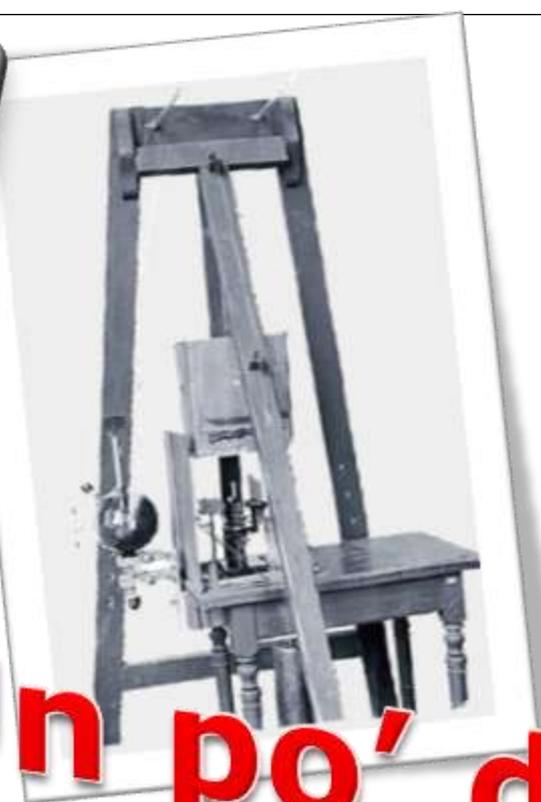




Un secolo di onde e cristalli

1912-2012

*La scoperta di Max von Laue:
la diffrazione dei raggi X nei cristalli*



Un po' di storia ...





Prologo

Era la sera del 4 maggio 1912 quando tre uomini imbucarono un plico nella cassetta postale dell'Accademia Bavarese delle Scienze di Monaco in Germania...



... il plico conteneva qualcosa di esplosivo per la scienza:

la prova sperimentale che **i raggi X producono effetti di diffrazione**, e la conferma che

i cristalli possiedono una struttura atomica ordinata





Prologo

I tre uomini si chiamavano:

Max von Laue

ideatore dell'esperimento

Walther Friedrich

assistente di laboratorio

Paul Knipping

dottorando



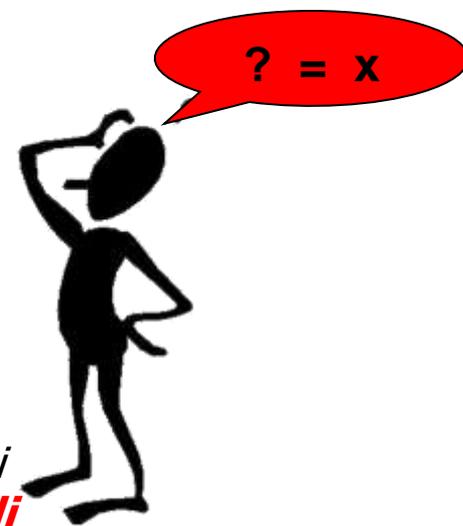
Max von Laue (1879-1960)

Antefatto: 17 anni prima

Durante un suo esperimento con i raggi catodici, nell'inverno del 1895 **il fisico tedesco Wilhelm Conrad Röntgen** si accorse che **uno schermo ricoperto con platinocianuro di bario $[BaPt(CN)_4]$ emetteva luce** pur trovandosi dalla parte opposta della stanza.



W.C. Röntgen (1845-1923)



Il fenomeno era dovuto all'emissione di raggi misteriosi. **Non conoscendone la natura, li chiamò raggi X**, dal simbolo algebrico dell'incognita x.

Antefatto: 17 anni prima

....comprese poi che ***i raggi X erano capaci di attraversare i corpi solidi e di impressionare lastre fotografiche.***

Dopo pochi giorni,
esattamente il **22**
dicembre 1895, Röntgen
eseguì la **radiografia**
della mano sinistra con
anello della moglie Anna
Berthe.

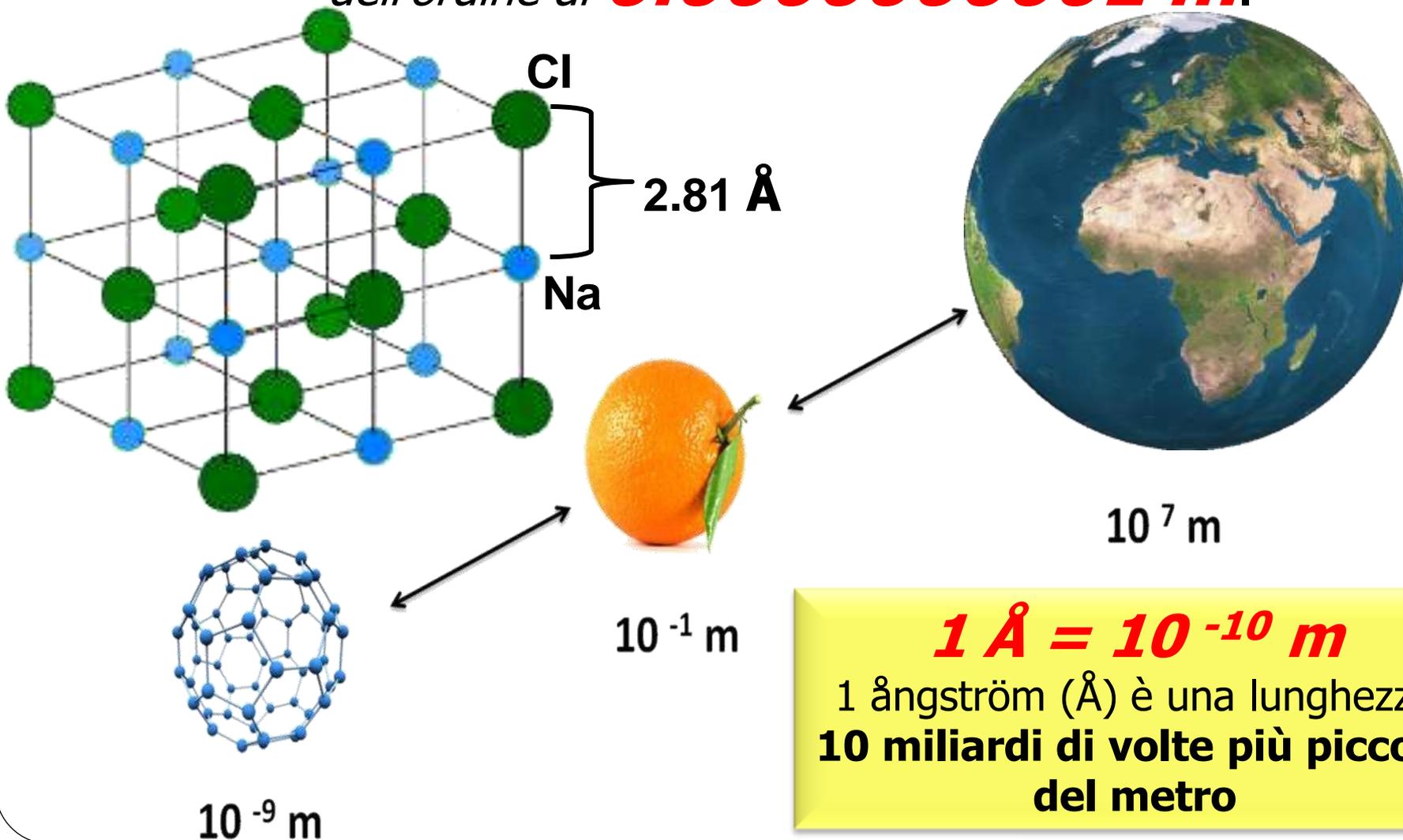


Prima radiografia della storia



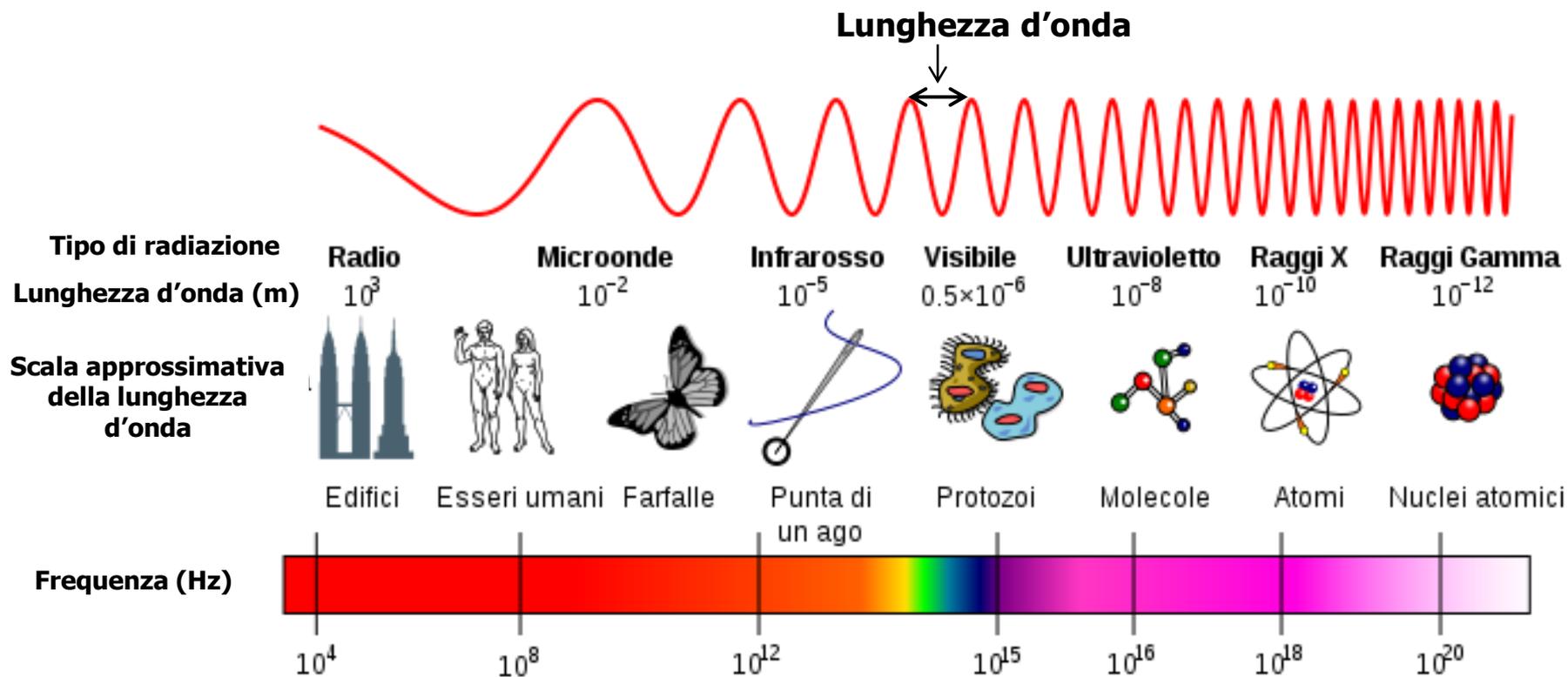
L'intuizione di Laue

Le **distanze tra atomi nei cristalli** erano state stimate dell'ordine di **0.0000000001 m** .



L'intuizione di Laue

Le stime della **lunghezza d'onda dei raggi X** davano valori dello **stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche** nei cristalli.

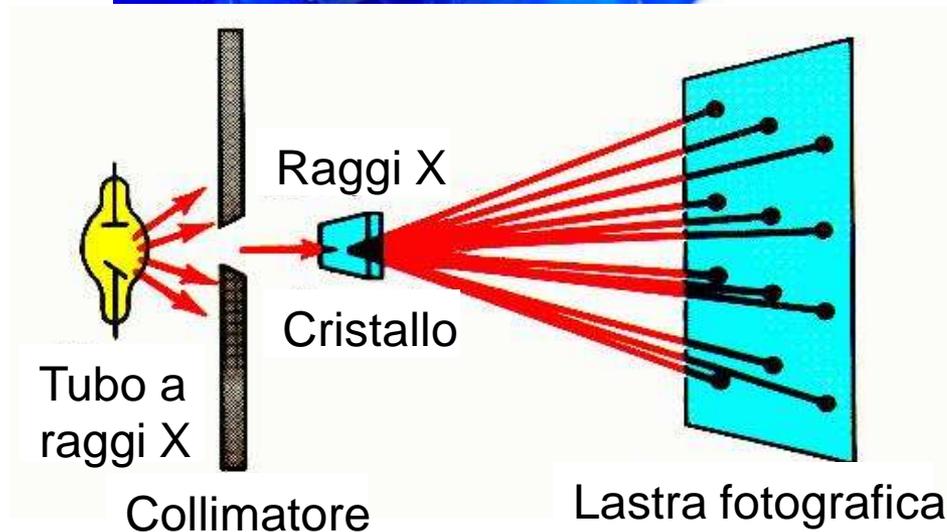


L'intuizione di Laue

Laue intuì che i **raggi X** potevano essere trasmessi attraverso un **cristallo**, producendo **fenomeni di interferenza**.



Su indicazione di Laue, Friedrich e Knipping eseguirono il 1° esperimento utilizzando del solfato di rame pentaidrato con orientazione casuale del cristallo.



Prima figura di diffrazione rX

L'intuizione di Laue

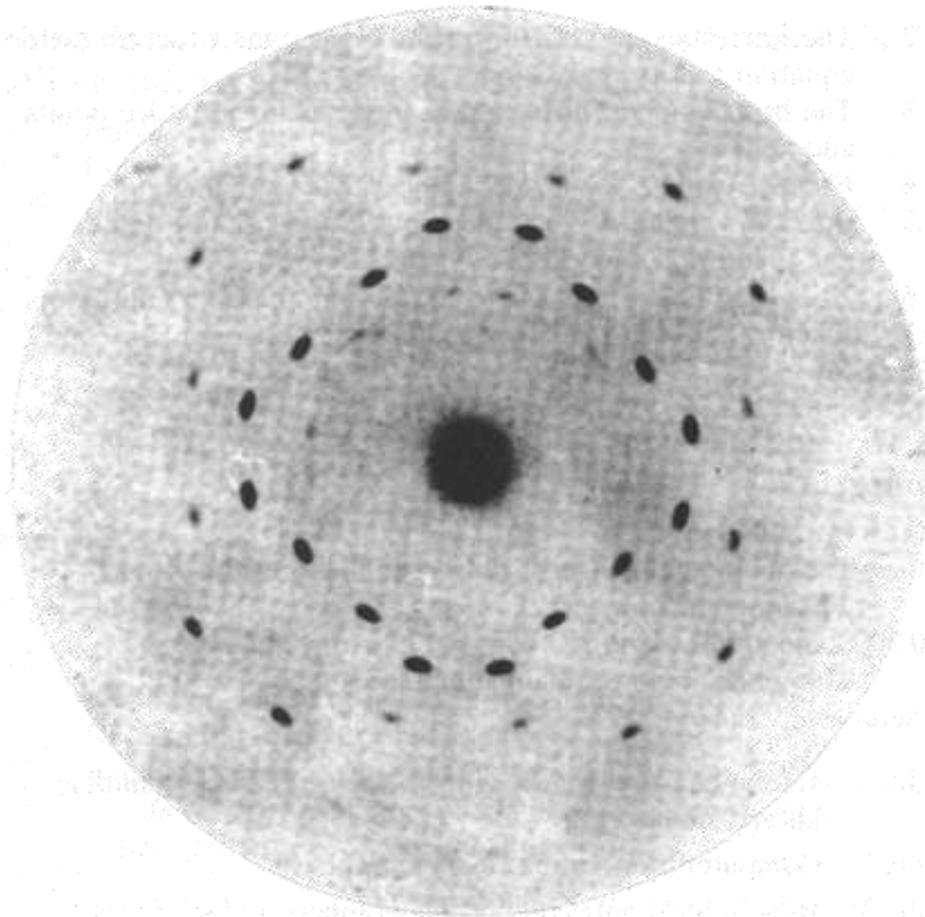


ZnS

L'esperimento fu ripetuto con un cristallo di blenda (ZnS), questa volta ben orientato rispetto alla direzione dei raggi X.

**Il risultato
fu *sorprendente* !**

L'intuizione di Laue



Le macchie nere mostrano una disposizione simmetrica.

Tale disposizione regolare può essere spiegata attraverso le proprietà dei **cristalli** ed il **fenomeno della diffrazione**.

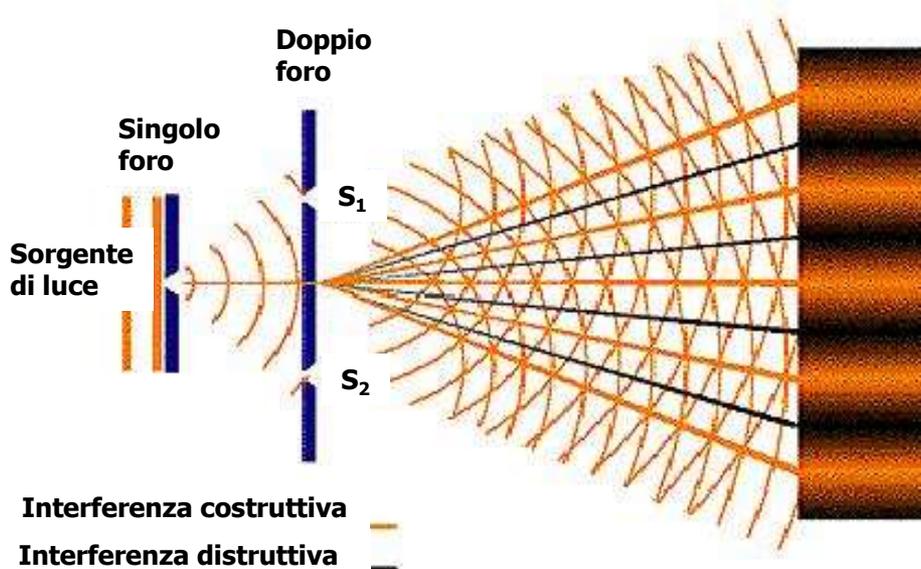


Diffrazione e cristalli ...

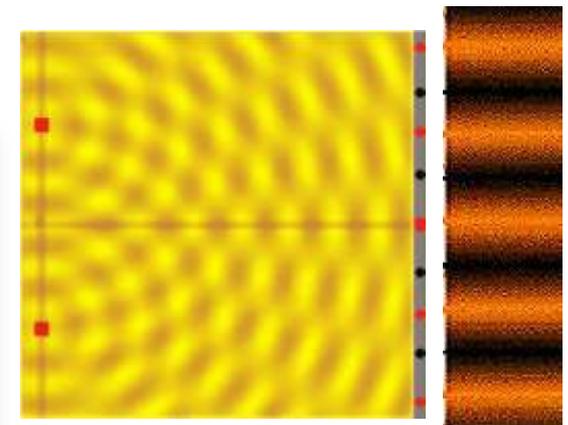


Il fenomeno della diffrazione

I raggi X, come del resto la luce visibile, sono **onde elettromagnetiche**, pertanto soggetti a fenomeni quali **interferenza e diffrazione**.



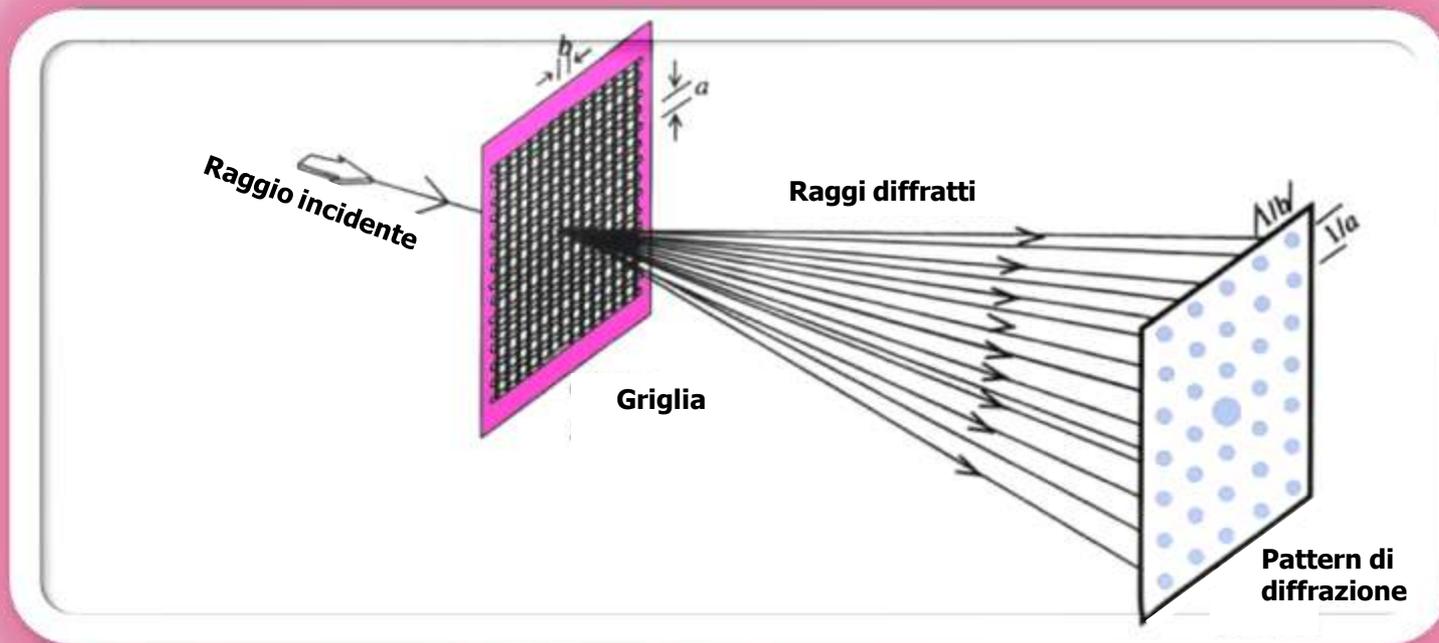
La diffrazione si verifica quando l'onda incontra un ostacolo di **dimensioni comparabili** alla sua lunghezza d'onda!



A livello fenomenologico, vi saranno direzioni lungo le quali si realizzano condizioni di **interferenza costruttiva** ed altre per le quali **l'interferenza sarà distruttiva.**

Il fenomeno della diffrazione

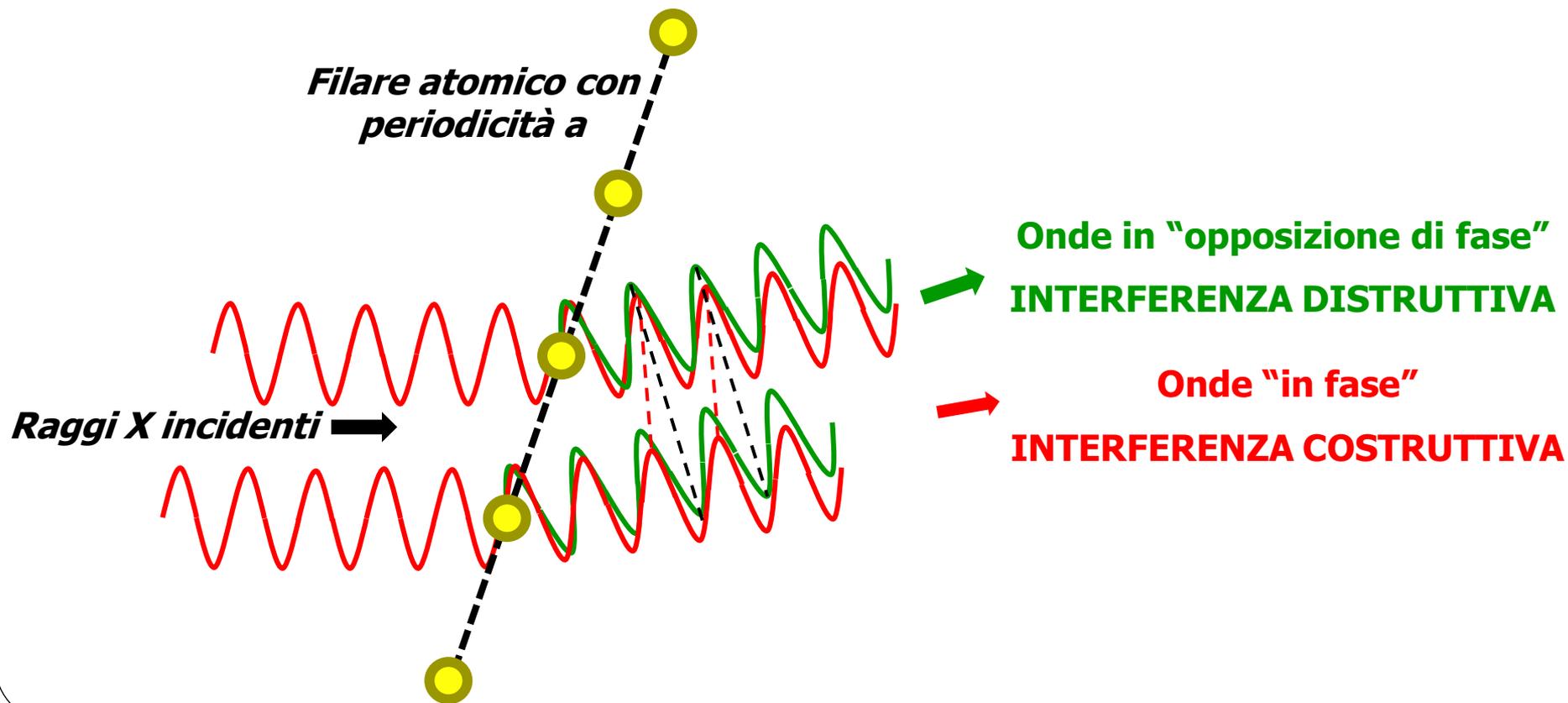
Quando "l'ostacolo" ha una **natura periodica**, ossia è costituito da **"oggetti"** **disposti ad intervalli regolari** secondo una, due o tre dimensioni....



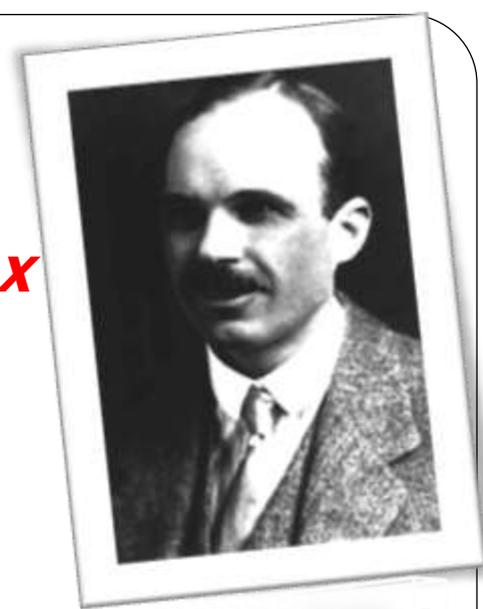
....l'insieme delle direzioni lungo le quali si propagano i raggi diffratti produrrà su un opportuno rivelatore (ad es. una lastra fotografica) **macchie regolarmente spaziate, distanziate fra loro in modo inverso (reciproco) rispetto agli intervalli fra gli "oggetti" originari.**

La diffrazione secondo Laue

L'interazione dei raggi X con gli atomi, (in realtà con i loro elettroni) disposti periodicamente nei cristalli, aventi distanze interatomiche simili alla loro lunghezza d'onda, **provoca gli effetti di diffrazione** osservati da Laue, **ossia i cristalli si comportano come un reticolo di diffrazione tridimensionale rispetto ai raggi X.**



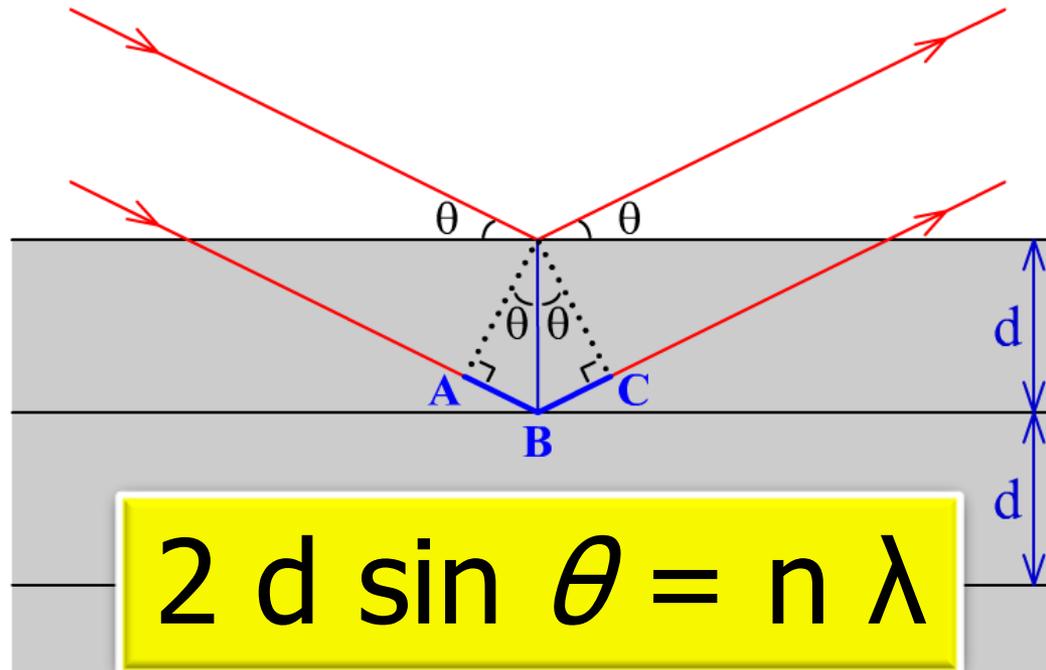
La diffrazione secondo Bragg



*William Lawrence Bragg
(1890-1971)*

Fascio di raggi X incidenti

Fascio di raggi X diffratti

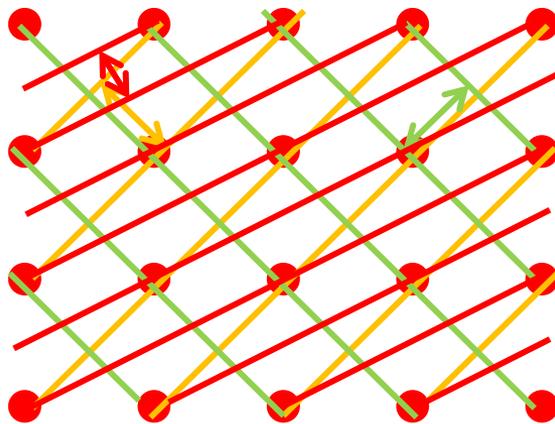
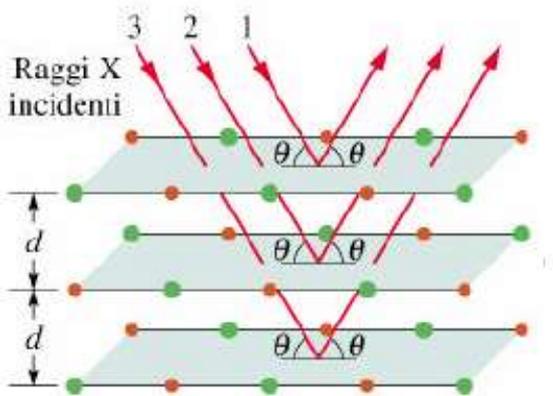


$d =$ distanza interplanare

La diffrazione dei raggi X è descritta in modo più intuitivo da **William Lawrence Bragg**, secondo una famosa legge che prende il suo nome, come se essi fossero **riflessi da "piani paralleli di atomi" entro il cristallo, spazati da distanze interplanari, d** , caratteristiche per ciascuna famiglia di piani.

La diffrazione secondo Bragg

In un cristallo vi sono innumerevoli famiglie di piani paralleli con distanze interplanari variabili in grado di dare effetti di diffrazione X secondo la legge di Bragg.

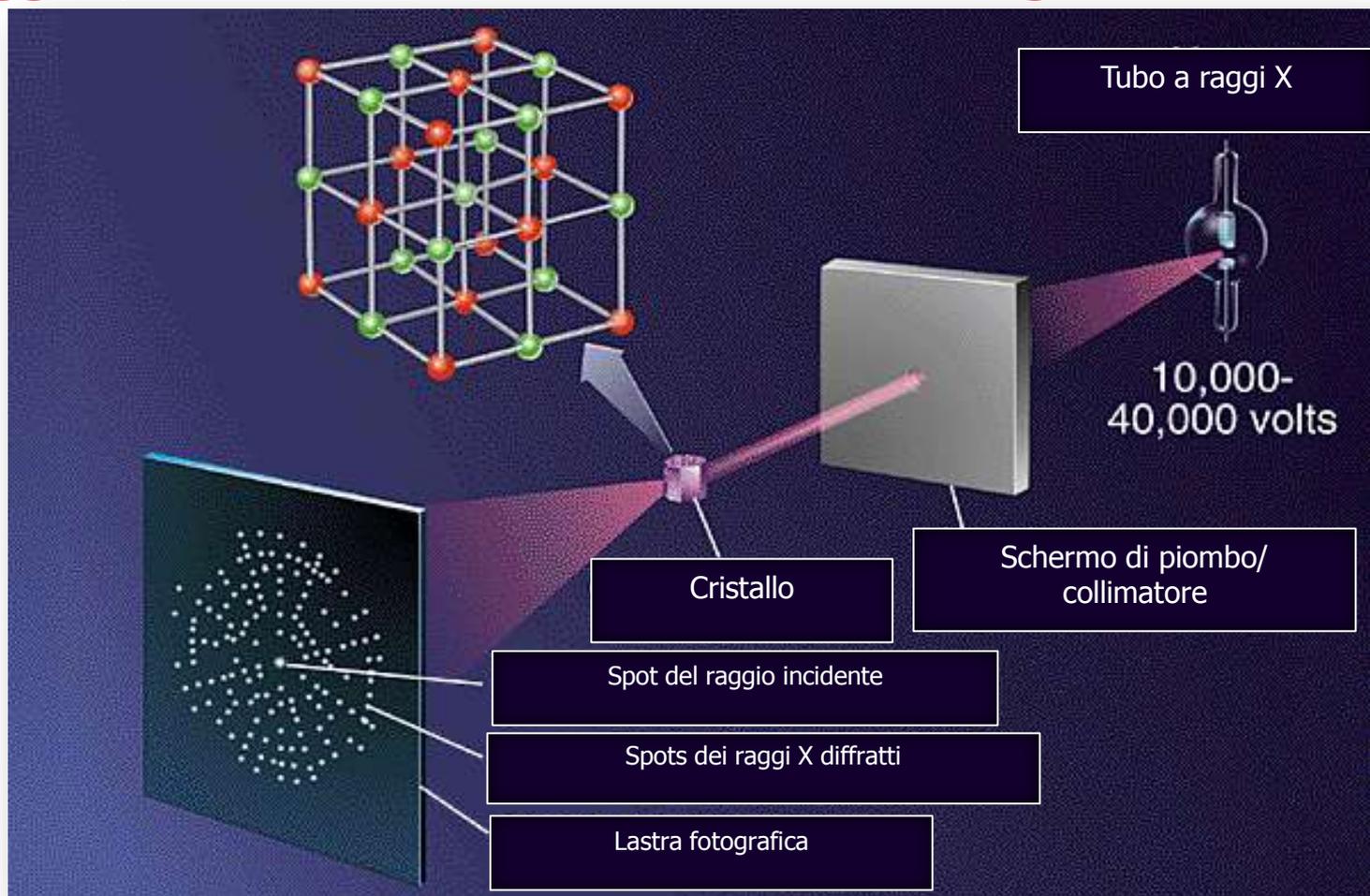


Famiglie di piani paralleli

In generale, da un piccolo cristallo singolo di dimensioni inferiori al millimetro, è possibile registrare da migliaia a decine di migliaia di effetti di diffrazione detti anche "*riflessi*".

La diffrazione dei raggi X

I contributi di **Laue e Bragg** danno il via agli studi sulle **determinazioni delle strutture interne dei cristalli attraverso la diffrazione dei raggi X**, determinando la nascita della **Cristallografia moderna**.



La Cristallografia a raggi X



Cosa sono i cristalli

Attualmente i **materiali cristallini** vengono definiti tali in base al loro **comportamento rispetto alla diffrazione di raggi X.**



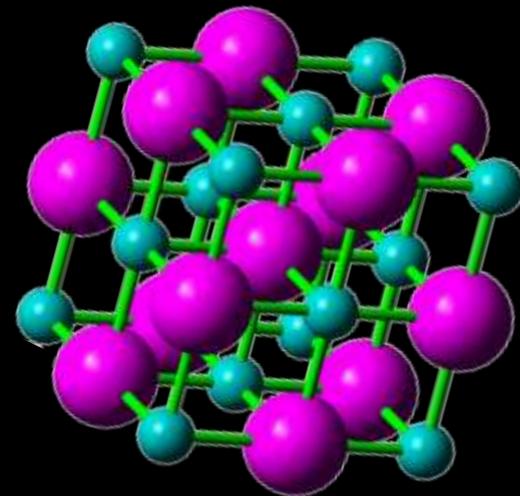
“Un materiale è un cristallo se esso ha **essenzialmente un pattern di diffrazione**. La parola “essenzialmente” indica che la maggior parte dell’intensità diffratta è relativamente concentrata in *picchi di Bragg*, a prescindere dalla intensità di scattering diffusa, sempre presente”

Cosa sono i cristalli

A livello **macroscopico** un cristallo ben formato è caratterizzato da **forme geometriche regolari**, con facce, spigoli e vertici che ne determinano la forma esterna o habitus.....

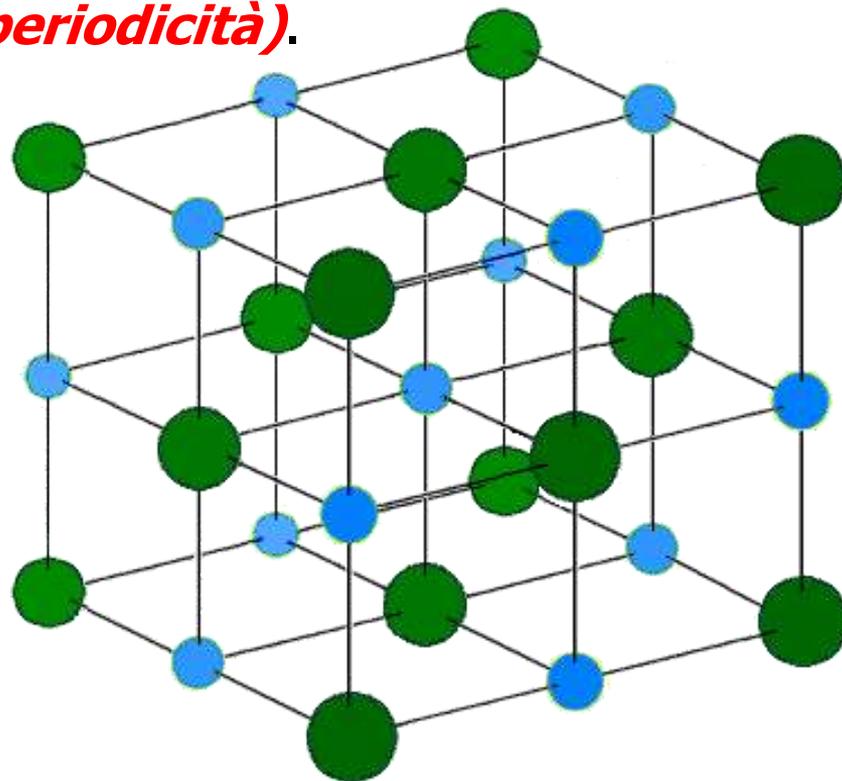
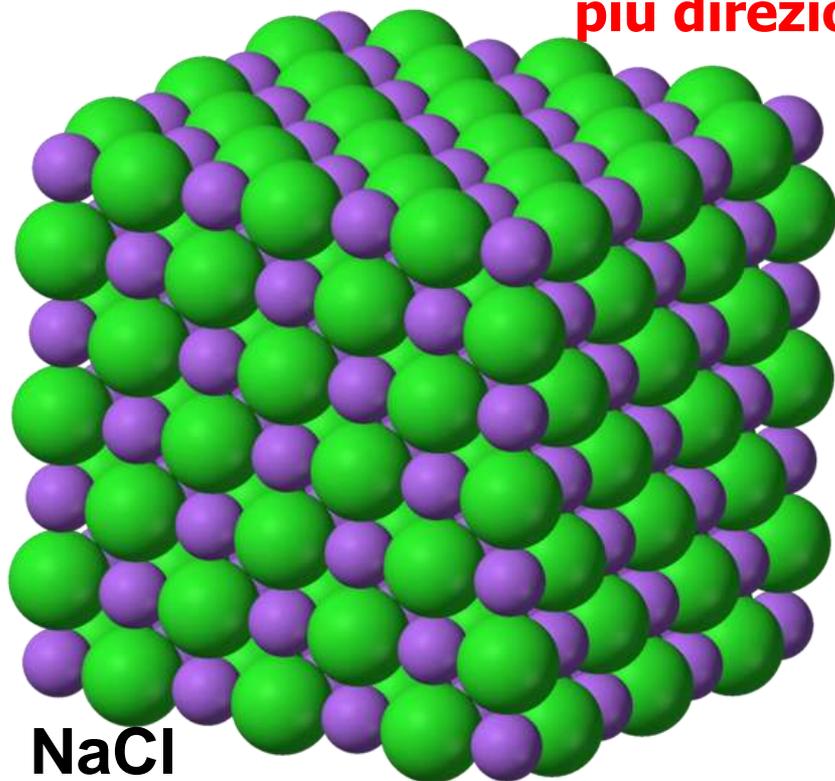


... la morfologia è strettamente collegata con la struttura interna (microscopica)



Cosa sono i cristalli

La struttura interna di un cristallo è caratterizzata da una **disposizione degli atomi nello spazio che si ripete a intervalli regolari lungo più direzioni (*periodicità*)**.

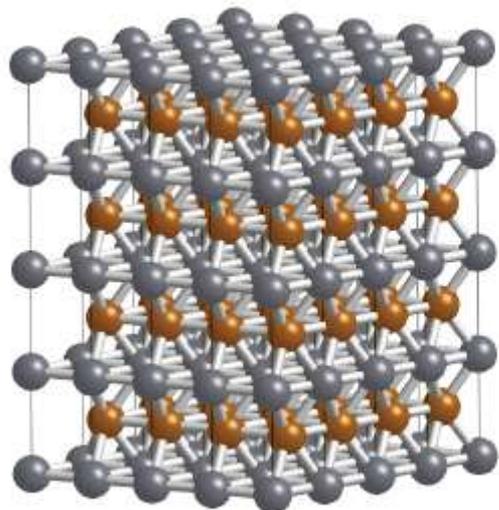


L'impalcatura tridimensionale che così si realizza viene chiamata ***reticolo cristallino***.

Cosa sono i cristalli

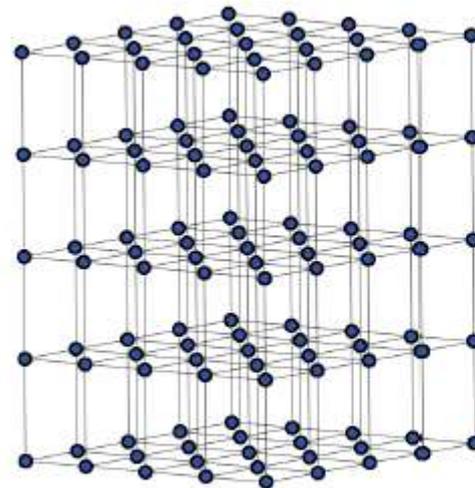


Nodo reticolare



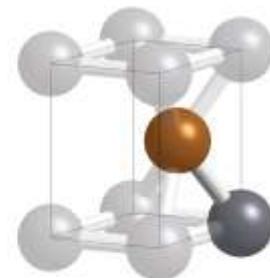
Struttura

=



Reticolo

⊗



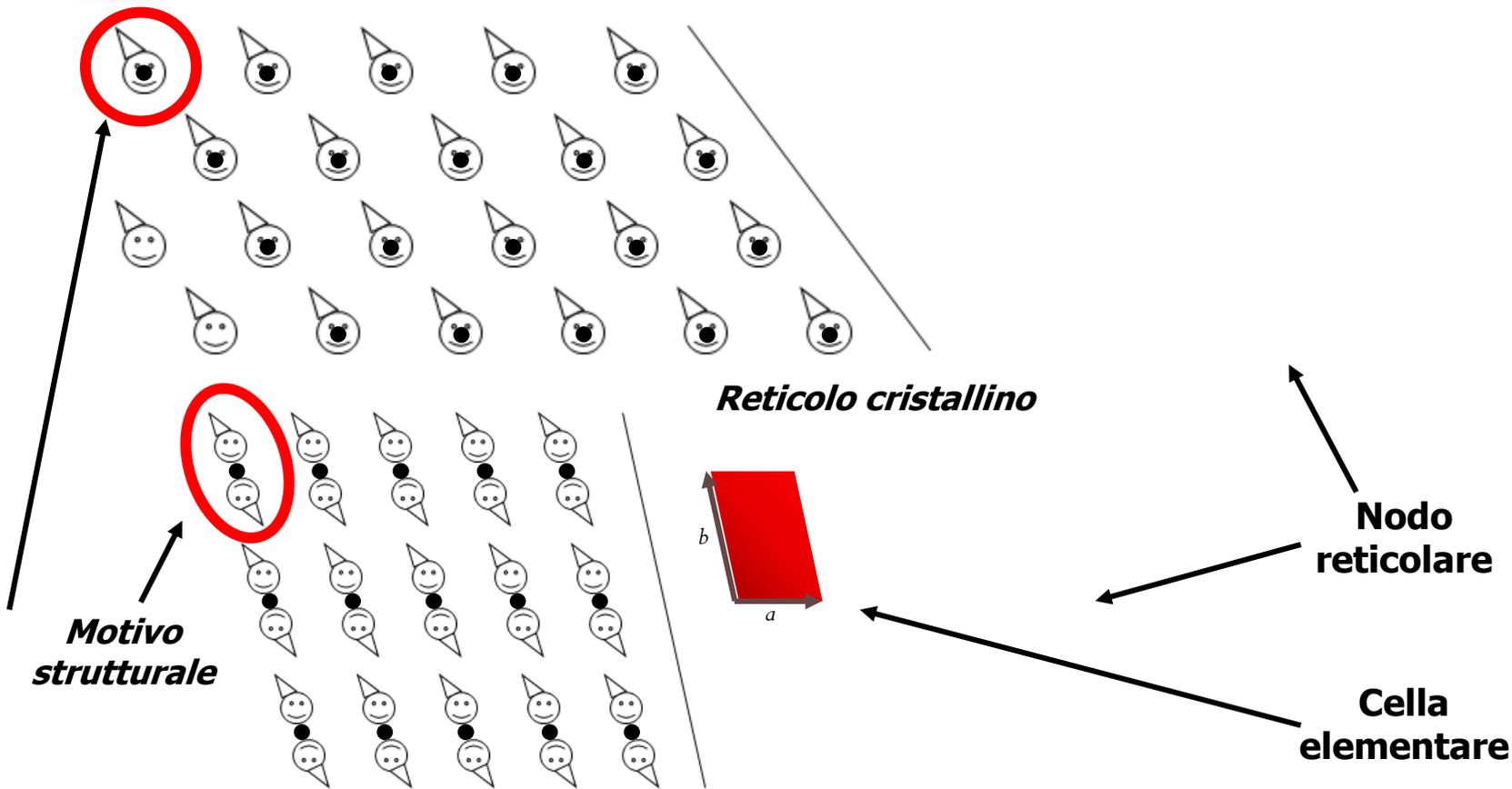
Motivo

Più precisamente la struttura di un cristallo può essere descritta come **combinazione di un reticolo geometrico costituito da nodi + un motivo che consiste di atomi o ioni**, che si ripete per traslazione in corrispondenza o in prossimità dei **nodi reticolari**, i quali hanno tutti un **intorno identico**.

Cosa sono i cristalli

Esempi in 2D

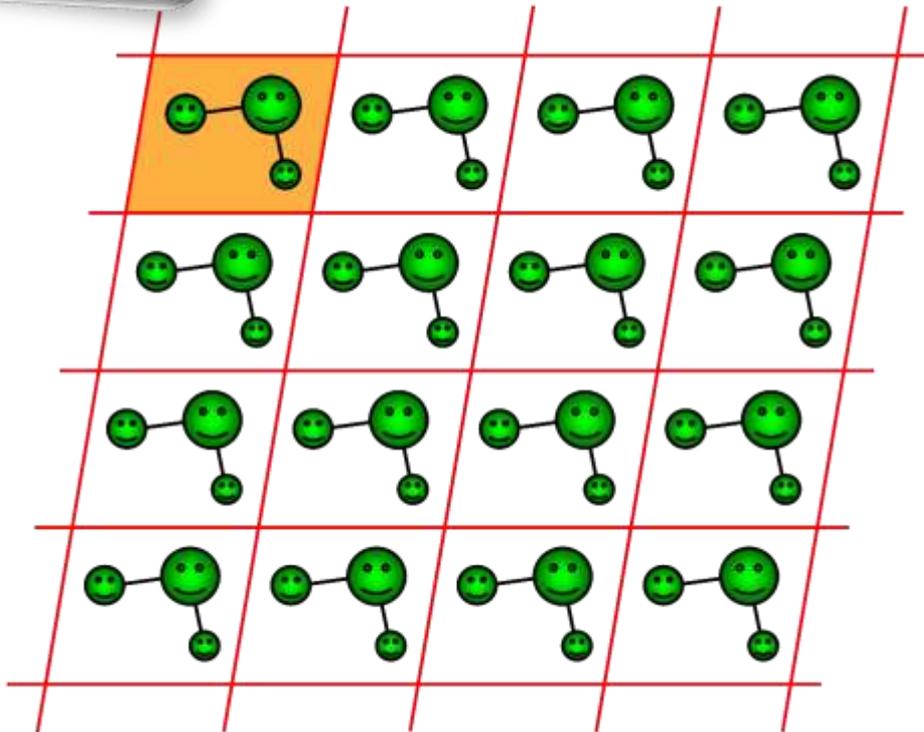
Reticolo cristallino



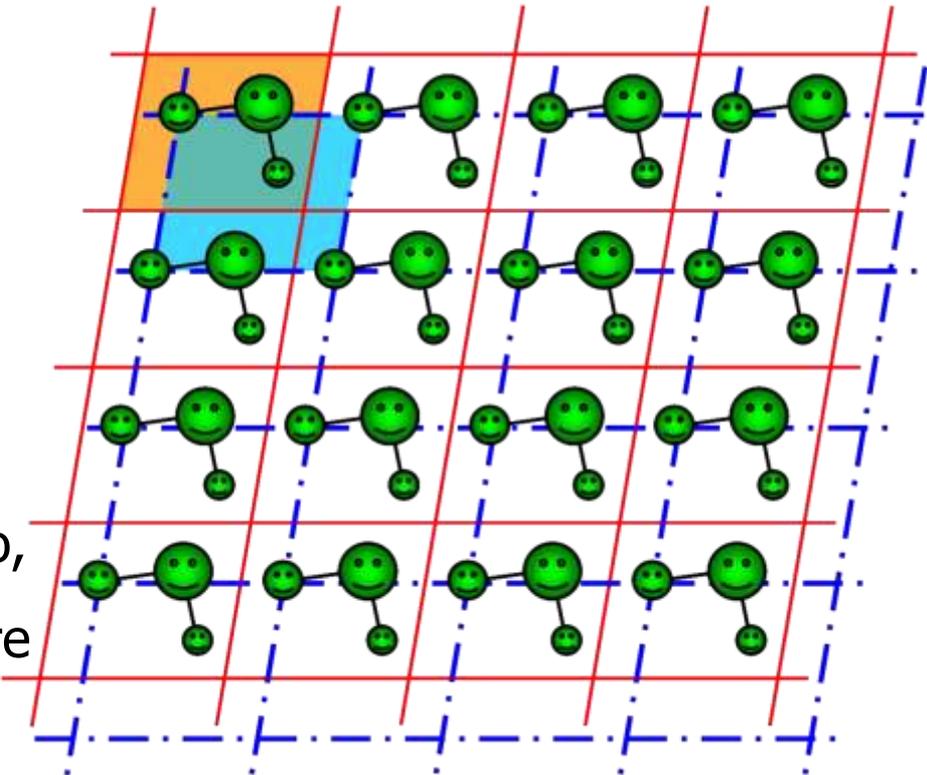
Il motivo che si ripete può anche consistere di più **unità relazionate da semplici trasformazioni geometriche** chiamate **operazioni di simmetria**.

È possibile individuare una **cella elementare**, contenente il **motivo strutturale, che traslata** in due (o tre) direzioni, genera l'intera struttura.

Cosa sono i cristalli



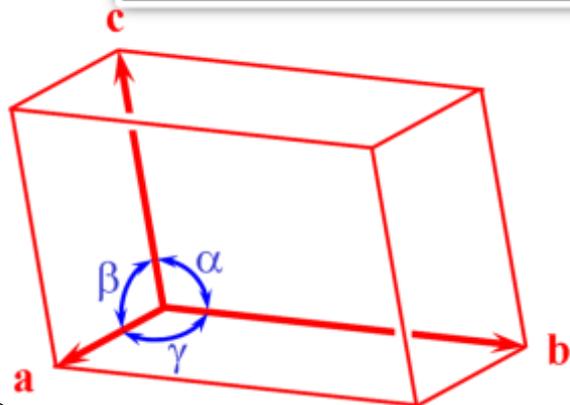
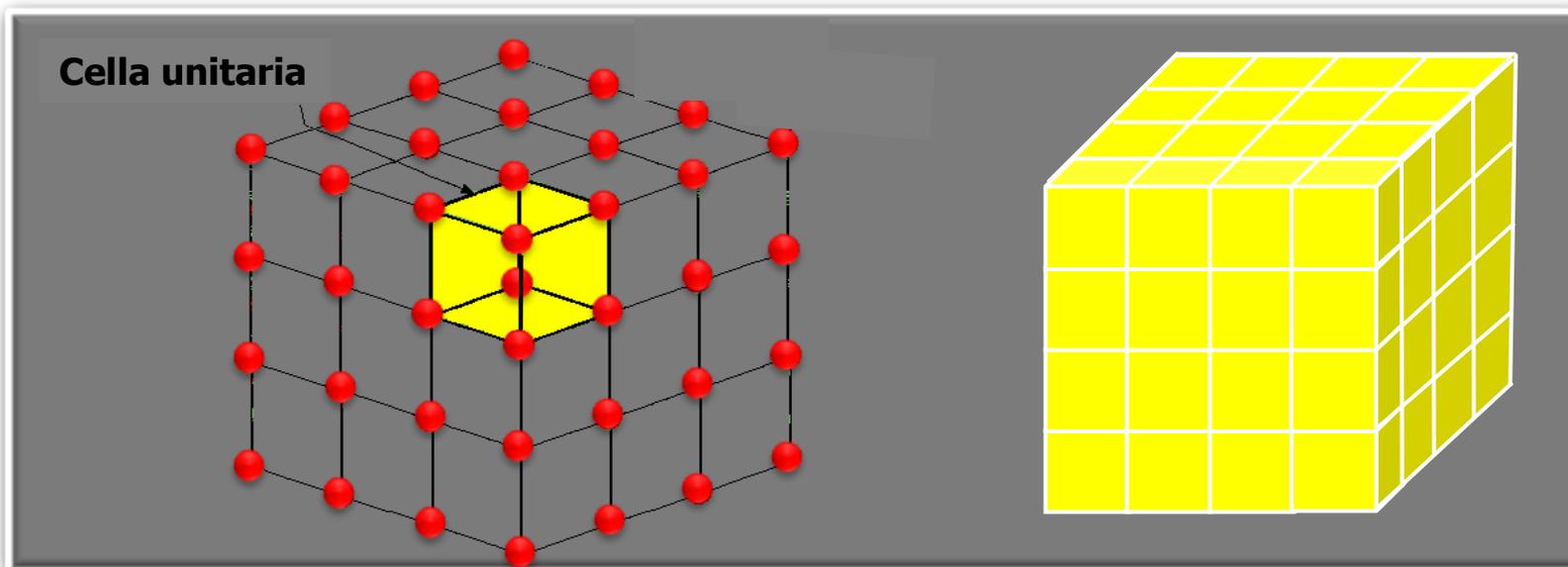
Nel reticolo cristallino, tutte le **celle elementari** («maglie elementari» **in 2D**) hanno la stessa forma, dimensione e contenuto.



In genere, **l'origine della cella elementare può essere scelta arbitrariamente**. Nella figura di fianco, forma e contenuto della cella elementare sono gli stessi della figura in alto.

Cosa sono i cristalli

In tre dimensioni la **cella elementare** rappresenta la **più piccola porzione di volume del reticolo** che, traslata parallelamente a se stessa, **ricostruisce l'intero cristallo**.

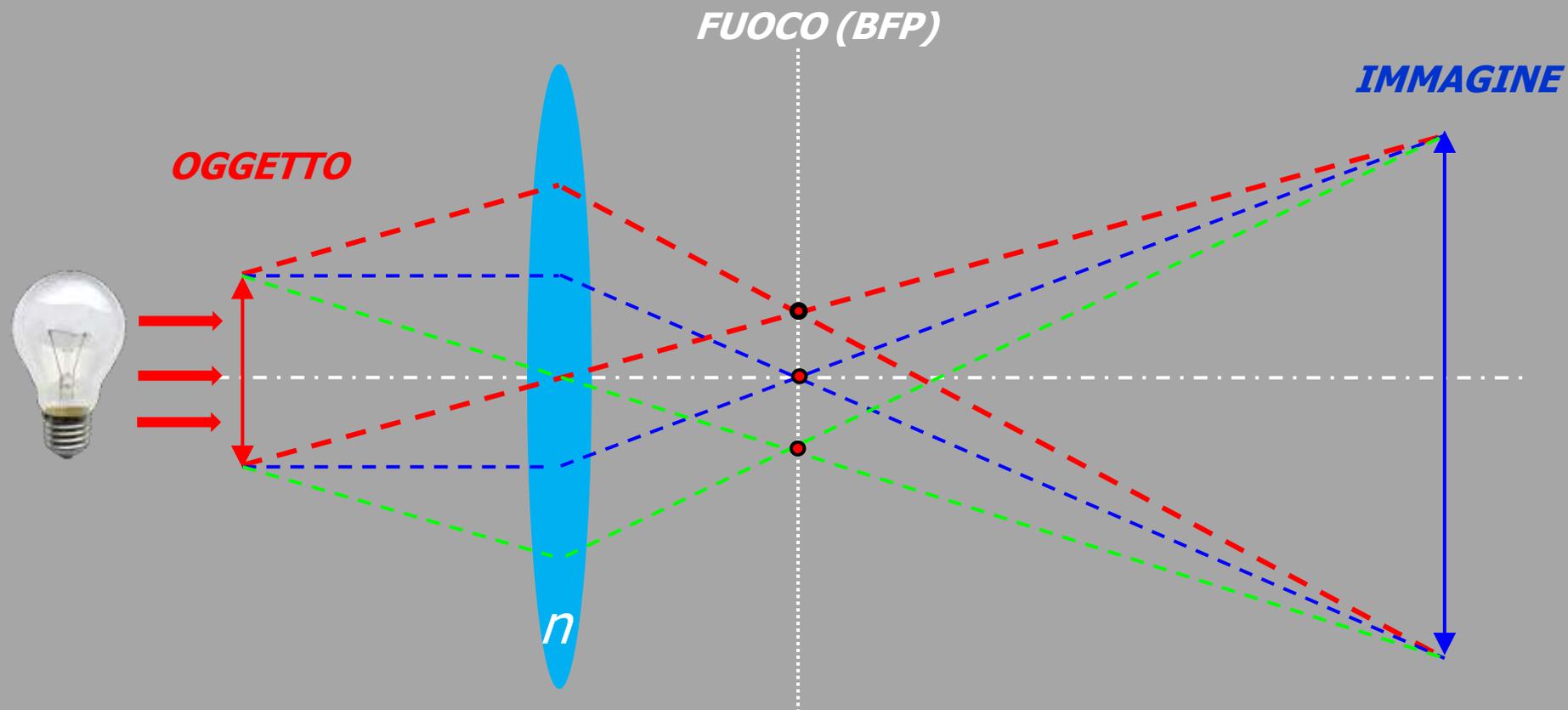


Per descrivere completamente la cella elementare occorre specificare un totale di **sei quantità scalari**, che sono chiamati **parametri reticolari** e si indicano con i simboli:

a, b, c lunghezze degli spigoli
 α, β, γ angoli tra gli spigoli

Come si studiano i cristalli

Formazione dell'immagine in un **microscopio ottico**



L'intero processo presenta analogie con la formazione di un'immagine.

Nel microscopio ottico **la radiazione diffusa dall'oggetto può essere rifocalizzata dalla lente obiettivo per ricostruire un'immagine ingrandita dell'oggetto stesso.**

Come si studiano i cristalli

Microscopio Ottico

«Microscopio» rX

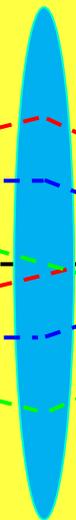
Sorgente



Oggetto/
Cristallo



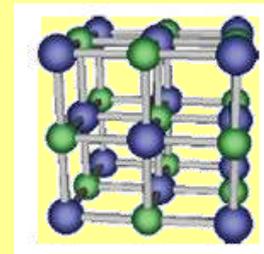
Pattern di diffrazione



Rifocalizzazione



Visualizzazione
dell'immagine

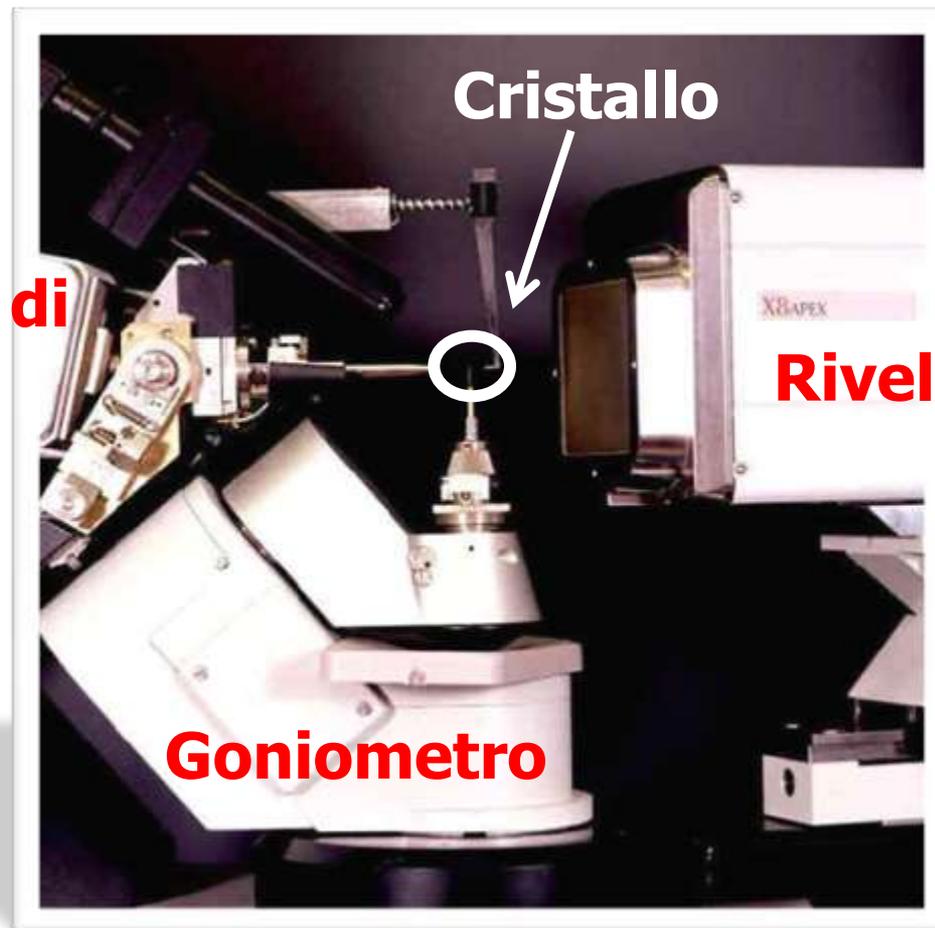


La radiazione diffusa dal cristallo costituisce il "**pattern di diffrazione**".
 Nel caso dei raggi X, la ricombinazione della radiazione diffratta potrà essere fatta matematicamente mediante un calcolatore. L'analisi critica dei dati da parte del cristallografo porterà infine alla **visualizzazione della struttura cristallina**.



Il diffrattometro a raggi X

Le **moderne determinazioni di strutture cristalline** avvengono attraverso esperimenti di diffrazione dei raggi X che si avvalgono dei ***diffrattometri automatici***.



**Sorgente di
raggi X**

Cristallo

Rivelatore

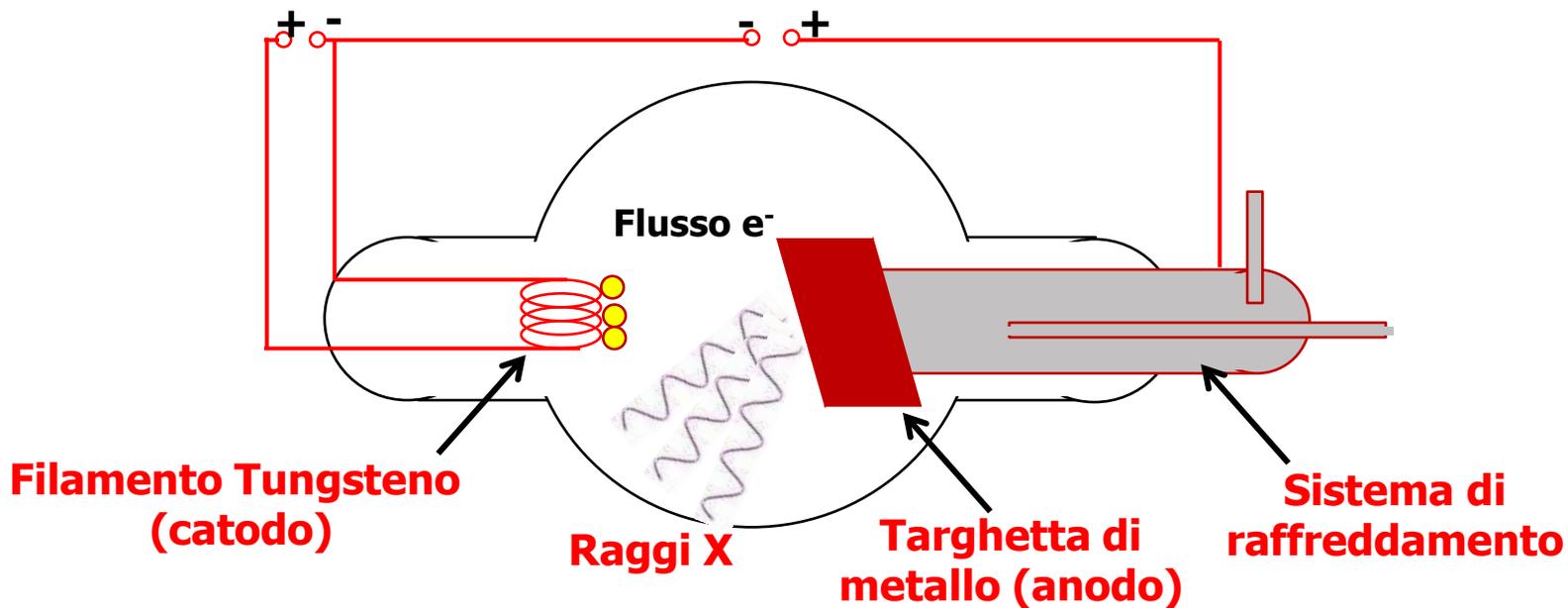
Goniometro

Produzione di raggi X

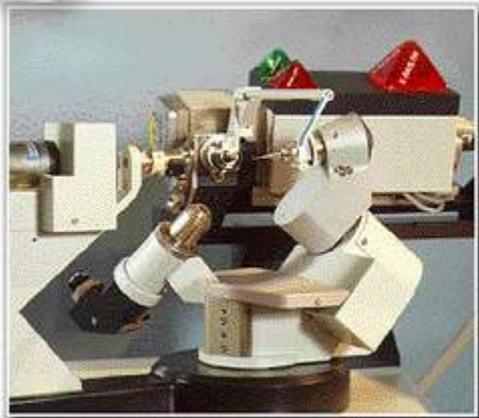
Si utilizzano tubi a raggi X o
tubi di Coolidge



I raggi X si ottengono, tipicamente, bombardando, in condizioni di vuoto spinto, un bersaglio metallico con elettroni veloci emessi da un catodo riscaldato ed accelerati verso un anodo (bersaglio) positivo.



Il diffrattometro per cristallo singolo



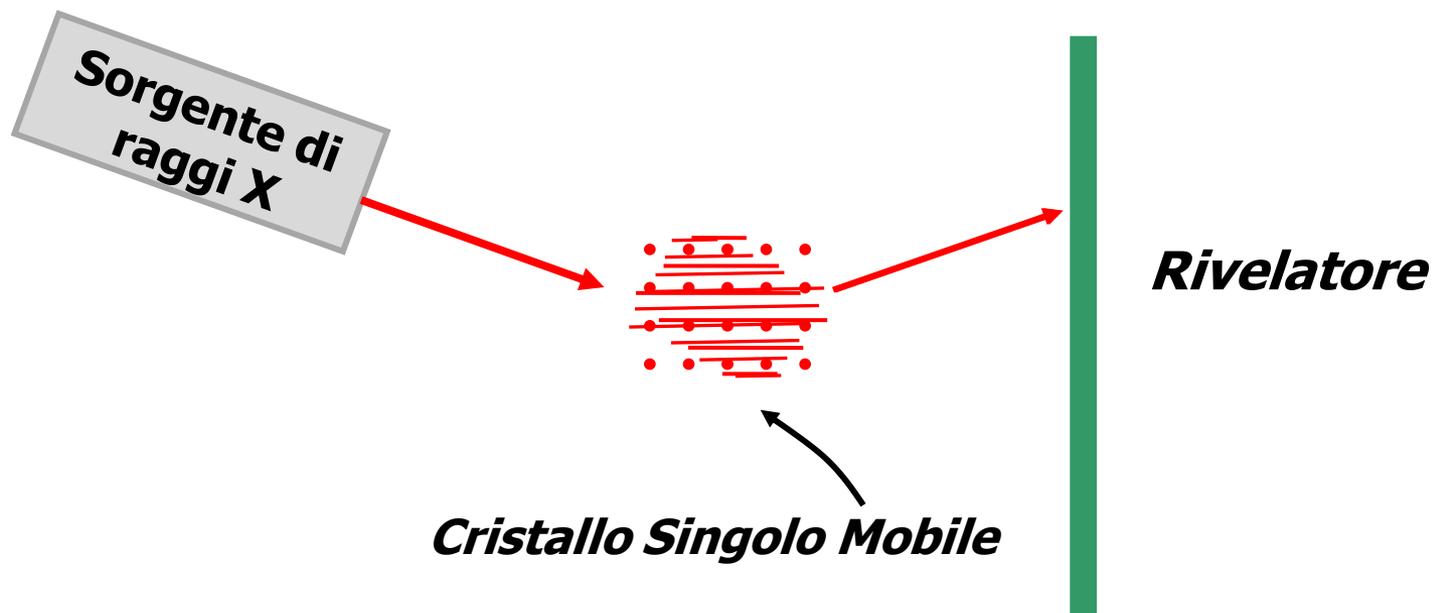
Diffrattometro in movimento



Rotazione del Cristallo



Figura di diffrazione



Il diffrattometro per polveri

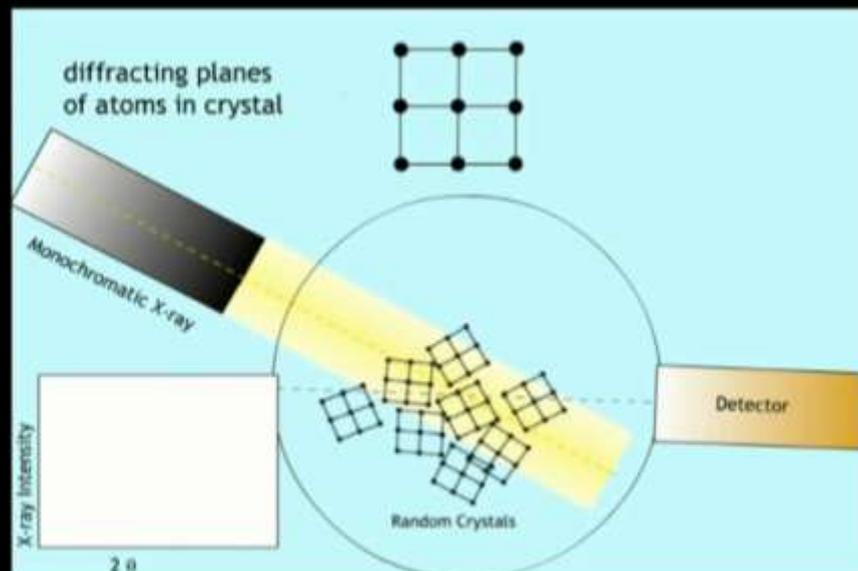
A volte la sostanza cristallina
deve essere analizzata
in forma di polvere

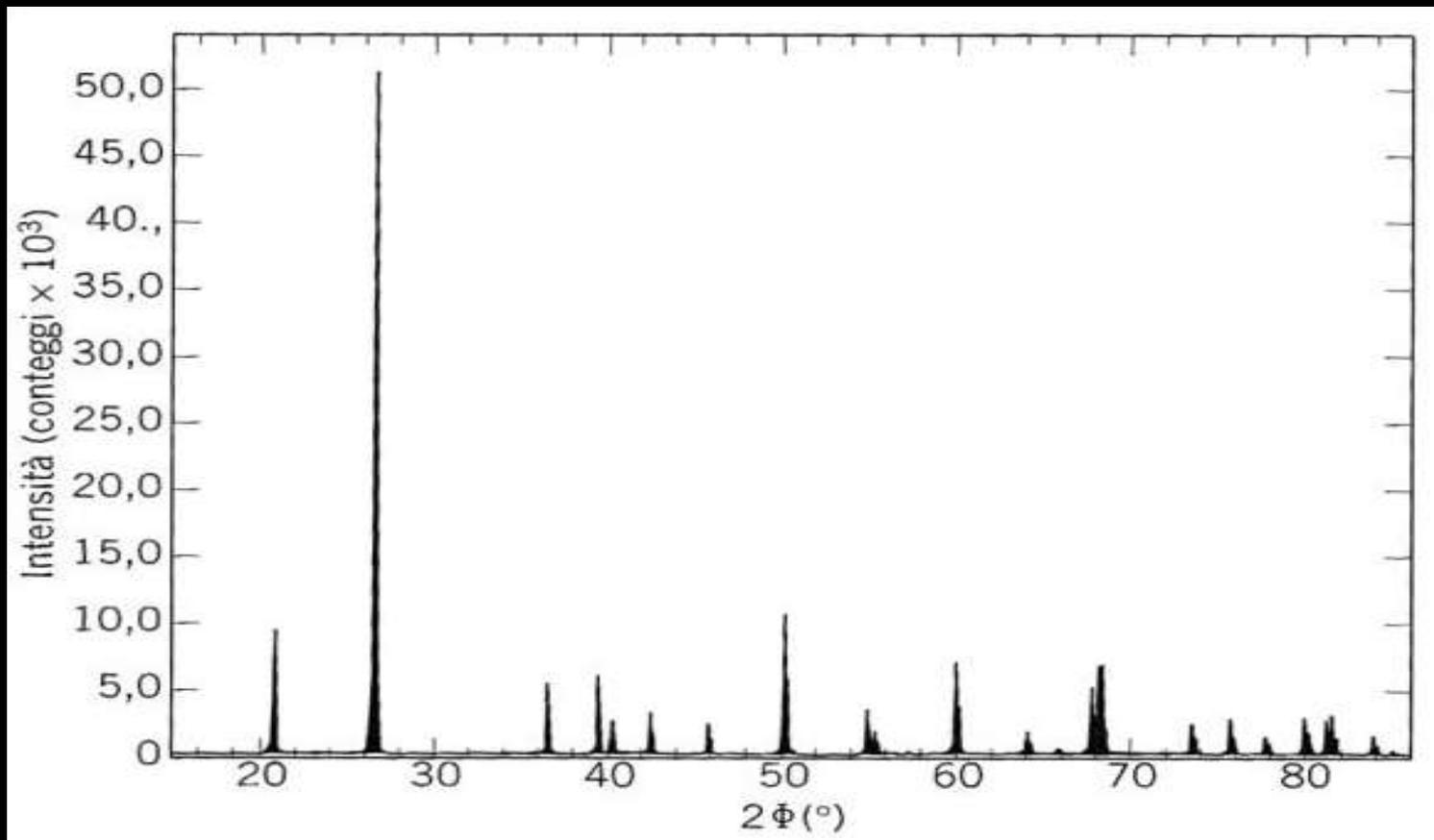




Diffrattometro per polveri

Raccolta dati di diffrazione da polveri





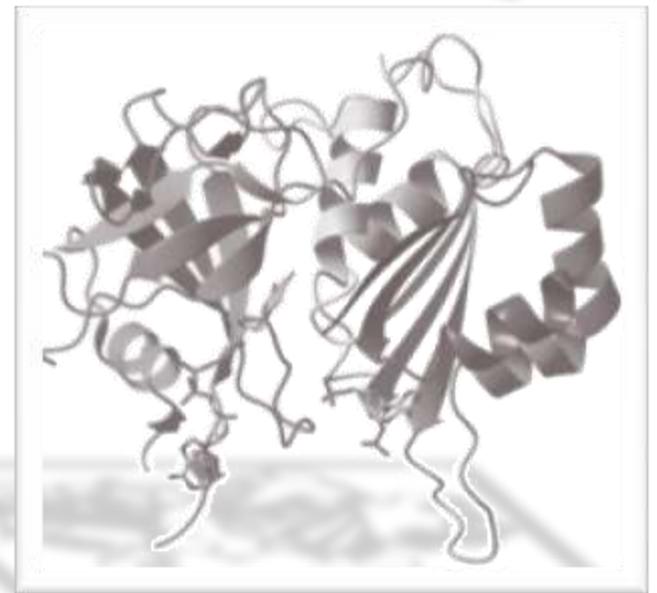
Diffrattogramma



A cosa serve

la cristallografia a

raggi X?

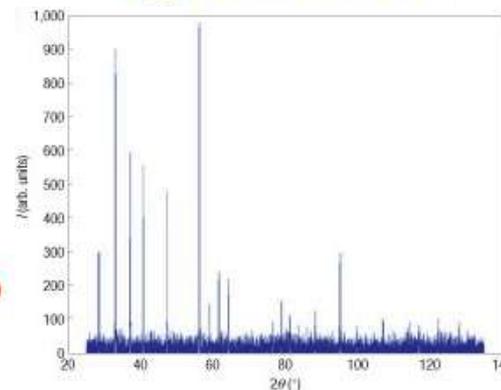
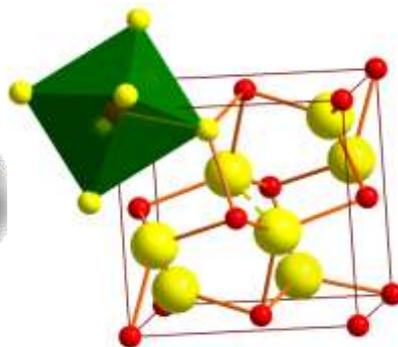


...a distinguere minerali che potrebbero essere apparentemente simili...

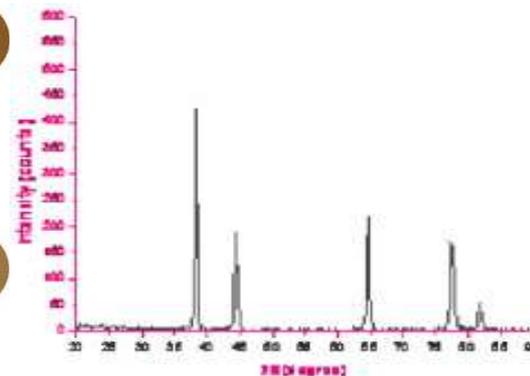
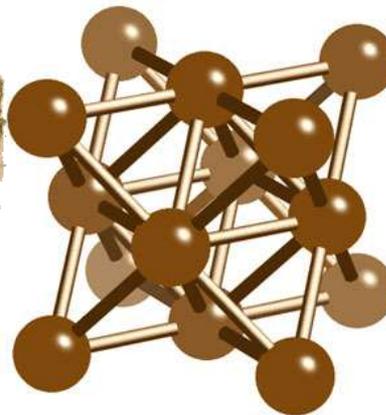
Non è tutto oro quello che luccica...



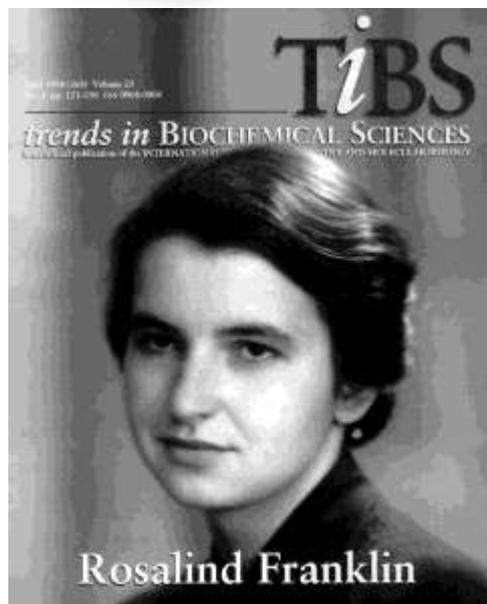
Pyrite, FeS₂



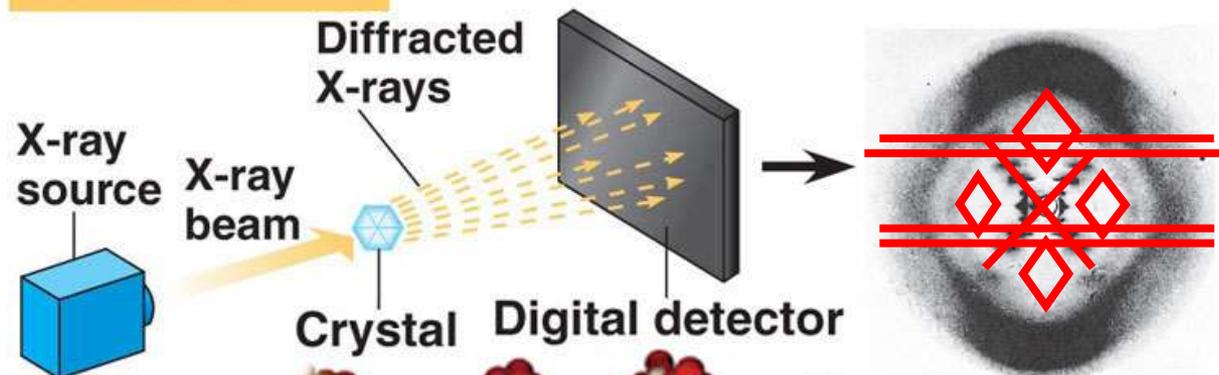
Oro, Au



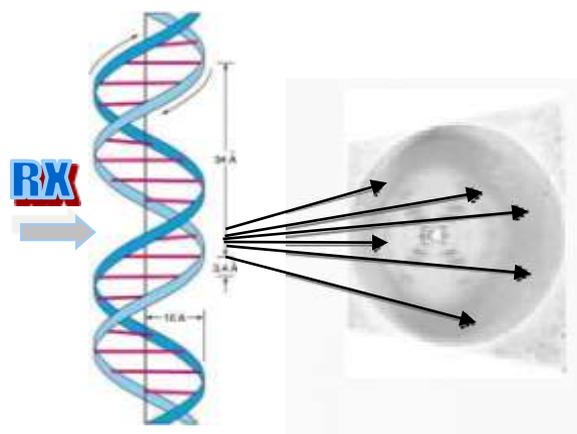
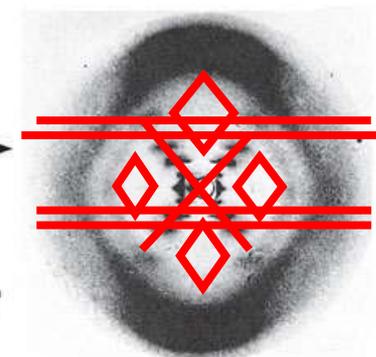
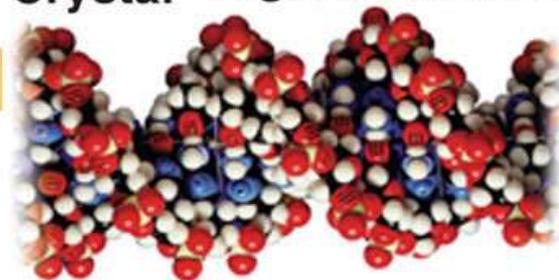
...ad esplorare l'intera gamma delle macromolecole alla base della vita: proteine, DNA, RNA, ribosomi, nucleosomi e virus



EXPERIMENT



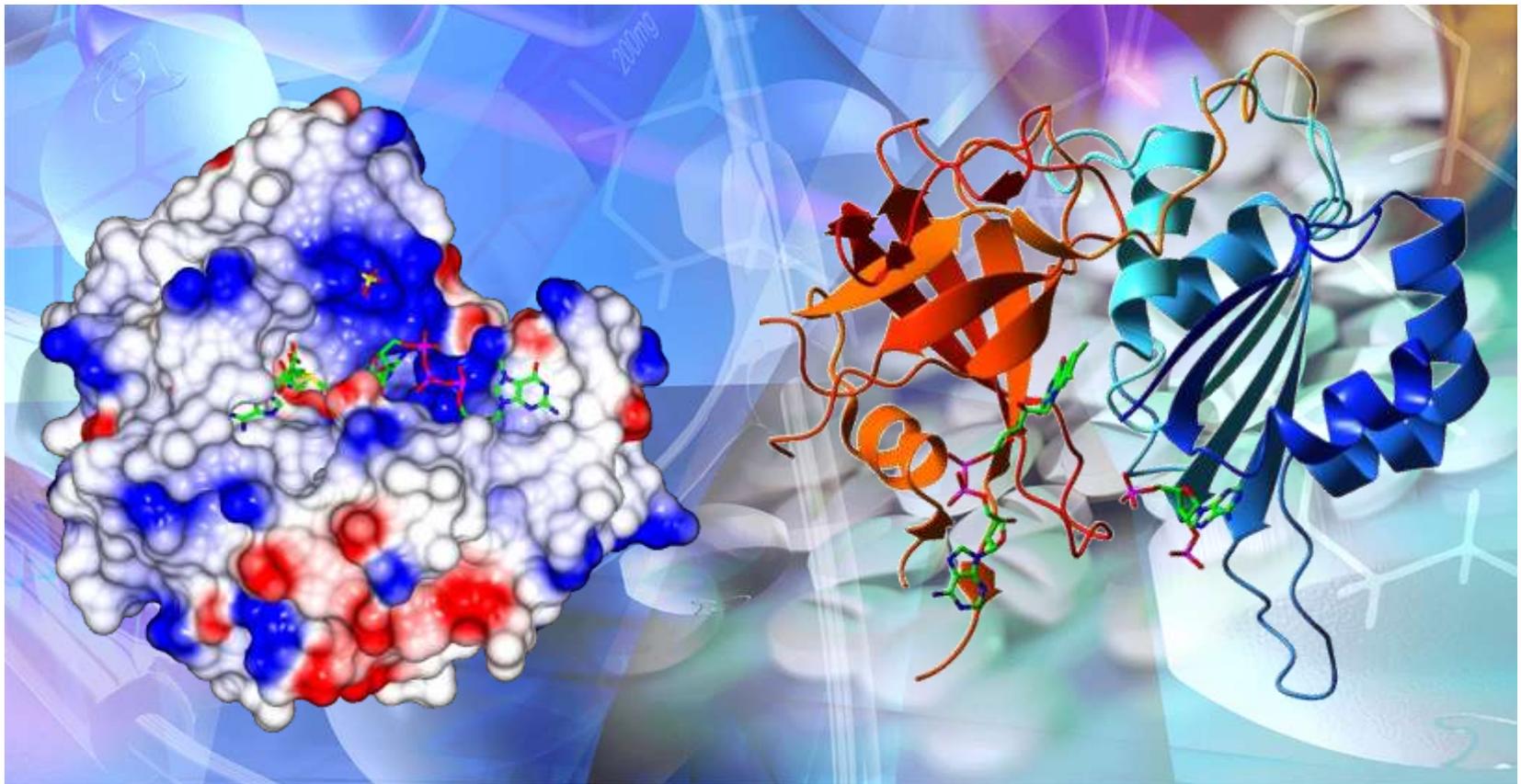
RESULTS



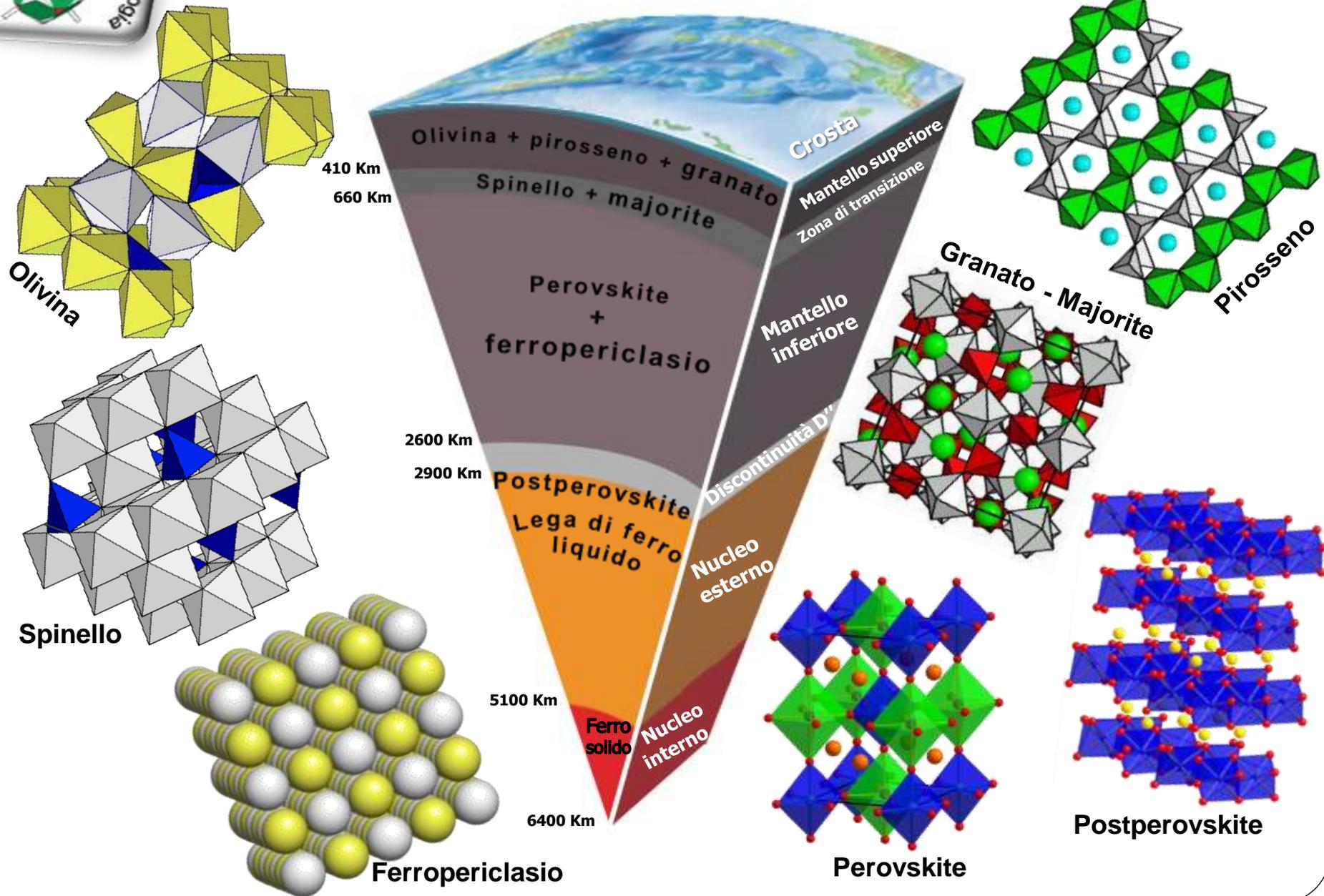
L'intepretazione dei fotogrammi a raggi X del DNA ottenuti da Rosalind Franklin ne ha permesso la ricostruzione dell'intera struttura tridimensionale.

...a progettare nuovi farmaci

Uno degli obiettivi dell'industria farmaceutica moderna consiste nel mettere a punto farmaci in grado di legarsi selettivamente a siti particolarmente suscettibili o favorevoli (generalmente proteine) in grandi complessi macromolecolari.



... a scoprire com'è fatto l'interno del nostro pianeta



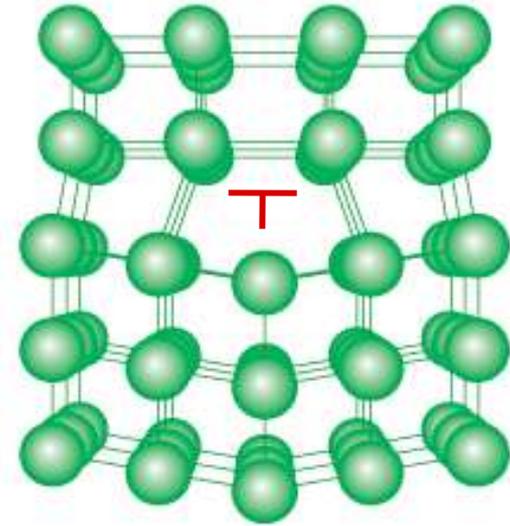
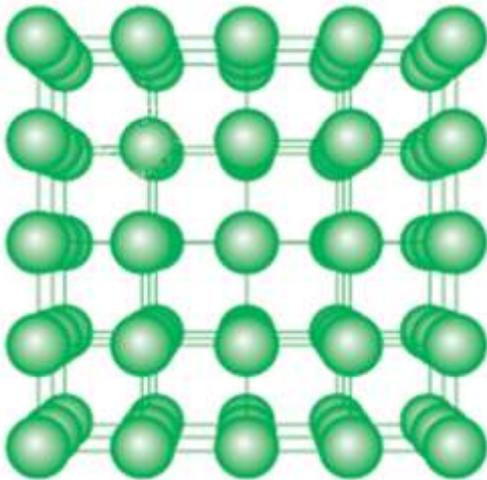
...a studiare i minerali intrappolati nei diamanti....



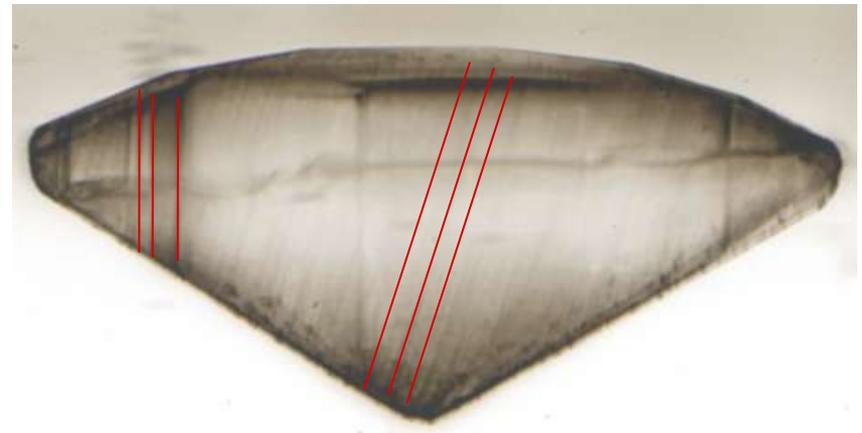
Alcuni diamanti possono provenire da oltre 660 km di profondità. Studiando attraverso la diffrazione i minerali ancora intrappolati in essi possiamo ottenere informazioni cruciali sulla profondità di formazione del diamante e dei minerali inclusi.

...a rivelare la presenza di difetti nei cristalli...

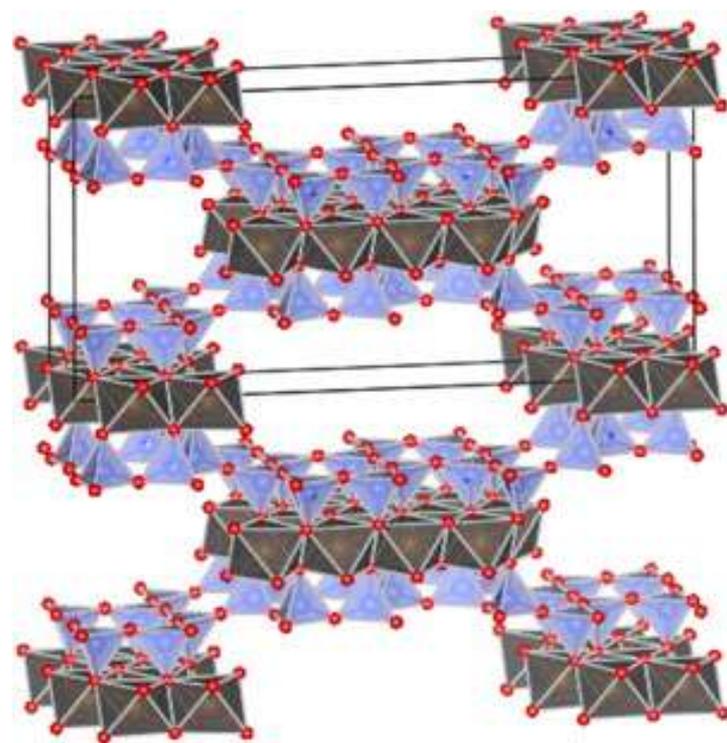
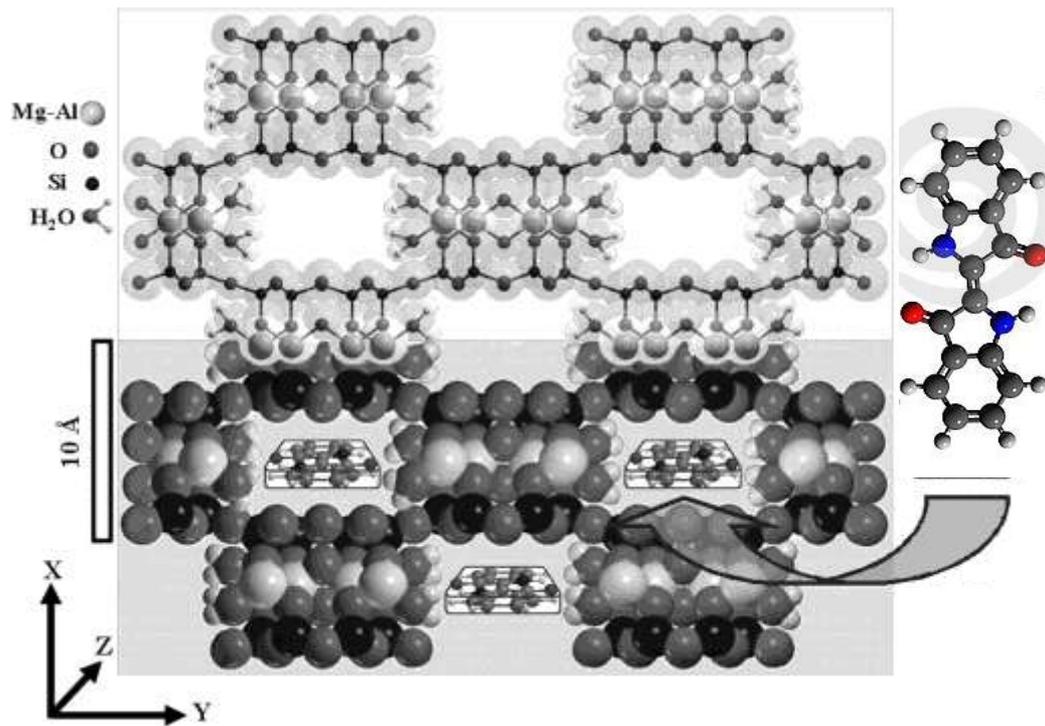
Anche se sembrano perfetti, i cristalli possiedono difetti e imperfezioni nella loro struttura. Questo accade anche in cristalli esteticamente pregevoli, che possono essere tagliati come gemme.



Attraverso i raggi X, in particolare con la tecnica chiamata topografia rX è possibile "visualizzare" alcuni di questi difetti che possono essere considerati "fingerprints" dei rispettivi cristalli.

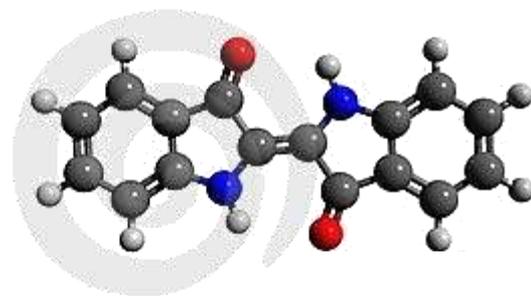


...a svelare i segreti dei beni archeologici e artistici: il caso del blu delle antiche civiltà Maya



Indaco

- Idrogeno
- Carbonio
- Ossigeno
- Azoto

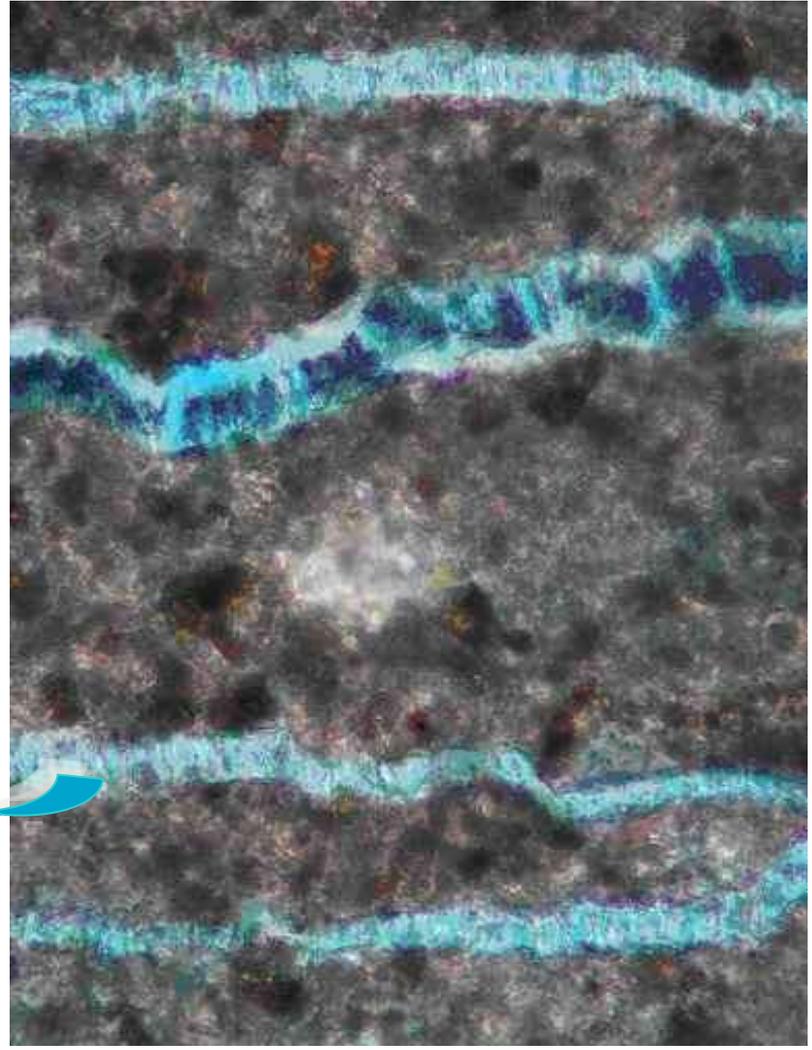
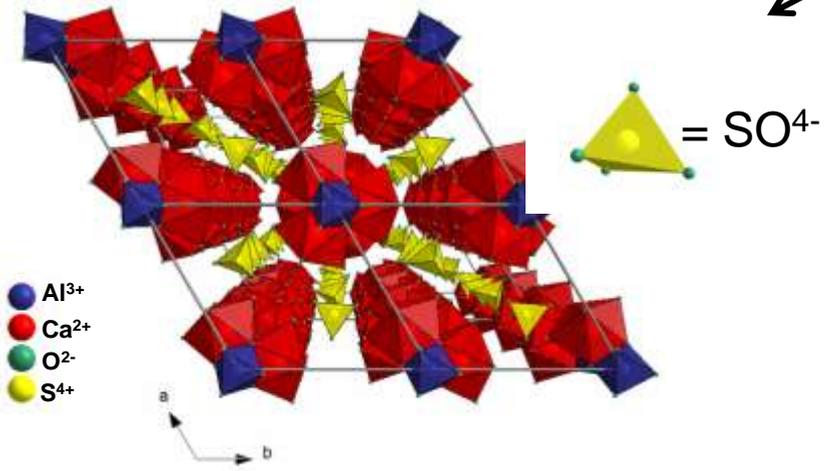
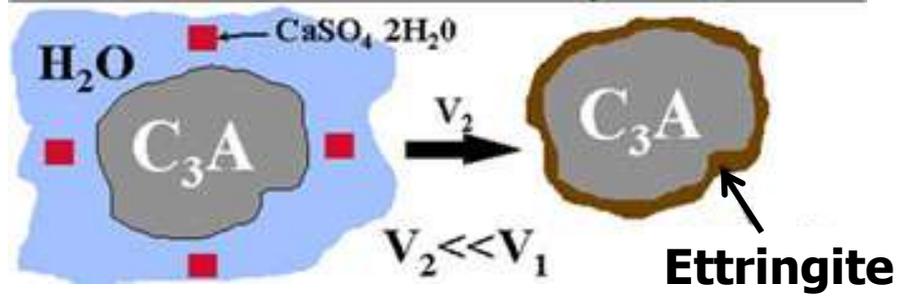
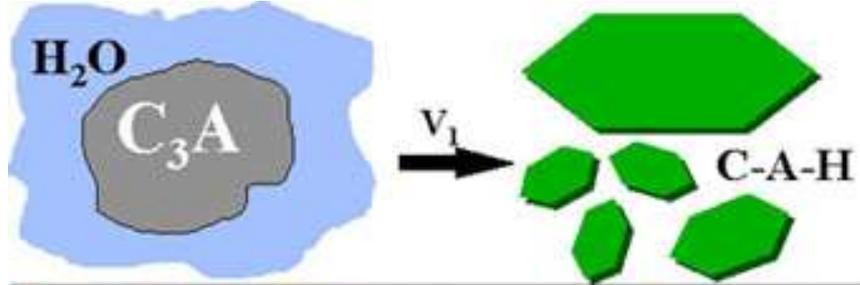


...a svelare i segreti dei beni archeologici e artistici:
composizione, provenienza, stato di conservazione...

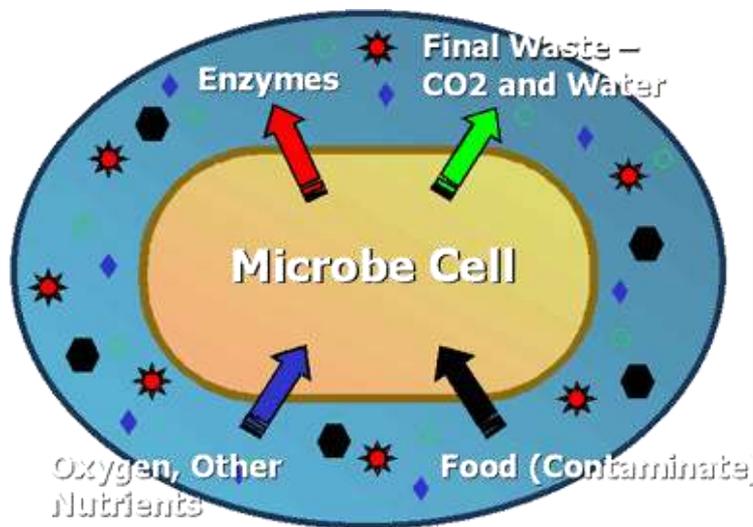
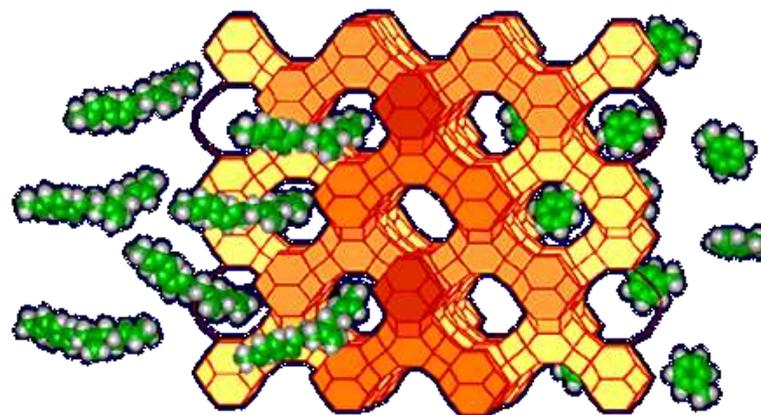
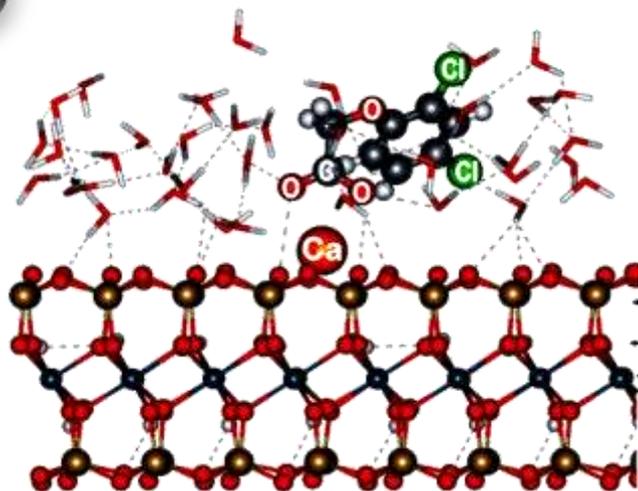


La **diffrazione a raggi X** è utilizzata nel settore archeometrico e per gli studi di diagnostica finalizzati alla conservazione dei Beni Culturali per la caratterizzazione di composti di alterazione dei materiali lapidei, dei laterizi, delle ceramiche, di malte, di bronzi, di pigmenti minerali dei dipinti.

...a caratterizzare i prodotti di degradazione del calcestruzzo per attacco solfatico

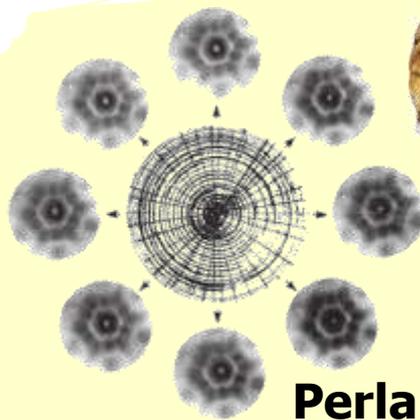


...a studiare come i minerali possono intrappolare sostanze tossiche sottraendole all'ambiente

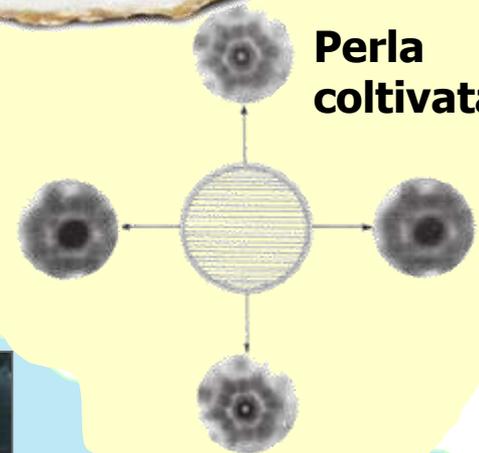




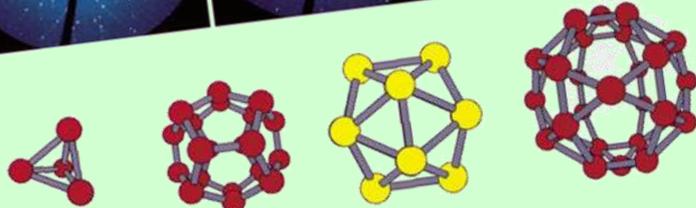
...a molto altro ancora.....



Perla naturale



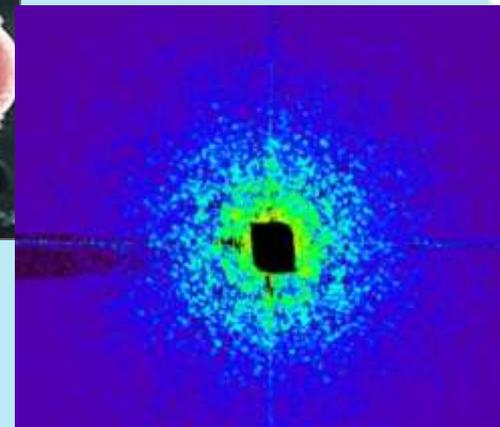
Perla coltivata



Quasicristalli



Deinococcus Radiodurans



La cristallografia è una scienza antica

ma sempre vitale e in continua

evoluzione...





..molti premi Nobel sono collegati alla Cristallografia



1901 Physics

W.C. Röntgen, *Discovery of X-rays*

1914 Physics

M. Von Laue, *Diffraction of X-rays by crystals*

1915 Physics

W.H. & W.L. Bragg, *Use of X-rays to determine crystal structure*

1917 Physics

C. Gl. Barkla, *Discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements*

1929 Physics

L.-V. de Broglie, *The wave nature of the electron*

1936 Chemistry

Petrus (Peter) J.W. Debye, *For his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases*

1937 Physics

C.J. Davison and G. Thompson, *Diffraction of electrons by crystals*

1946 Chemistry

J.B. Sumner, *For his discovery that enzymes can be crystallised*

1954 Chemistry

L.C. Pauling, *For his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances*

1962 Chemistry

J.C. Kendrew, M. Perutz, *For their studies of the structures of globular proteins*

1962 Physiology or Medicine

F. Crick, J. Watson, M. Wilkins, *The helical structure of DNA*

1964 Chemistry

D. Hodgkin, *Structure of many biochemical substances including Vitamin B12*

1972 Chemistry

C.B. Anfinsen, *Folding of protein chains*

1976 Chemistry

W.N. Lipscomb, *Structure of boranes*

1982 Chemistry

Klug, *Development of crystallographic electron microscopy and discovery of the structure of biologically important nucleic acid-protein complexes*

1985 Chemistry

H. Hauptman & J. Karle, *Development of direct methods for the determination of crystal structures*

1988 Chemistry

J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, *For the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre*

1991 Physics

P.-G. de Gennes, *Methods of discovering order in simple systems can be applied to polymers and liquid crystals*

1992 Physics

G. Charpak, *Discovery of the multi wire proportional chamber*

1994 Physics

C. Shull and N. Brockhouse, *Neutron diffraction*

1996 Chemistry

R.Curl, H. Kroto, R. Smalley, *Discovery of the fullerene form of carbon*

1997 Chemistry

P.D. Boyer, J.E. Walker, J.C. Skou, *Elucidation of the enzymatic mechanism underlying the synthesis of adenosine triphosphate (ATP) and discovery of an ion-transporting enzyme*

2003 Chemistry

R. MacKinnon, *Potassium channels*

2006 Chemistry

R.D. Kornberg, *Studies of the molecular basis of eukaryotic transcription*

2009 Chemistry

V. Ramakrishnan, T.A. Steitz, A.E. Yonath, *Studies of the structure and function of the ribosome*

2011 Chemistry

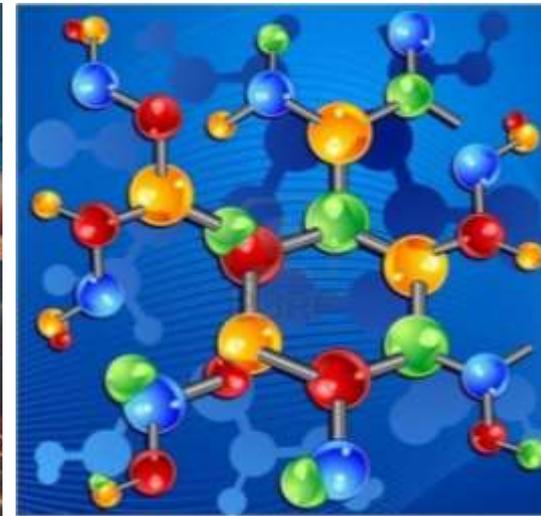
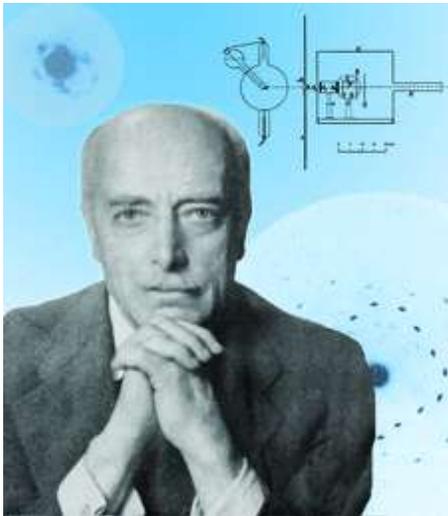
D. Shechtman, *For the discovery of quasicrystals*



...cosa ci attende per il futuro?

“Bisogna che tu, o apprendendo da altri o trovando da te stesso, impari a conoscere le cose che ancora non conosci. Trovare senza cercare è difficile e raro, trovare cercando è facile e a disposizione di tutti; ma, se non si conosce, cercare è impossibile.”

Archita di Taranto (428-347 a.C.)

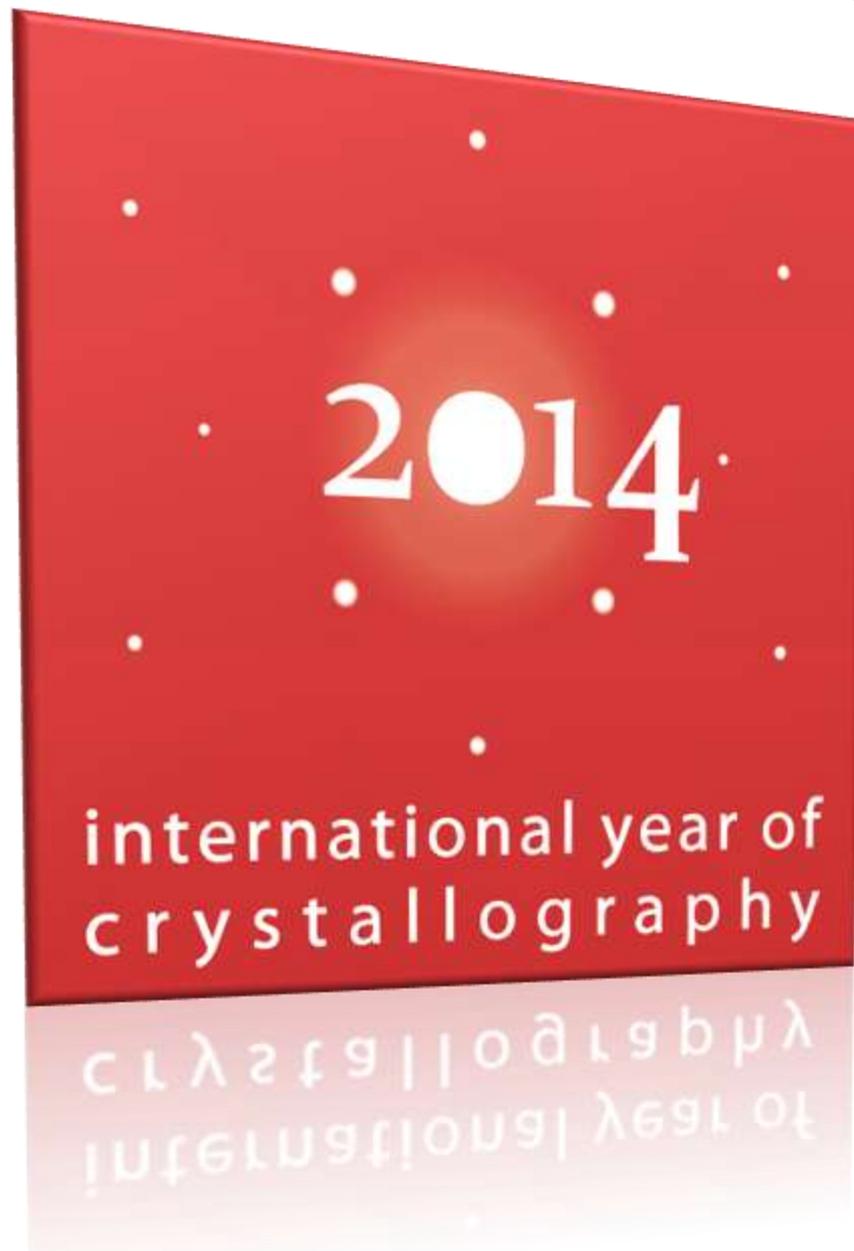


This is to communicate the excellent news that the United Nations declared that 2014 will be the official International Year of Crystallography.

The initiative had been proposed by the International Union of Crystallography... The declaration of IYCr 2014 provides all of us with a wonderful opportunity to sustain and renew our commitment to this outstanding subject. It has brought us together, whether we consider ourselves as crystallographers, or as physicists, chemists, biologists and materials scientists who work extensively with crystallography and its related techniques....

Ours is a very old subject, which shifted its emphasis from a study of crystals to a study of structures over a hundred years ago. Today, the subject is poised towards a study of dynamics and properties. The declaration of IYCr 2014 by the United Nations is the finest endorsement for a subject that has weathered time and tide and continues to thrive. It signifies that crystallography has continuing cultural relevance and, in the end, this is the only justification for carrying out science in this rapidly changing world with its political and social flux and constant economic variables.

Gautam R. Desiraju
President, International Union of Crystallography





Il gruppo di lavoro

Cristina Carbone
(Università di Genova)

Franco Frau
(Università di Cagliari)

Elena Bonaccorsi
(Università di Pisa)

Annalisa Martucci
(Università di Ferrara)



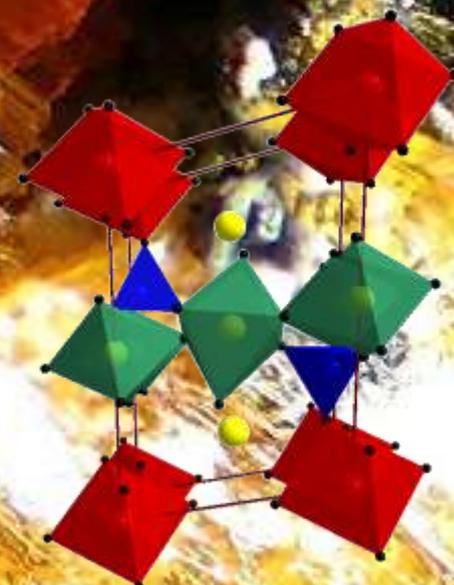
Michele Zema
(Università di Pavia)

Fabrizio Nestola
(Università di Padova)

Gennaro Ventruti
(Università di Bari)

Emanuela Schingaro
(Università di Bari)

*Grazie
per l'attenzione!*



Laueite

