

1913: LA RIFLESSIONE ALLA BRAGG

di Emanuele Ortoleva *

Cento anni fa, ad opera dei Bragg, padre e figlio, nasceva la cristallografia diffrattometrica, cioè lo studio della struttura di sostanze cristallizzate, per mezzo della diffrazione dei raggi X. I Bragg avevano assunto come ipotesi l'esistenza delle strutture cristalline avanzata da Auguste Bravais già nel 1850 e utilizzato i risultati di Max von Laue che aveva dimostrato, tramite un esperimento di diffrazione su polvere di cristallo, che i raggi X avevano una natura ondulatoria.

L'articolo ricostruisce questa vicenda scientifica, e illustra l'ampiezza delle sue conseguenze: non solo l'applicazione alle strutture chimiche, ma anche a quella delle macromolecole biologiche (il DNA e l'emoglobina).

* Professore associato di Chimica-Fisica presso l'Università degli studi di Milano

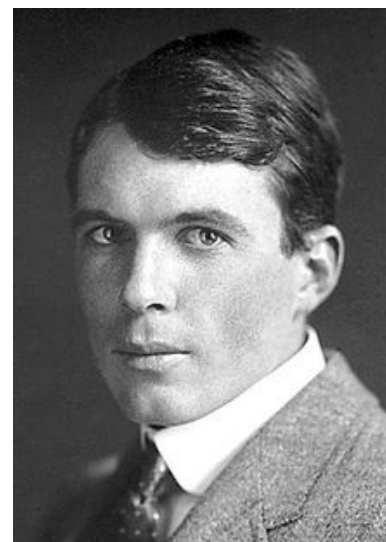
Nella storia del premio Nobel ci sono stati diversi casi in cui il figlio di un premiato sia stato a sua volta insignito del premio. L'elenco parte, ovviamente, da Marie Curie (1903 e 1911) e sua figlia Irène (1935), ma comprende Niels Bohr (1922) e suo figlio Aage (1975), Joseph John Thomson (1906) e suo figlio George (1937), Karl Manne Siegbahn (1924) e il figlio Kai Manne (1981). C'è una sola coppia padre e figlio che ha condiviso lo stesso premio Nobel e sono William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence. «Per i loro servizi nell'analisi della struttura cristallina per mezzo dei raggi X», dice la motivazione del premio assegnato nel 1915 ai due australiani che lavoravano alla *Victoria University* a Manchester e nel 1912 avevano pubblicato il primo lavoro sull'argomento.

I raggi X

All'inizio del Novecento quello della natura dei raggi X era un problema aperto, da quando Wilhelm Conrad Roentgen nel 1895 aveva mostrato l'esistenza di raggi invisibili in grado di impressionare l'emulsione fotografica e di attraversare corpi opachi alla luce: il problema era stabilire se essi fossero una radiazione elettromagnetica, quindi un nuovo tipo di luce, o l'emissione di particelle come aveva mostrato Joseph John Thomson (1856 - 1940) per i raggi catodici, scoprendo l'elettrone; d'altra parte anche gli studi di Henri Becquerel (1852 - 1908) e dei coniugi Curie, Pierre (1859 - 1906) e Marie (1867 - 1934), portavano alla scoperta di strane radiazioni: Becquerel aveva dimostrato che raggi X e radioattività erano di natura diversa.

Roentgen stesso aveva rilevato che i raggi X non erano deviati da campi elettrici o magnetici e quindi propendeva per una radiazione elettromagnetica anche se la dimostrazione non era definitiva, perché escludeva semplicemente la presenza di particelle cariche come nei raggi catodici.

Monaco di Baviera, negli anni precedenti alla prima guerra mondiale, era una fucina di idee, e non solo in campo scientifico ma anche artistico: basta citare il gruppo *Blau Reiter* in pittura e il brano di Thomas Stearns Eliot in *The Waste Land* (*La terra desolata*): «E proseguimmo alla luce del sole, nel Hofgarten, e bevemmo caffè, e parlammo un'ora intera».



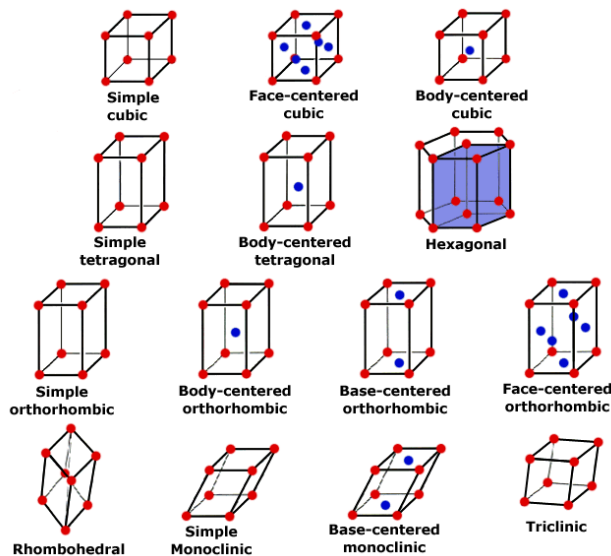
William Lawrence Bragg nel 1915

Il laboratorio, o meglio la scuola, di Arnold Sommerfeld (1868 – 1951) era in uno di questi posti e la natura dei raggi X era uno degli argomenti di discussione, anche al caffè. Nel 1905 era stato notato da Charles Glover Barkla (1877 – 1944) che i raggi X erano polarizzati trasversalmente come le onde elettromagnetiche. La prova definitiva della natura ondulatoria sarebbe stata la rilevazione di fenomeni di diffrazione, ma per avere tali fenomeni occorre una «trama» (reticolo di diffrazione) le cui maglie siano dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della luce da diffrangere e non è possibile fabbricare un reticolo di tali dimensioni per i raggi X come si fa per la luce visibile.



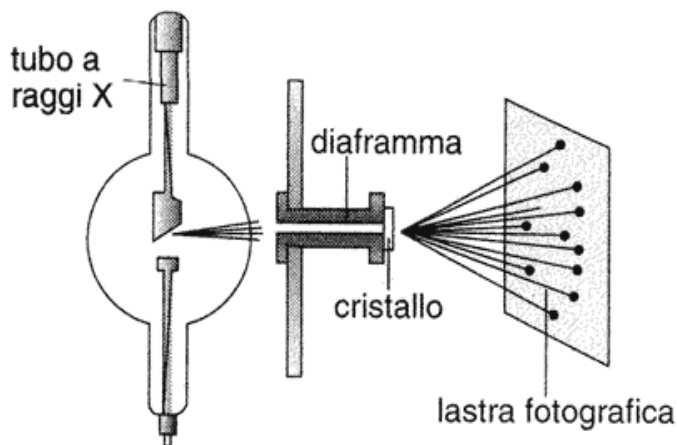
Esempi di fenomeni di diffrazione della luce visibile

Attorno al 1850 il cristallografo francese Auguste Bravais (1811 – 1863) aveva introdotto il concetto di reticolo cristallino applicando l'ancora rudimentale teoria atomica alla spiegazione della struttura dei solidi cristallini. Assumendo un cristallo come un impaccamento regolare di atomi sferici Bravais era arrivato a individuare le 14 strutture tridimensionali possibili, che sono ancora oggi chiamate «reticoli di Bravais», in cui un raggruppamento di atomi, detta «cella elementare», si ripete per traslazione nelle tre direzioni.

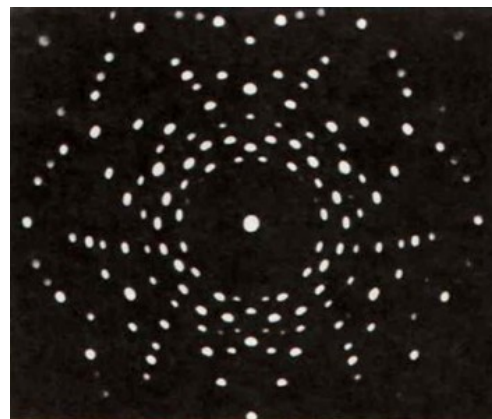


Celle dei reticoli di Bravais: accostando un gran numero di celle si costruisce il cristallo

Un cristallo, con le sue piccolissime distanze interatomiche, era proprio quello di cui Max von Laue (1879 – 1960), anch'esso della scuola di Sommerfeld, aveva bisogno per verificare se i raggi X dessero diffrazione. Gli eleganti festoni di macchie luminose registrate dalle lastre fotografiche erano una inequivocabile dimostrazione di diffrazione.



Schema dell'esperimento di von Laue



Lastra fotografica dell'esperimento di von Laue: le macchie bianche indicano i punti colpiti da raggi X

I Bragg

Nel 1912 William Henry Bragg era professore di fisica a Leeds e suo figlio William Lawrence lavorava a Cambridge con Thomson, il fisico che aveva scoperto l'elettrone. Bragg padre era più propenso verso una natura corpuscolare dei raggi X e stava analizzando i punti deboli dell'esperimento di von Laue; dopo una vacanza in cui discusse la cosa con suo padre, Lawrence prese a riesaminare l'esperimento di diffrazione; rianalizzando le immagini prodotte da von Laue giunse alla conclusione che gli schemi di diffrazione potevano essere interpretati come riflessioni di onde elettromagnetiche di lunghezza d'onda cortissima da parte di piani formati dagli atomi nel cristallo.

Per la simmetria traslazionale del cristallo sancita dall'ipotesi di Bravais, le distanze tra i piani sono tutte uguali, e di valore comparabile alla lunghezza d'onda della radiazione. Secondo la legge di Snell della riflessione l'angolo incidente e quello riflesso sono uguali e determinano la direzione del fascio luminoso e quindi la macchia luminosa nell'immagine di von Laue; siccome in un cristallo si possono individuare più famiglie di piani, a ciascuna è associata una macchia diversa.

Nell'autunno del 1912 uscirono due lavori di Bragg figlio e uno del padre su i raggi X e la loro diffrazione, e un altro che riprende i precedenti seguì nella primavera del 1913, con padre e figlio per autori. L'anno 1913 può essere considerato come la data della cosiddetta «legge di Bragg»:

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

(si veda l'immagine precedente) dove λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati e d è la distanza tra i piani del reticolo cristallino: è evidente come l'esperimento può essere usato per misurare uno dei due parametri conoscendo l'altro e quindi conoscendo la λ della sorgente X si possono studiare i cristalli.

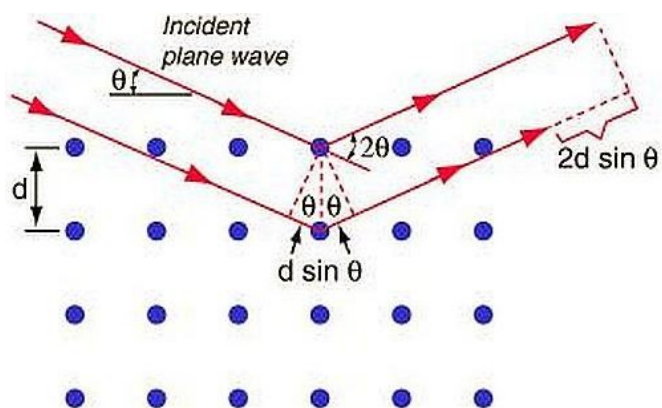
L'interesse di Lawrence si focalizzò subito sullo studio della struttura dei cristalli, mentre il padre mise a punto la strumentazione. Lawrence risolse la struttura del cloruro di sodio, mentre la risoluzione della struttura del diamante è dovuta al padre. Seguirono altri minerali e nel 1914 fu pubblicata la struttura del rame metallico.

È notevole il breve lasso di tempo tra la prima pubblicazione e l'assegnazione del Nobel. Anche von Laue sarà premiato nel 1914: sembra esserci stata una maggiore prontezza nella premiazione di una scoperta all'inizio del Novecento rispetto ai giorni nostri (a pag. 5, premi nobel legati ai raggi X e alla cristallografia diffrattometrica).

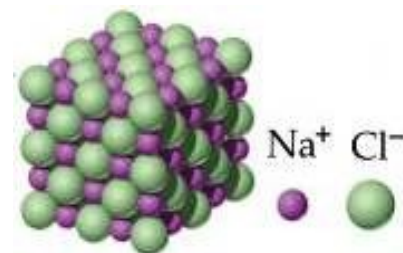
La cristallografia diffrattometrica

La legge di Bragg divenne immediatamente fondamentale per studiare la struttura microscopica delle sostanze allo stato solido (cristallino), ma ebbe anche il merito di verificare l'ipotesi di Bravais sulla struttura dei cristalli ed, essendo questa ipotesi essenzialmente atomica, era anche una dimostrazione dell'effettiva realtà degli atomi: si poteva quasi dire che gli atomi venivano fotografati. Bragg affermò che: «i cristalli sono formati da sfere inelastiche in contatto tra loro» e che «è possibile assegnare a ogni sfera che rappresenta un atomo un diametro costante». Questi concetti portarono Linus Pauling (1901 – 1994) alla compilazione della nota tabella dei raggi ionici.

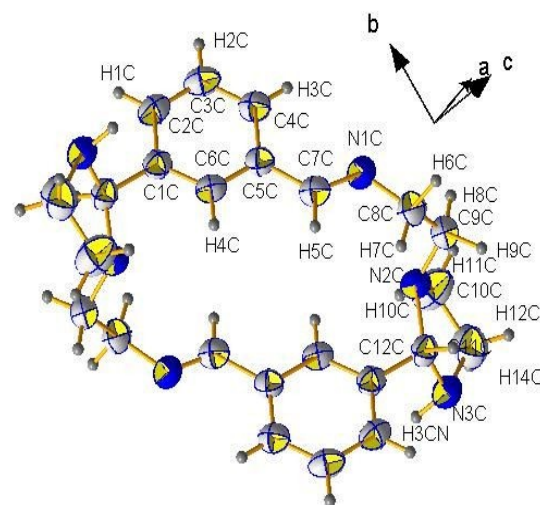
Era nata una tecnica chiamata cristallografia diffrattometrica che si rivelò essenziale per lo studio chimico fisico della struttura della materia; le misure sulla posizione dei «riflessi» (le singole macchie delle figure di diffrazione sono detti riflessi richiamando la legge di Bragg anche se il fenomeno è una diffrazione e non una riflessione) permettono di determinare la posizione reciproca degli atomi nel cristallo e quindi ricostruire la struttura geometrica tridimensionale delle molecole: per la prima volta si poteva determinare la distanza tra due atomi e quindi definire il concetto di distanza di legame.



Rappresentazione grafica della legge di Bragg: d è la distanza tra i piani cristallografici, θ è l'angolo di riflessione



Schema di impaccamento degli atomi nel cloruro di sodio



Struttura geometrica di una molecola determinata per diffrazione dei raggi X

Questa tecnica ha portato a un grandissimo contributo allo studio dei materiali e alla chimica prima, e in seguito alla biologia molecolare; in anni recenti ben tre premi Nobel di natura prettamente biologica sono stati attribuiti a studi con alla base un contributo cristallografico, anche se fondamentale è stata la struttura dell'emoglobina nel 1959 dovuta a Max Perutz (1914 – 2002) e se la delucidazione della struttura del DNA (1953) si fonda sull'importante contributo cristallografico di Rosalind Elsie Franklin (1920 – 1958), poco ricordata perché deceduta prima dell'attribuzione del Nobel.

La stessa tecnica diffrattometrica può essere applicata utilizzando radiazioni diverse da raggi X. È noto dalla meccanica quantistica che le particelle microscopiche hanno anche un comportamento ondulatorio identico a quello della radiazione elettromagnetica; il principio è stato applicato utilizzando i neutroni e gli elettroni in misure di diffrazione e si sono ottenuti risultati complementari a quelli dei raggi X.

È recentissima la scoperta dei «quasicristalli», cioè l'esistenza di strutture solide ordinate che non possono essere descritte come reticoli di Bravais, e così si chiude un cerchio: i reticoli di Bravais hanno permesso di spiegare la diffrazione dei raggi X da parte dei solidi e questo stesso fenomeno ha falsificato l'assunzione che tutti i solidi fossero descrivibili dai reticoli di Bravais.

Per quanto riguarda l'Italia vale la pena ricordare che la prima analisi strutturale mediante diffrazione di raggi X fu compiuta attorno al 1923 al Politecnico di Milano da Giorgio Renato Levi, Adolfo Ferrari, Giorgio Peyronel e Giulio Natta e quando quest'ultimo si rivolse allo studio dei polimeri utilizzò la cristallografia per la caratterizzazione strutturale dei polimeri prodotti con il metodo che porta il suo nome; guarda caso anche questo Nobel ha un fondamento cristallografico.

Recentissima invece è l'assegnazione a Carlo Gatti del C.N.R. del premio Aminoff - 2013, dedicato specificamente alla cristallografia dall'Accademia Reale delle Scienze Svedese; è la prima volta che tale prestigioso premio va a un italiano.

Infine l'Unione Internazionale di Cristallografia, su impulso dell'Associazione Cristallografica Marocchina, ha chiesto e ottenuto dalle Nazioni Unite di dichiarare il 2014, centenario della pubblicazione della struttura del rame metallico, Anno Internazionale della Cristallografia.

Emanuele Ortoleva

(Professore associato di Chimica-Fisica presso l'Università degli studi di Milano)

Premi Nobel legati ai raggi X o alla cristallografia diffrattometrica

1901	Fisica	W.C. Roentgen (è il primo Nobel in fisica)	Scoperta raggi X
1914	Fisica	M. von Laue	Scoperta diffrazione raggi X
1915	Fisica	W.H. Bragg, W.L. Bragg	Analisi della struttura dei cristalli mediante raggi X
1917	Fisica	C.G. Barkla	Radiazione X caratteristica degli elementi
1924	Fisica	K.M. Siegbahn	Spettroscopia X
1936	Chimica	P. Debye	Momenti di dipolo e diffrazione dei raggi X e degli elettroni nei gas
1937	Fisica	C.J. Davisson, G.P. Thomson	Diffrazione degli elettroni da parte dei cristalli
1962	Chimica	M.F. Perutz, J.C. Kendrew	Struttura delle proteine globulari
1962	Medicina	F. Crick, J. Watson, M. Wilkins	Struttura molecolare degli acidi nucleici
1963	Chimica	K. Ziegler, G. Natta	Chimica e tecnologia dei polimeri
1964	Chimica	D. Hodgkin	Struttura di molte sostanze biologiche inclusa la vitamina B12
1972	Chimica	C.B. Anfinsen	Folding delle catene proteiche
1976	Chimica	W.N. Lipscomb	Struttura dei borani
1985	Chimica	H.A. Hauptman, J. Karle	Metodi diretti per la determinazione delle strutture cristalline
1988	Chimica	J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel	Struttura tridimensionale di un centro di reazione fotosintetica
1996	Chimica	R.Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley	Scoperta del fullerene
1997	Chimica	P.D. Boyer, J.E. Walker, J.C. Skou	Meccanismo enzimatico della sintesi dell'ATP
2003	Chimica	R. Mackinnon	Canali del potassio
2006	Chimica	R.D. Kornberg	Basi molecolari della trascrizione eucariotica
2009	Chimica	V. Ramakrishnan, T.A. Steitz, A.E. Yonath	Struttura e funzionamento del ribosoma
2011	Chimica	D. Shechtman	Scoperta dei quasicristalli
2012	Chimica	R.J. Lefkowitz, B.K. Kobilka	Recettori accoppiati alla G-proteina