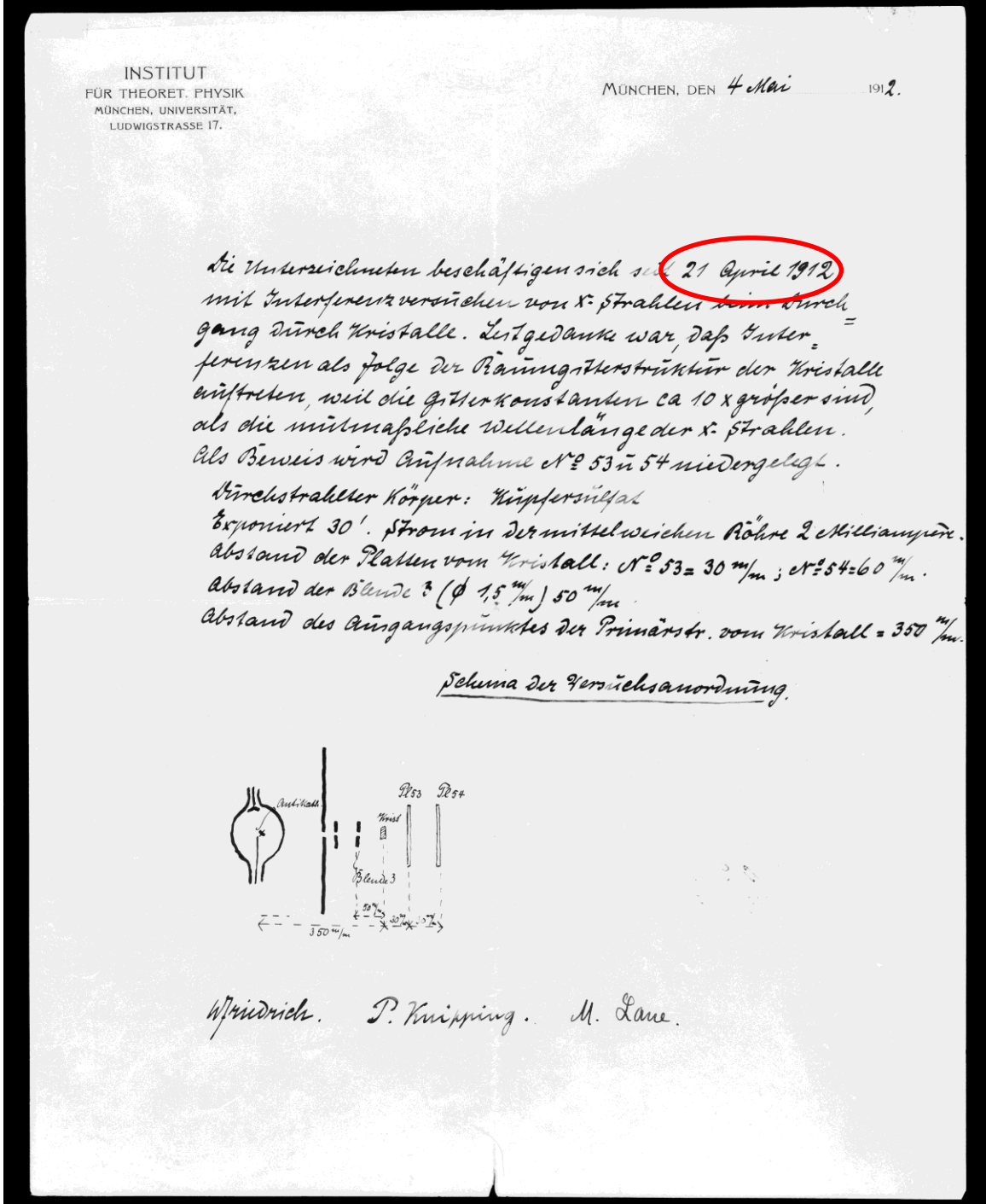
La presenza di pochi massimi localizzati, in posizioni concordi con la teoria di Laue, e la nitidezza delle loro immagini rappresentavano ulteriori forti argomenti a favore della natura ondulatoria dei Raggi X.

Insomma era il trionfo della teoria ondulatoria dei raggi X!!

Il 4 Maggio 1912 Sommerfeld, al fine di proteggere la priorità della scoperta, depositò presso la Bavarian Academy of Sciences un documento a firma di "W.Friedrich, P. Knipping, M. Laue", in cui era descritta la scoperta.

Da questo documento possiamo conoscere la data della scoperta: era il 21 aprile 1912

***Source*, Deutsches Museum, Munich**



INSTITUT
FÜR THEORET. PHYSIK
MÜNCHEN, UNIVERSITÄT,
LUDWIGSTRASSE 17.

MÜNCHEN, DEN 4 Mai 1912.

Die Unterzeichneten beschäftigen sich seit 21 April 1912 mit Interferenzversuchen von X-Strahlen beim Durchgang durch Kristalle. Leitgedanke war, daß Interferenzen als Folge der Raumgitterstruktur der Kristalle auftreten, weil die Gitterkonstanten ca 10 x größer sind, als die mittmaßliche Wellenlänge der X-Strahlen.
Als Beweis wird Aufnahme № 53 u 54 niedergelegt.

Durchstrahlter Körper: Kupfersulfat
Exponiert 30'. Strom in der mittelweichen Röhre 2 Milliampere.
Abstand der Platten vom Kristall: № 53 = 30 m/m ; № 54 = 60 m/m.
Abstand der Blende 3 (Ø 1,5 m/m) 50 m/m
Abstand des Ausgangspunktes der Primärstr. vom Kristall = 350 m/m.

Schema der Versuchsanordnung.

W.Friedrich. P. Knipping. M. Laue.

L'8 Giugno e il 6 Luglio Sommerfeld comunicò i risultati di Laue, Friederich e Knipping' al Meeting della Bavarian Academy of Sciences, e questi furono poi pubblicati sui Proceeding.

I ringraziamenti sono significativi, anche per l'ordine in cui vengono dedicati : prima a Sommerfeld, poi a Roentgen e infine a Groth:

"***We should like to express our hearty thanks to Professor A.Sommerfeld, in whose Institute this work has been carried out, both for his ready provision of the apparatus and for his constant interest and valuable counsel. We must also thank Geheimrat Rontgen and Geheimrat v.Groth for the provision of valuable crystals and apparatus, as well as for their keen interest in the work***"

5. I Braggs (padre & figlio)

Subito dopo la notizia della scoperta di Laue et all W.H. Bragg (University of Leeds) cerca di spiegare questa scoperta con la sua ipotesi corpuscolare dei raggi X (ottobre 1912).

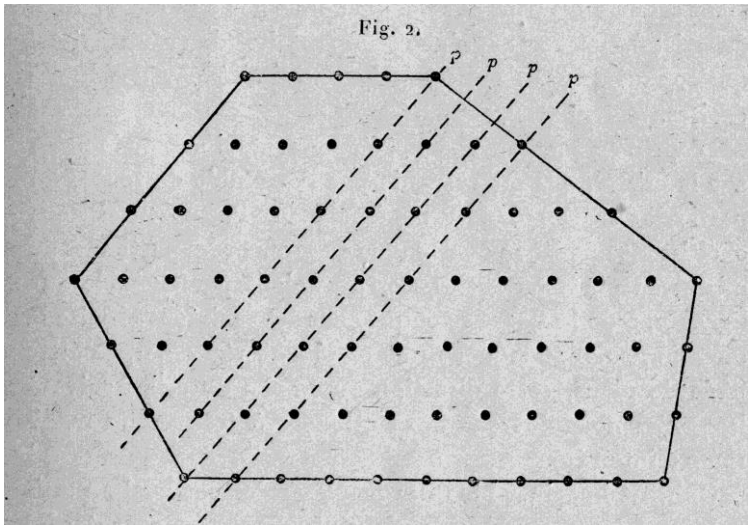
Questo coinvolgimento, porterà suo figlio, il fisico William Lawrence Bragg (Cambridge) , a entrare in questo settore.

Non convinto dell'idea del padre sulla natura corpuscolare dei raggi X, William Lawrence Bragg concorda con l'interpretazione di Laue di un effetto di diffrazione, ma suggerisce che l'interpretazione di Laue della figura di diffrazione non è corretta e "unnecessarily complex".

Infatti, per spiegare la posizione degli spots, Laue era stato costretto ad assumere che solo alcune lunghezze d'onda fossero presenti nel fascio incidente.

WL Bragg assume invece che il fascio di raggi X è composto da uno spettro continuo di lunghezze d'onda e che le figure di diffrazione sono dovute ad un effetto di riflessione del fascio sui piani del cristallo.

Dopo aver osservato che i punti di uno space lattice possono essere distribuiti in una serie di piani paralleli ed equidistanti tra di loro (i più semplici essendo i piani di sfaldamento del cristallo) egli considera "ogni massimo di interferenza come dovuto alla riflessione dei Raggi X nei sistemi di questi piani"

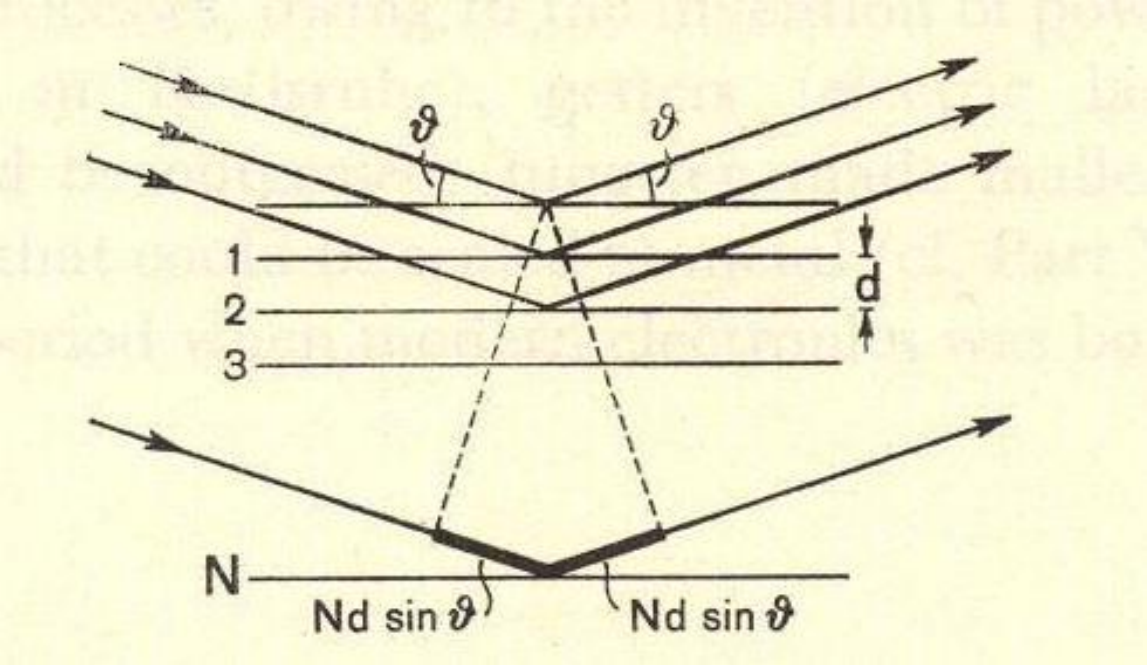


***Source*, Proc. Camb. Phil. Soc. (1912)**

Per una data λ, la condizione per i massimi era data dalla legge (ora nota come la legge di Bragg)

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

dove *n* è un intero, θ l'angolo radente, *d* è la distanza dei piani



Riflessione di Bragg su un insieme di N piani atomici

***Source*, Proc. Camb. Phil. Soc. (1912)**

W.L. Bragg applicò questo nuovo modo di interpretare il pattern di diffrazione (che non contraddiceva la teoria di Laue) alle fotografie della blenda analizzate da Laue.

Egli assunse, seguendo un suggerimento del chimico William Pope (Cambridge), che la blenda era una struttura cubica a facce centrate (con gli atomi ai vertici del cubo e con un atomo al centro di ogni faccia del cubo) invece che, come aveva assunto Laue, una struttura cubica semplice.

(questa assunzione sbagliata aveva portato Laue a stimare le dimensioni della cella del cube lattice più piccola di un fattore $\sqrt[3]{4}$ e lo aveva costretto ad assumere che nel fascio di raggi X fossero presenti solo alcune lunghezze d'onda)

Con questa assunzione, Bragg trovò che tutti gli spots presenti potevano essere immediatamente spiegati.
Ulteriori test sulla validità del metodo furono fatti per altri cristalli e tutti furono positivi.

FIG. 2.—Potassium chloride.

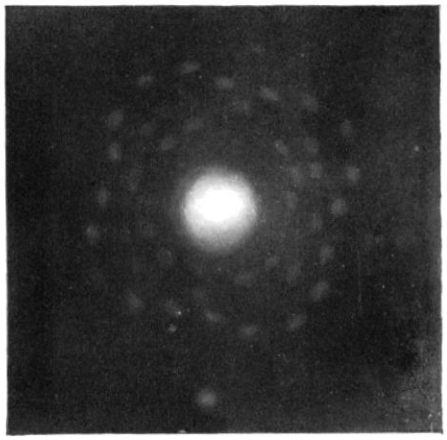


FIG. 8.—Rock-salt, 2·5 mm. thick.

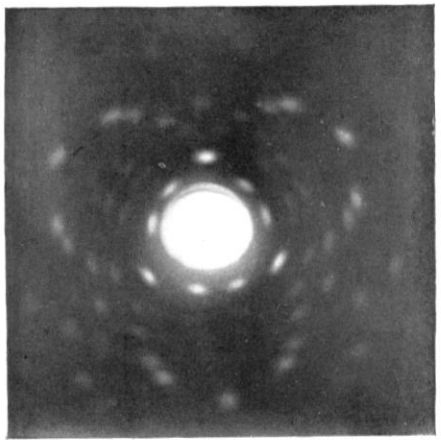


FIG. 11.—Fluorspar.

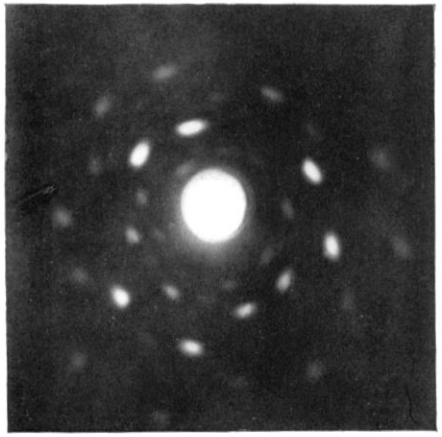


FIG. 15.—Rock-salt.

Patterns di diffrazione ottenuti da W L Bragg con alcuni Sali e spiegati con la sua teoria (Aprile 1913)

***Sources*: Proc.Roy.Soc.(1913)**

Nel dicembre 1912, WL Bragg effettuò un esperimento su un foglio di mica e osservò la riflessione speculare della superficie del cristallo

Il padre, ormai convinto della teoria ondulatoria dei Raggi X, scriveva a Rutherford:

"***My boy has been getting beautiful X-ray reflections from mica sheets, just as simple as the reflections of light in a mirror***"

WH Bragg to E Rutherford, Dec. 5, 1912

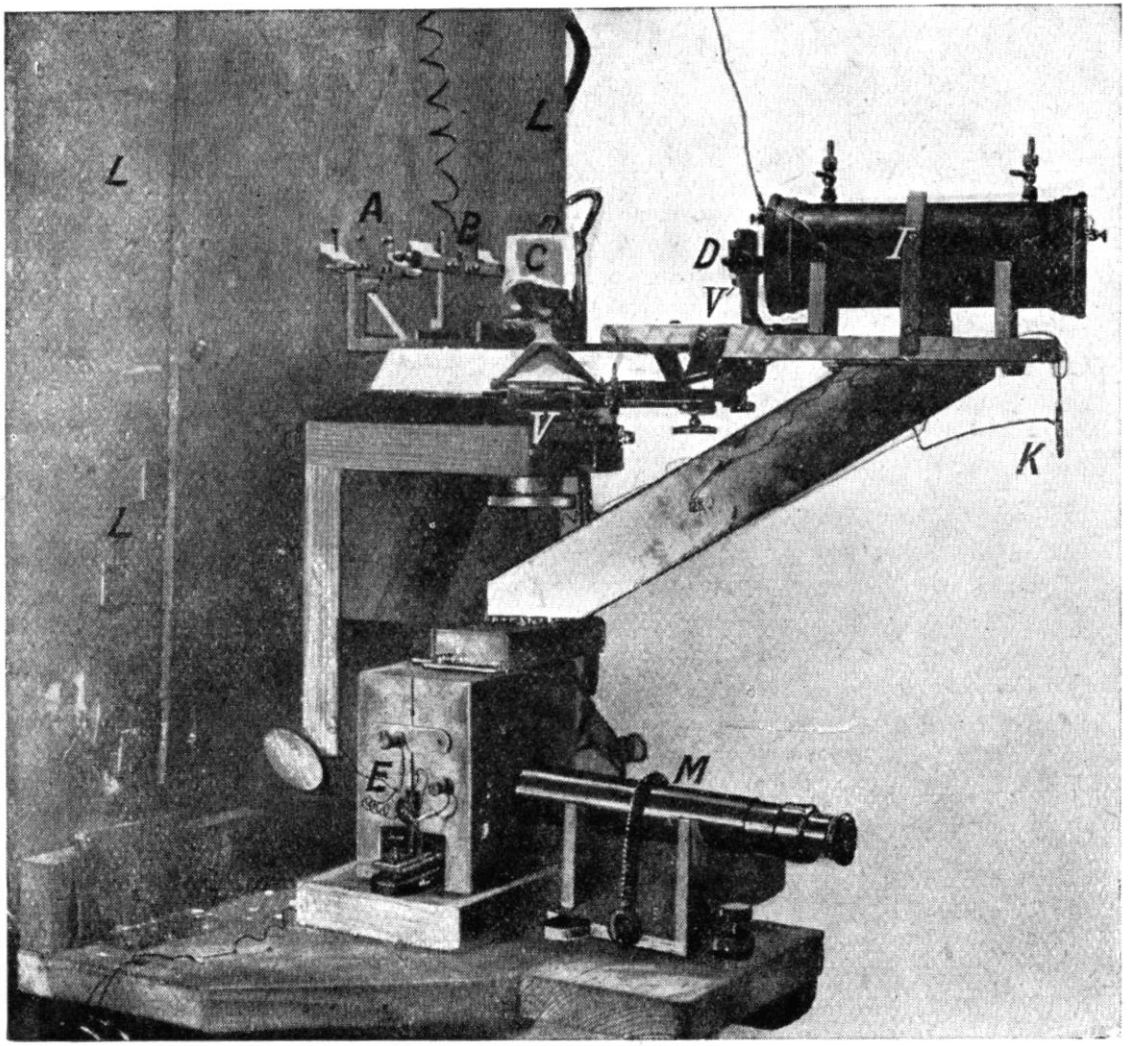
Questo esperimento aprì un periodo di strettissima collaborazione tra padre e figlio, che è forse unica nella storia della scienza, sia per la sua durata, sia per l'importanza delle scoperte raggiunte.

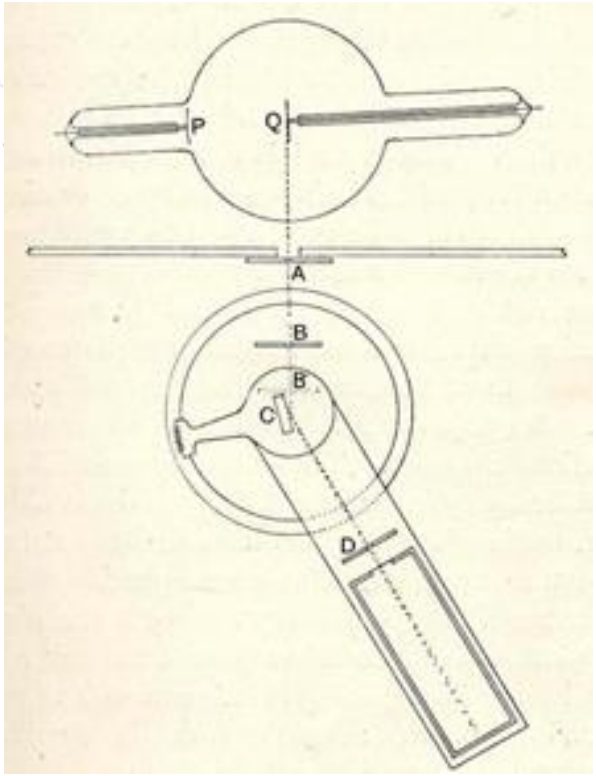
Gennaio 1913: WH Bragg riesce a rilevare i raggi riflessi con una camera di ionizzazione

Marzo 1913: WH Bragg costruisce il primo Spettrometro a Raggi X, lo strumento che per decenni è stato lo strumento base per l'analisi della struttura cristallina

(E 'un apparecchio simile a un spettrometro ottico, in cui una camera di ionizzazione prende il posto di un telescopio)

Spettrometro a Raggi X di Bragg





C = cristallo
D = camera a ionizzazione

***Source*: W.H.Bragg & W.L.Bragg "X-rays and crystal structure" (1915)**

Con questo nuovo strumento, il Braggs misurano la distribuzione spettrale del loro tubo.

Utilizzando anticatodi di platino, osmio, ecc. , scoprono che ognuno emetteva una radiazione che conteneneva righe caratteristiche molto intense, che coincidevano nelle loro proprietà con le radiazioni caratteristiche K ed L scoperte da Barkla. Queste radiazioni potevano essere riconosciute nella riflessione dalle facce del cristallo, e, utilizzando il salgemma di cui era noto il passo del reticolo (d= 2.814 10 -8 cm), misurate.

Dall'aprile 1913 l'interesse dei Braggs si sposta sullo studio della struttura del cristallo.

Utilizzando le righe monocromatiche K e L e misurando gli angoli a cui queste righe appaiono dopo essere state riflesse dal cristallo, essi possono usare la legge di Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) al contrario, cioè possono determinare *d* e quindi la struttura del cristallo.

Con questo metodo molte strutture furono confermate e altre furono scoperte

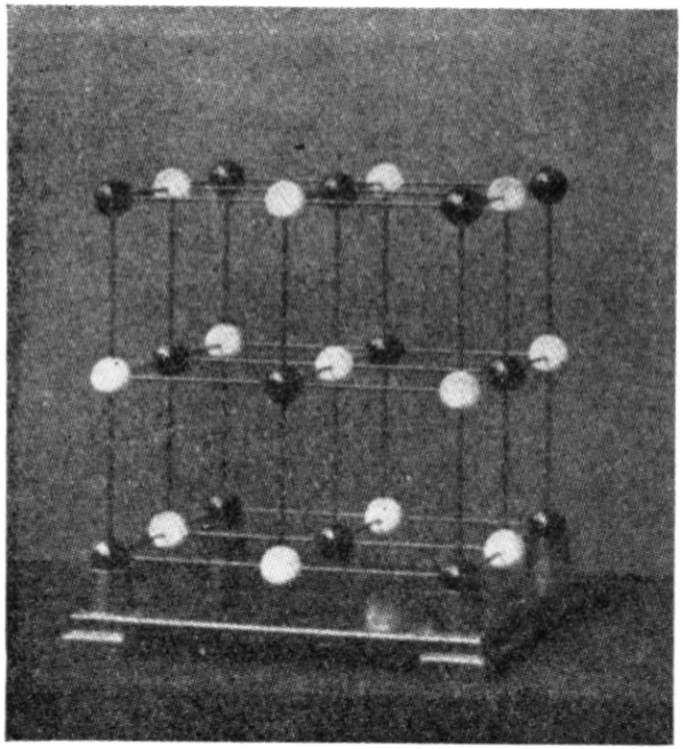


Fig. 1.

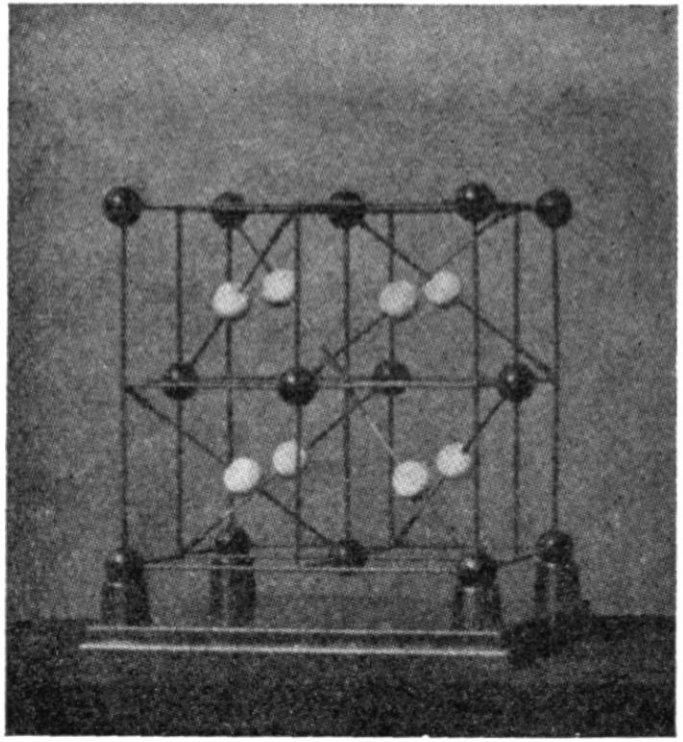


Fig. 2.

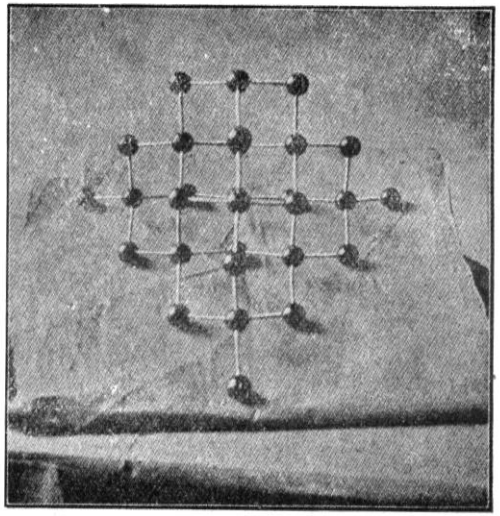
Fig. 1. **Rocksalt type (NaCl, KCl, LiF, etc.).** The white balls represent sodium (or chlorine); the black balls, chlorine (or sodium).

Fig. 2. Fluorspar (CaF_2). The black balls represent calcium; the white balls, fluorine.

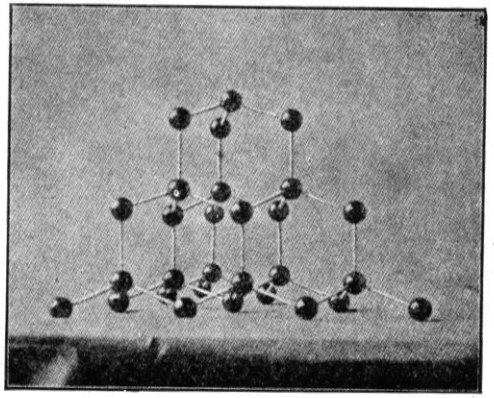
Luglio 1913: WL & WH studiano la struttura del diamante e scoprono la disposizione tetraedrica degli atomi del carbonio

A partire dalla fine del 1913: l'analisi della struttura dei cristalli con la legge di Bragg diventerà una procedura standard, anche se ancora da perfezionare

Modèle de la structure du diamant.



Les plans horizontaux et verticaux perpendiculaires au plan de la figure ont pour caractéristiques (110).



Les plans horizontaux perpendiculaires au plan de la figure ont pour caractéristiques (111).

Possiamo dire che la scoperta della diffrazione dei raggi X è stata il risultato finale di un lungo processo che ha richiesto una serie di condizioni:

- **il successo della teoria ondulatoria dei raggi X principalmente attraverso la scoperta di Barkla dei raggi di fluorescenza**

- **una stima affidabile della lunghezza d'onda dei raggi X, grazie a Sommerfeld**

- **l'emergere di un interesse verso l'Ottica dei cristalli e la struttura a lattice**

- **lo sviluppo di competenze sperimentali sui raggi X e la disponibilità commerciale di tubi a raggi X molto potenti**

Tutte queste condizioni sono state raggiunte nel 1912, in particolare presso il Dipartimento del Sommerfeld a Monaco di Baviera, dove il clima scientifico era favorevole alla scoperta di Laue.

Comunque, anche se la ricerca della diffrazione dei raggi X era nell'aria, Laue è stato l'unico che ha avuto l'idea formidabile che la Natura ci ha dato lo strumento giusto, cioè uno strumento di potere di risoluzione abbastanza alto da diffrangere i raggi X, il cristallo.

Fin dall'inizio, Röntgen e altri avevano cercato la diffrazione mediante cristalli, ma inutilmente. Laue è riuscito dove altri avevano fallito, perché ha capito che il cristallo può comportarsi come un reticolo di diffrazione di raggi-X. In breve, sapeva cosa cercare e come trovare ciò che cercava.

Comunque, al fine di rendere la scoperta di Laue un potente metodo sperimentale

- un'altra idea fondamentale era necessaria , l'idea di Lawrence Bragg, che la diffrazione poteva essere vista come la riflessione interna dai piani di cristallo,

-e anche un nuovo strumento era necessario, lo spettrometro a raggi X di Henry Bragg.

Con questi miglioramenti, come poi sottolineato dai Braggs, una "conoscenza più intima della struttura ultima della materia" era stata raggiunta, e un nuovo campo della scienza è potuto nascere, la spettroscopia a raggi X.

6. Tre premi Nobel in cascata: Laue (1915), i Bragg (1916), Barkla (1917)

L'importanza della scoperta della diffrazione dei raggi X è testimoniata da tre premi Nobel assegnati di seguito tra il 1915 e il 1917 e rispettivamente a:

M. Laue (1914) "*for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals*"

W.H. Bragg and W.L.Bragg (1915) "*for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays*"

C.G. Barkla (1917) *"for his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements"*

Un solo premio Nobel fu mancato, quello a Sommerfeld

7. Dopo

Dopo i lavori fondamentali dei Braggs, a partire dal 1915 fino al 1920, la spettroscopia a raggi X pone le basi per il suo successivo sviluppo:

(a) viene stabilita con grande accuratezza la lunghezza d'onda dei raggi X

(b) viene analizzato un numero consistente di cristalli semplici, di cui molti a un parametro, e viene mostrato che questo parametro può essere fissato con una elevata precisione

(c) viene trovato un metodo per la misura precisa dell'intensità dei raggi X riflessi.

(d) viene misurato l'effetto Debye (cioè l'influenza della Temperatura sull'intensità della Riflessione dei Raggi X).

(e) vengono sviluppate le formule di Darwin per la riflessione da cristalli perfetti e mosaico (Il cristallo mosaico è un modello semplificato di cristalli reali proposto dal CG Darwin.) .

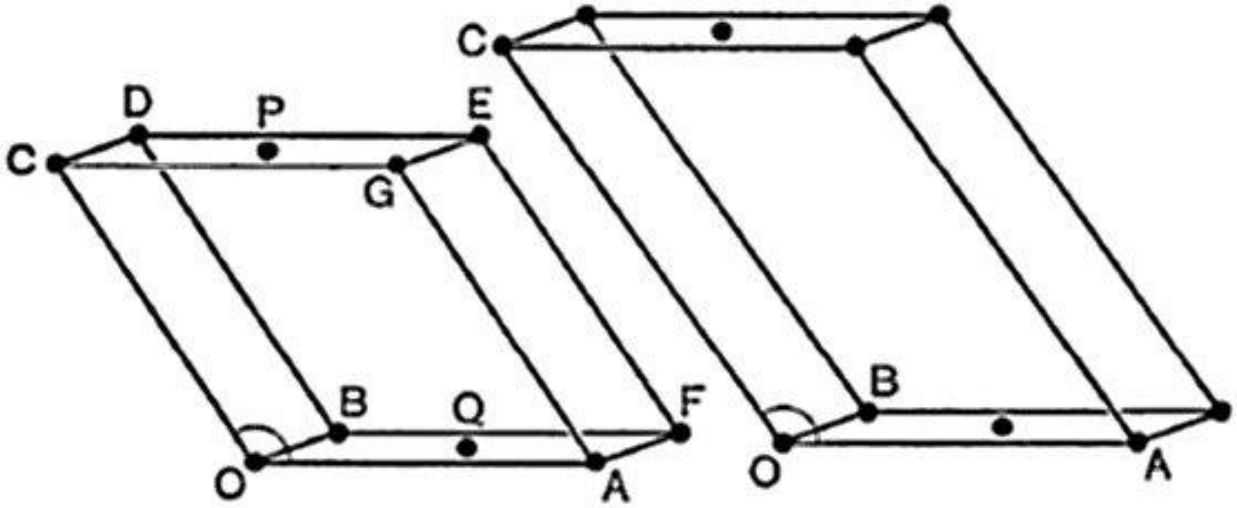
(f) viene capito che ogni diffrazione del cristallo corrisponde a una componente di Fourier della densità del cristallo .

(g) diventa disponibile una nuova gamma di sostanze cristalline tramite il metodo della polvere, che apre la strada all'analisi di materiali microcristallini .

Nel decennio successivo (1920-30) la spettroscopia a Raggi X si afferma come scienza quantitativa, con il risultato che può essere estesa a strutture sempre più complesse, in particolare ai cristalli organici.

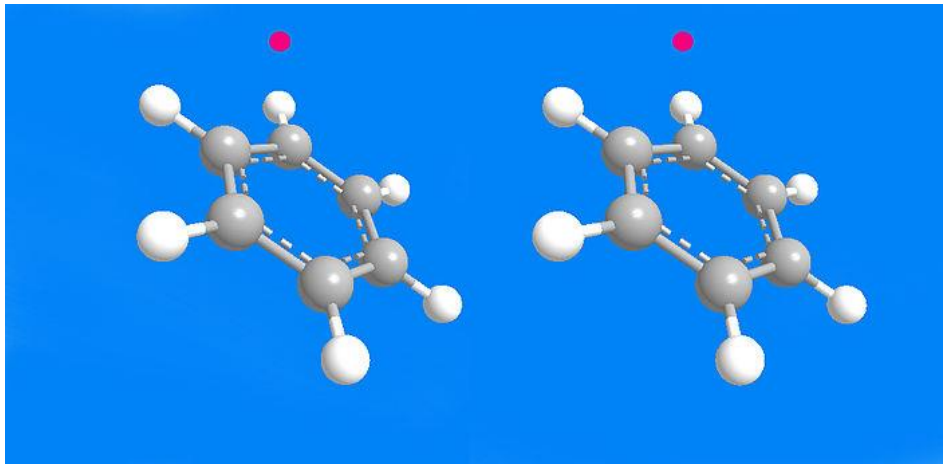
Comunque in questo periodo si aprirono anche altre due linee di ricerca, lo studio dei cristalli organici e l'uso effettivo della rappresentazione di Fourier.

Il primo a studiare i cristalli organici è Bragg (Padre): in particolare la naftalina e l'antracene. Mostra che le molecole della forma predetta dalla chimica organica, con legami come quelli del diamante, fittano con le celle misurate



Celle unitarie di naftalina e antracene, che mostrano la posizione delle molecole (W. H. Bragg, 1922).

Nel 1929, Kathleen Lonsdale determina la struttura del benzene e stabilisce che i derivati del benzene sono planari, mettendo fine al mistero sul tipo di legame presente negli idrocarburi aromatici.



Benzene 3D

Queste indagini sono importanti perché aprono la via all'esplorazione di nuovi terreni.

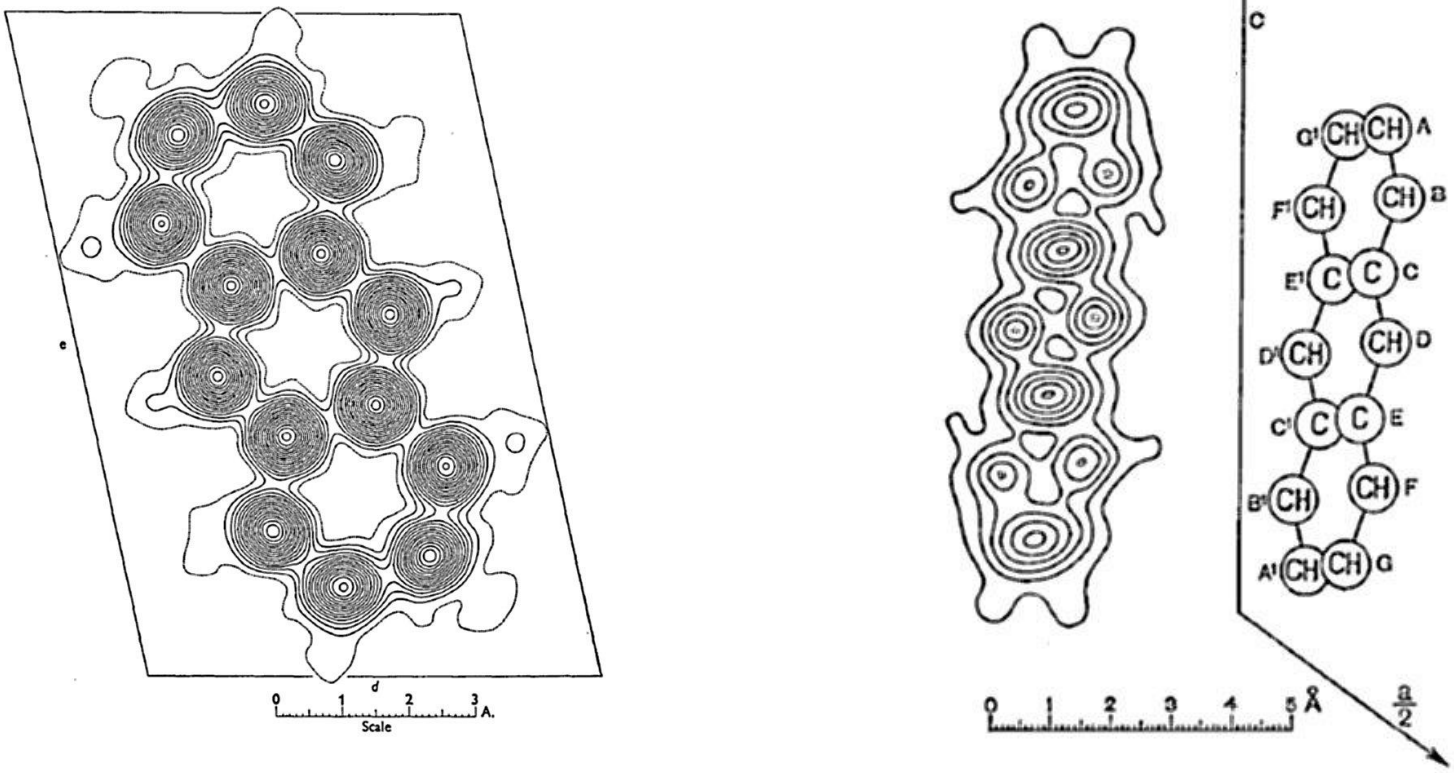
In più, nel 1925, prende forma una nuova tecnica per l'analisi dei cristalli, l'analisi di Fourier bidimensionale.

Nel periodo 1930-40 il metodo delle serie bidimensionali di Fourier giunge a maturità.

E' del 1935 il famoso lavoro di Patterson 'A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals'.

Questo era il primo di una serie di scoperte sui modi in cui la "serie di Fourier" può essere manipolata ai fini dell' analisi a raggi X, una serie che sembrava inesauribile e che trovava continuamente nuove applicazioni.

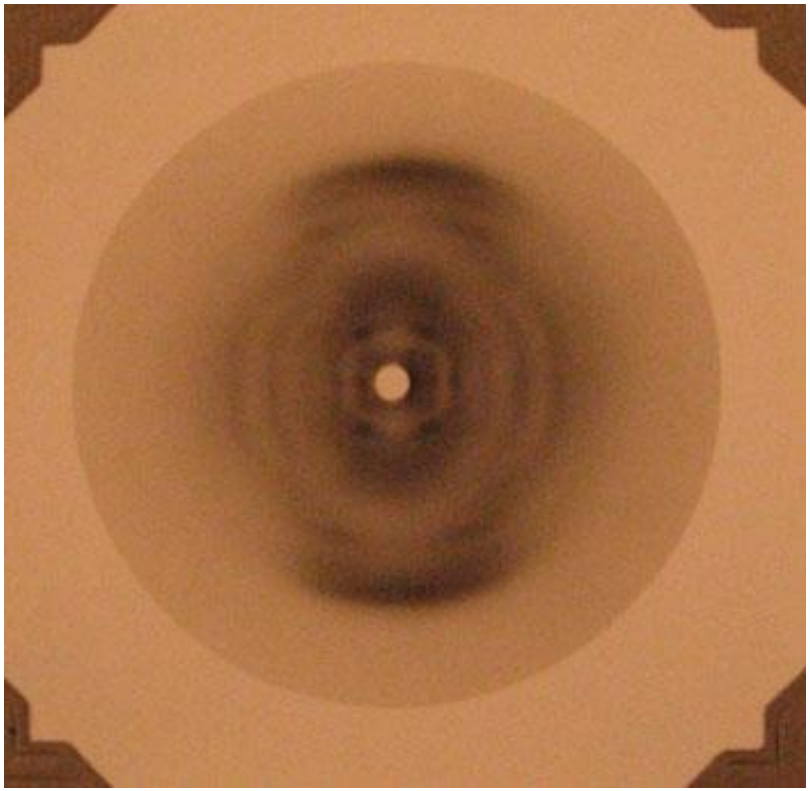
Questo metodo, applicato in particolare alla chimica organica, aggiungeva precisione geometrica a questa disciplina, confermando comunque le strutture previste dai chimici organici.



Proiezioni della densità elettronica della molecola di antracene (J. M. Robertson, 1933).

Contemporaneamente, il metodo delle polveri veniva a maturità in un campo dove era particolarmente applicabile, la struttura delle leghe.

Inoltre, alla fine degli anni ’30 iniziano anche gli studi sulle macromolecole biologiche e compaiono le prime immagini del DNA



Prima immagine DNA:
Florence Bell, Università di Leeds, Laboratorio di Bill Astbury

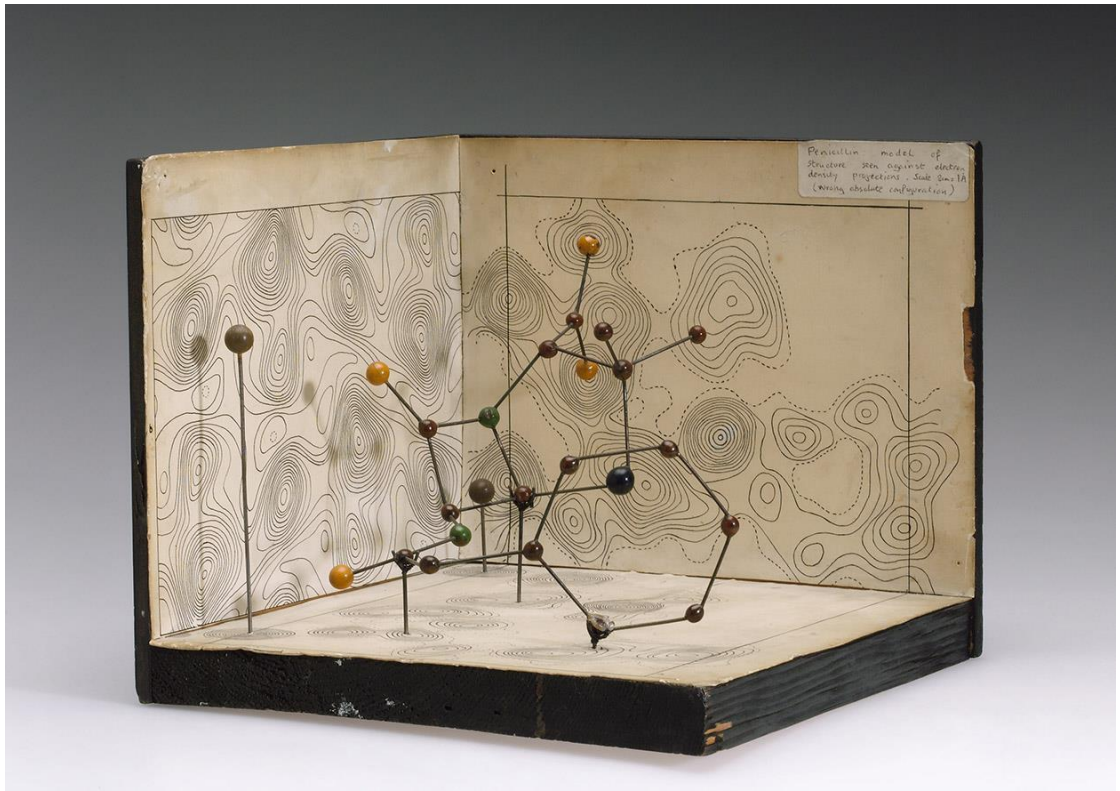
Negli anni 1940-45 tutta la ricerca è sospesa, a causa della guerra.

Si ricomincia a partire dal 1945, con grandi successi, soprattutto per quanto riguarda le strutture biologiche, giungendo nel 1954 alla scoperta della struttura a doppia elica del DNA

A testimonianza dell'alto livello raggiunto dalla Spettroscopia a raggi X , nel 1948 inizia la pubblicazione la rivista Acta Crystallographica, che fornisce ai cristallografi a raggi X una loro rivista specifica.

La maggior parte dei lavori fatti in questi anni rappresentano l'applicazione dei metodi che erano stati sviluppati o almeno prefigurati prima della guerra ai composti inorganici, alle leghe, e soprattutto ai composti organici

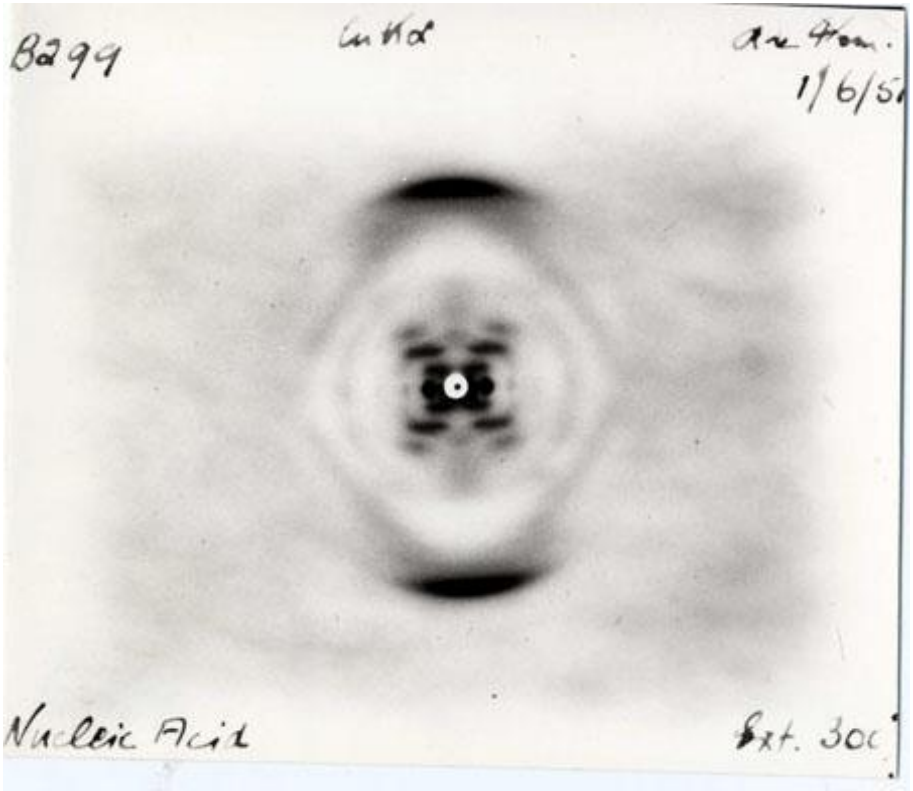
Proprio nel 1945 Dorothy Hodgkin svela la struttura molecolare della penicillina, permettendo lo sviluppo della prima famiglia di antibiotici, e più tardi determinerà la struttura della vitamina B12, dell'insulina, della ferritina e del virus del mosaico del tabacco, gettando le basi della moderna scienza farmaceutica, e meritando il Premio Nobel per la Chimica nel 1964.



Struttura della penicillina

Altro risultato importante riguarda la struttura del DNA
Dopo la prima immagine di Florence Bell, altre immagini del DNA vengono acquisite, soprattutto al laboratorio di Leeds (Elwyn Beighton)

.



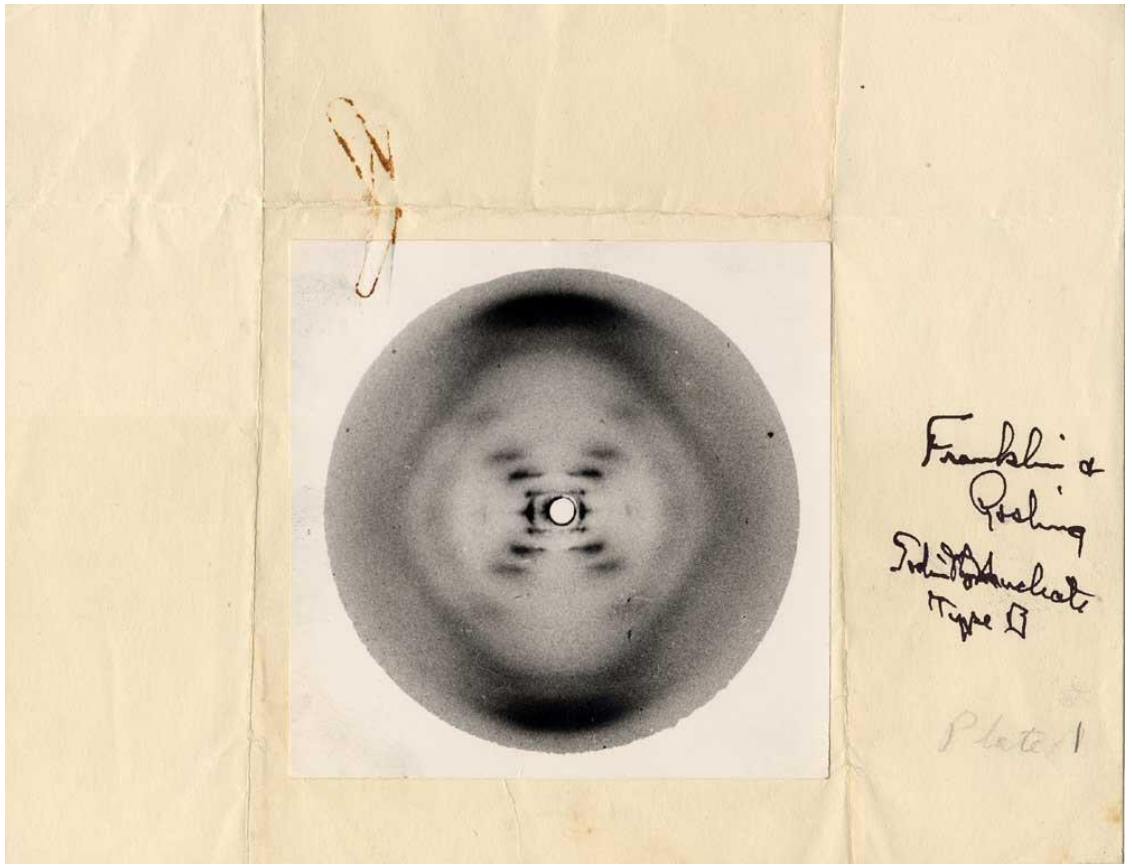
Ma il salto verso la comprensione della struttura del DNA è reso possibile da una scoperta teorica, fatta da Linus Pauling e Robert Corey nel 1951, quella della struttura alfa-elica delle proteine.

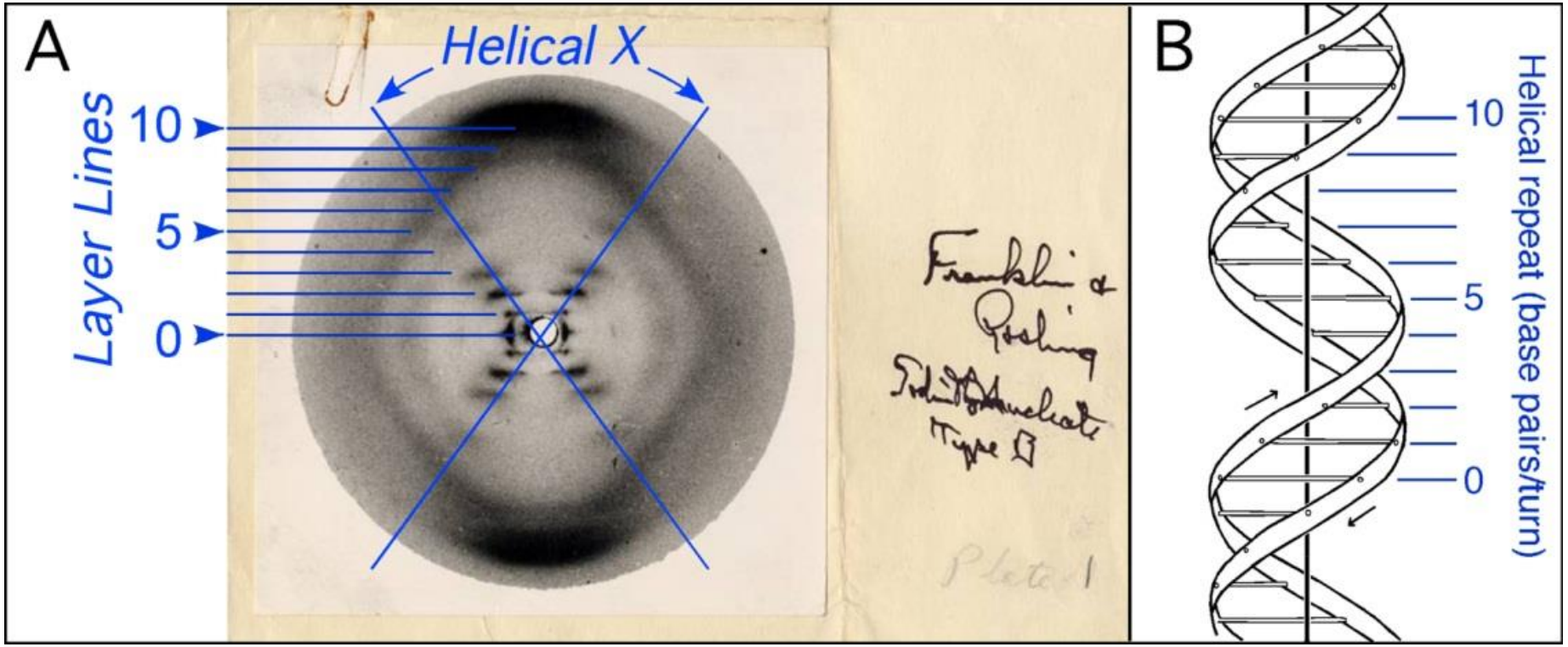
Lo stesso Pauling aveva cercato di interpretare la struttura del DNA alla luce di questa nuova idea (1953), ma il modello che proponeva, a tripla elica, era sbagliato.

Il modello giusto, quello a doppia elica, veniva suggerito da lì a poco (1953) da J. James Dewey Watson, Francis Crick con il supporto, sul versante della Biofisica, di Maurice Wilkins.

Questo modello trovava conferma, e probabilmente aveva trovato ispirazione, in una immagine di diffrazione a raggi X del DNA ottenuta da Rosalind Franklin al King's College di Londra, quando Maurice Wilkins era direttore.

Per questa scoperta, F. Crick, J. Watson e M. Wilkins ricevettero il premio Nobel per la Medicina nel 1962. Rosalind Franklin purtroppo morì prematuramente nel 1958 e non potè essere premiata. Il suo nome però è rimasto nella storia, legato a questa fotografia, diventata l'immagine simbolo della Spettroscopia a Raggi X e del suo trionfo!!!





Confronto con il Modello di Watson e Crick (*Nature, 1953*)

Comunque l'immagine non basta…. Ci vuole l'idea!!!

Rock salt crystal the Na and Cl atoms occupy alternate positions at the corners of elementary cubes in the cubic lattice characteristic of the crystal, the arrangement beeing symilar figure, whic represents the plane of atoms.
Thaking the atomic weight of clorine as 35.46 ad sodium as 23.00, the molecularbweight of NCl is 58.46. Therefore 58.46 gr of the NaCl contain 2No atoms. With No= 6.064 10 23 .
The number of atoms n in 1 cm-cube is
n= ((2 X 6.064 10 23)/ 58.46))x r (1)
with r= density of NaCl= 2.163.

If d= distance betwee the center of one atom and the next along the edge of the cube, 1/d is the number of atoms in a row of atoms 1cm long, and the number of atoms in the cm-cube is n=1/d3 (2)

Equating (1) and (2): d= 2.814 10 -8 cm

DIFFRAZIONE alla Laue: Orban

Nobel prizes in
X-ray Crystallography

- 2012 Chemistry R. J. Lefkowitz and B. K. Kobilka G- protein-coupled receptors
- 2011 Chemistry D. Shechtman Discovery of quasicrystals
- 2009 Chemistry V. Ramakrishnan, T. A. Steitz and A. E. Yonath Ribosome
- 2006 Chemistry R. D. Kornberg Molecular basis of eukaryotic transcription
- 2003 Chemistry R. MacKinnon Potassium channels
- 1994 Physics C. Shull and N. Brockhouse Neutron diffraction
- 1988 Chemistry J. Deisenhofer, R. Huber and H. Michel Photosynthetic reaction centre
- 1985 Chemistry H. Hauptman and J. Karle Direct methods for crystal structures
- 1982 Chemistry A. Klug Nucleosome structure
-

1976 Chemistry W. N. Lipscomb Structure of boranes

- 1971 Physics D. Gabor Holography I. K. Robinson, UCL Science Society 2012

1964 Chemistry D. Hodgkin Vitamin B12

- 1962 Physiology/Medicine F. Crick, J. Watson and M. Wilkins Structure of DNA
- 1962 Chemistry J. C. Kendrew and M. Perutz Structures of globular proteins
- 1954 Chemistry L. C. Pauling Nature of the chemical bond
- 1946 Chemistry J. B. Sumner Enzymes can be crystallised
- 1937 Physics C. J. Davisson and G. Thompson Diffraction of electrons
- 1936 Chemistry P. J. W. Debye Diffraction of X-rays and electrons in gases
- 1915 Physics W. H. Bragg and W. L. Bragg Determination of crystal structure
- 1914 Physics M. von Laue Diffraction of X-rays by crystals
- 1901 Physics W. C. Röntgen Discovery of X-rays

While the process leading to the discovery of X-rays diffraction, as we have seen, was a lengthy one, its implications were soon grasped by the contemporary physicists.

As A.E.H. Tutton wrote on November 14, 1912 on Nature:

"*Crystallography has thus become an exact science leading us to a practical knowledge of the hitherto mysterious world where Dalton's atoms and molecules reign supreme*".

Thank you.