

Ourides Santin Filho*

Instituto de Química da Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 19/4/95; aceito em 4/9/95

This article gives a brief historical account of the discovery of X-rays, including early experiments of Röntgen, Barkla and Henry Bragg, followed by experiments leading to the discovery of X-ray diffraction by crystals, made by Max von Laue and Lawrence Bragg, which led to the discovery of ionic bonding in crystals. The steps in the study of X-ray spectroscopy by Moseley are also mentioned, and the correlation of his results with theories of Bohr and Rydberg, leading to the discovery of atomic number. Finally, the use of X-ray diffraction in structure determinations through Fourier transform is emphasized.

Keywords: X-ray history; X-ray diffraction; history of science.

INTRODUÇÃO

Este trabalho é um breve apanhado histórico da descoberta dos raios X e sua utilização na elucidação da estrutura da matéria. Será feita uma descrição da descoberta em si e dos principais avanços obtidos na determinação de estruturas simples como a do NaCl, até a lei de Moseley, finalizando com uma rápida descrição dos progressos iniciais na determinação da estrutura de macromoléculas, sem evidentemente pretender esgotar o assunto.

Os fundamentos das técnicas aqui descritas, bem como a descrição da aparelhagem atualmente empregada, fogem aos objetivos deste trabalho mas o leitor é fortemente encorajado a buscar a literatura disponível sobre o assunto.

Na medida do possível, as informações, bem como as figuras, foram recolhidas de suas fontes originais, com o intuito de se manter a máxima fidelidade histórica possível, dando a oportunidade ao leitor de observar a simplicidade e beleza estética que permearam cada detalhe do trabalho experimental da época. Por fim, aos interessados em mais detalhes históricos, recomenda-se a leitura dos artigos originais citados, disponíveis com alguma facilidade em bibliotecas universitárias do Brasil.

PRIMÓRDIOS

No começo do século dezanove as ciências exatas e notadamente a matemática experimentaram um extraordinário desenvolvimento. Os franceses Laplace, Cauchy e Euler, o inglês Hamilton e o alemão Gauss fundaram as bases matemáticas para o entendimento da mecânica, hidrodinâmica, eletricidade, magnetismo e outros ramos da física. Aliado a isto, a sistematização do uso da balança por Lavoisier contribuiu para o nascimento da Química como uma ciência quantitativa tal qual a conhecemos hoje.

Antes de se completar a primeira metade do século o conceito de Energia já havia ganho um clara definição graças a Mayer e Joule, enquanto Clausius havia estabelecido as bases da Termodinâmica e Faraday elaborava a noção de campo eletromagnético, interpretado formalmente por Maxwell.

Foi justamente por aquela época que Nicholas Callan, professor em Dublin, inventou a bobina de indução.

Nos idos de 1850 o "inductorium", como era chamado, foi extensivamente usado nos trabalhos de Plücker sobre a produção de espectros de gases rarefeitos e de Hittorf e Crookes¹ sobre descargas elétricas em gases, culminando com a descoberta por este último dos famosos raios catódicos em 1878, cuja natureza foi elucidada por Thomson. Foi com o uso de bobinas de indução que Hertz descobriu a transmissão das ondas eletromagnéticas no espaço e, em Würzburg, Röntgen descobriu os raios X.

O TRABALHO DE RÖNTGEN

Wilhelm Konrad Röntgen nasceu em Lennep em 27 de março de 1845. A família mudou-se para a Holanda quando Konrad tinha três anos de idade e lá ele iniciou seus estudos. Tornou-se engenheiro mecânico pela Universidade de Zurique, tendo trabalhado nos laboratórios de Kundt. Começou a lecionar em 1888 no Instituto de Física de Würzburg onde, ao investigar a possibilidade de os raios catódicos emitidos pelas ampolas de Crookes serem detectados por telas fluorescentes, descobriu os raios X.

Para executar suas observações, Röntgen escurecia a sala e cobria a ampola com papel escuro, a fim de evitar a luminosidade da fluorescência do vidro da ampola sobre suas telas².

Num de seus experimentos, observou uma luz fraca e trêmula vinda de algum ponto da sala. A princípio, Röntgen imaginou que estivesse escapando um pouco de luz visível da ampola. Contudo, percebeu que esta era trêmula e sincronizada com as descargas elétricas da ampola. Verificou espantado que a luz provinha de uma pequena tela fluorescente de platinocianeto de bário, colocada a mais de um metro do tubo de raios catódicos, e excitada a longa distância por raios invisíveis vindo da ampola.

Röntgen estava diante de uma descoberta inteiramente nova. Dedicou-se a estudar essa nova forma de radiação de maneira fervorosa e relatou suas descobertas num artigo denominado "Ueber eine neue Art von Strahlen", publicado nas *Sitzungsberichte der Würzburger Phys. Gesellschaft*, de 1895. A primeira nota em inglês reportando a nova descoberta surgiu na revista *Nature* do dia 16 de janeiro de 1896, menos de um mês após sua ocorrência³. Uma tradução bastante conveniente do original alemão de Röntgen seria publicada já no fascículo seguinte, datado de 23 de janeiro daquele mesmo ano⁴.

* Endereço atual: Instituto de Física da Universidade de São Paulo - CP 20516 - 01498-970 - São Paulo - SP - E-MAIL: santin@uspif.usp.br

Alguns trechos do trabalho de Röntgen merecem destaque, nas próprias palavras de seu autor⁴:

"A discharge from a large induction coil is passed through a Hittorf's vacuum tube or through a well-exhausted Crookes' or Lenard's tube... is then possible to see, in a completely darkened room that paper covered on one side with barium platinocyanide lights up with brilliant fluorescence when brought in the neighbourhood of the tube..."

It seems therefore, that some agent is capable of penetrating black cardboard which is quite opaque to ultra-violet light, sun-light or arc-light. It is therefore of interest to investigate how far other bodies can be penetrated by the same agent... paper is very transparent; the fluorescent screen will light up when placed behind a book of a thousand pages... Thick blocks of wood are still transparent... A piece of sheet aluminium, 15 mm thick still allowed the X-rays (as I will call the rays, for the sake of brevity) to pass, but greatly reduced the fluorescence... If the hand be held before the fluorescence screen, the shadow shows the bones darkly, with only faint outlines of the surrounding tissues.

The retina of the eye is quite insensitive to these rays: the eyes placed close to the apparatus see nothing.

It is known that Lenard, in his investigation on cathode rays, has shown that they belong to the ether, and can pass through all bodies. Concerning the X-rays, the same may be said.

The justification of the term "rays", applied to the phenomena, lies partly in the regular shadow pictures produced by the interposition of a more or less permeable body between the source and a photographic plate or fluorescent screen

I have observed and photographed many such shadow pictures. I have also a shadow of the bones of the hand (Fig.1)".



Figura 1. A primeira "radiografia", obtida por Röntgen por ocasião da descoberta dos Raios X, datada de cem anos atrás. Em pouco tempo, os exemplares da revista *Nature* estariam infestados com radiografias dos mais diversos objetos, animais e partes do corpo humano. (Foto extraída de: Röntgen, W. K.; *Nature* (1896), 53, 274).

Dentro de bem pouco tempo as imagens, tal como mostrado no trabalho de Röntgen, eram extensiva e rotineiramente usadas para diagnósticos médicos⁵. É difícil superestimar a repercussão da descoberta de Röntgen. Em pouco tempo, o mercado estava infestado de equipamentos e acessórios para produção da nova "luz", como era às vezes chamada, em propagandas que frequentemente exibiam partes do corpo humano radiografadas. Duas páginas de anúncios da revista "Nature" ilustram bem a nova tendência da época (Fig.2).

Não obstante o extraordinário impacto causado pela descoberta dos raios X, passaram-se quase vinte anos até que fosse notado algum progresso significativo no entendimento de

suas propriedades, notadamente devido aos trabalhos de von Laue, Barkla e Bragg.

Em 1900, Wilhelm Röntgen transferiu-se, convidado pelo governo da Baviera, para o Instituto de Física da Universidade de Munique, onde permaneceu pelo resto de sua carreira.

Quando a Academia de Ciências de Estocolmo iniciou a distribuição dos Prêmios Nobel, a primeira láurea de Física coube, em 1901, justamente a Röntgen, pela sua descoberta.

Röntgen morreu em 10 de fevereiro de 1923, aos setenta e oito anos de idade.

AS IDÉIAS DE BARKLA E BRAGG SOBRE A NATUREZA DOS RAIOS X

Charles Glover Barkla (1877-1944) provou que os raios X se comportam como a luz ao demonstrar, em 1905, que eles são polarizáveis. Ele estudou ainda o que se chamava na época "qualidade" dos raios X, por medidas de absorção destes pela matéria, classificando-os como "duros" ou "moles" em função de seu poder de penetração, sendo os primeiros mais penetrantes que os últimos. Um feixe composto de raios das duas "qualidades" torna-se mais "duro" após atravessar um absorvedor, uma vez que este bloqueia a componente "mole". Por outro lado, se ao atravessar um material houver mudança na sua intensidade, mas não na sua "qualidade", assume-se que ele era "homogêneo" em uma de suas "qualidades".

Por aquela época, William Henry Bragg (1862-1942) propôs a teoria de que a radiação β e os raios X seriam constituídos por partículas, teoria que entrava em confronto direto com as idéias de Barkla. Seguiu-se um extraordinário duelo de idéias entre os dois cientistas, com a publicação sistemática e alternada de trabalhos de ambos, nos quais um refuta as idéias do outro.

Para Bragg, os raios X eram constituídos de pares neutros formados por partículas positivas e negativas que giravam sobre o plano que contém a direção de propagação. Dentre suas conclusões, Bragg observou que, de forma similar aos raios γ , quando os raios X ionizam um gás, a energia dos elétrons emitidos depende somente da natureza do agente ionizante, sendo maior para raios X "duros"⁶.

Para Bragg⁷,

"...the cathode (sic) radiations from a given stratum of matter traversed by γ rays possess momentum in the original direction of motion of the rays, and this shows that the rays are material..."

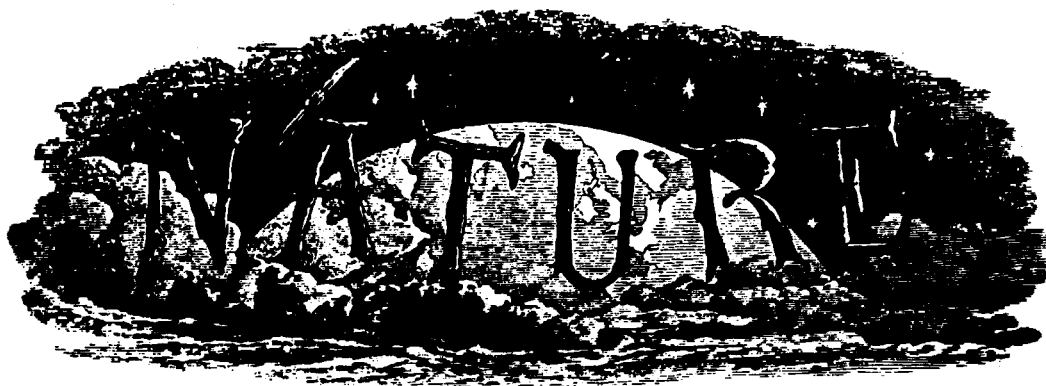
...I will point out that the experimental proof of the material nature of the γ rays carries with it, almost surely, a corresponding proof as regards the X-rays."

Enquanto que para Barkla⁸,

"...it can easily be shown that, according to the ether pulse theory, when an unpolarised X-ray beam is incident on a substance of low atomic weight, such as carbon, the intensity of the secondary radiation is at a minimum in a direction perpendicular to that of propagation of the primary beam, and a maximum in, or opposite to, that direction."

Barkla aludia então ao fato de que a radiação que se espalha da interação com o material não exibe intensidade homogênea em todas as direções, em virtude de estar polarizada, o que sugeria fortemente o aspecto ondulatório desta.

Contudo, ambos tinham fortes razões para acreditar em suas idéias. Enquanto Barkla havia atacado o problema pelo lado da teoria ondulatória da luz, Bragg o havia feito do ponto de vista corpuscular, em virtude de seus estudos sobre as radiações α , β e γ . Os trabalhos de Rutherford nos laboratórios de Manchester haviam mostrado que partículas alfa eram núcleos de hélio, de carga positiva, partículas beta eram constituídas por feixes de elétrons. Por similaridade, Bragg sugeriu que também seriam de natureza corpuscular a radiação gama e os raios X, todas provenientes da ainda misteriosa estrutura interna dos átomos. Ele imaginou que os raios X e γ não sofressem ação de campos



A WEEKLY ILLUSTRATED JOURNAL OF SCIENCE.

"To the solid ground
Of Nature trusts the mind which builds for aye."—WORDSWORTH.

NO. 1385, VOL. 54.]

THURSDAY, MAY 14, 1896.

[PRICE SIXPENCE.

Registered as a Newspaper at the General Post Office.]

[All Rights are Reserved.

X-RAY "FOCUS" TUBES.

The "Focus" Tubes made by NEWTON & CO., in accordance with the experiments conducted in the Chemical Laboratory at King's College, are still unequalled for rapidity and definition.

Price 35s. each.

The above are suitable for Coils giving 2" spark and over.

Special "Focus" Tubes, 42s. each.

The above are suitable for Coils giving from 7" to 10" sparks.

"The definition given by your focus tubes is excellent."—Prof. OLIVER J. LODGE, *University College, Liverpool.*

"Your focusing tube has worked very well, and as soon as you have another similar one that you can spare me I shall be glad to have it."—Prof. A. SCHUSTER, *The Owens College, Manchester.*

"We have got excellent results with the focus tubes."—Prof. W. HEATON, *University College, Nottingham.*

"The focus tube you sent gives remarkably sharp shadows."—Prof. A. S. BUTLER, *The University, St. Andrews, N.B.*

"I have tried a very large number of vacuum tubes sold by different makers for the purpose of giving the X-rays, and find your 'focus tubes' to be far and away superior to anything as yet in the market."—Prof. W. F. BARRETT, *Royal College of Science, Dublin.*

"Les résultats sont merveilleux."—Dr. HENRI VAN HEURCK, *Jardin Botanique d'Anvers.*

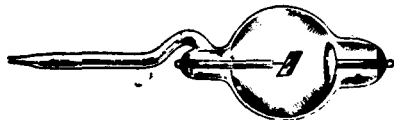
SOLE MAKERS:

NEWTON & CO.
3 FLEET STREET, LONDON.

Helium and Argon Spectrum Tubes Now Ready, 10s. 6d. each.

JOHN J. GRIFFIN & SONS, 1^o
22 GARRICK STREET, LONDON, W.C.

**X-
RAY
RAYS.**



X-RAY TUBES, "FOCUS" Pattern, 27/6 each.

MR. A. A. C. SWINTON, April 18, 1896.—"The Special Vacuum Tube you recently supplied to me has been tested in my laboratory with very satisfactory results."

PROF. CHATTOCK, University College, Bristol.—"The tube you sent us was an excellent one—we have not had a better. Please send another as soon as you are able."

INDUCTION COILS.

3-in., £9; 4-in., £12; 5-in., £15; 6-in., £18.

Our own Manufacture, as supplied to "The Lancet," Shelford Bidwell, Esq., M.A., F.R.S., and others.

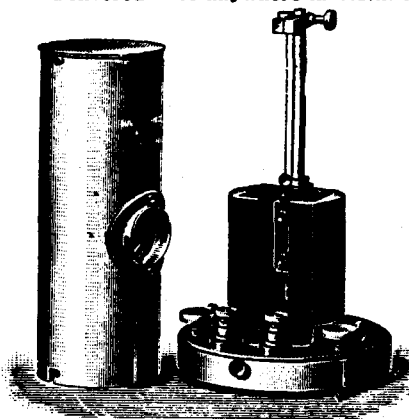
MR. ARNOLD H. ULLYETT, F.R.G.S., &c.—"The Coil gives exceedingly good results, and with its use I have taken some splendid, well-defined shadow photographs."

MR. G. WATMOUGH WEBSTER, F.C.S., F.R.P.S.—"The Coil is an excellent one, well made, and giving fully the reputed size of spark."

ALDER BROS. & CO., LONDON.

D'ARSONVAL GALVANOMETER

Delivered Free anywhere in U.S.A. for \$32 C.O.D.



Write for
CATALOGUES.

D'ARSONVAL
GALVANOMETER
(As illustrated).

VERY PORTABLE.

SENSITIVE.

IN STOCK.

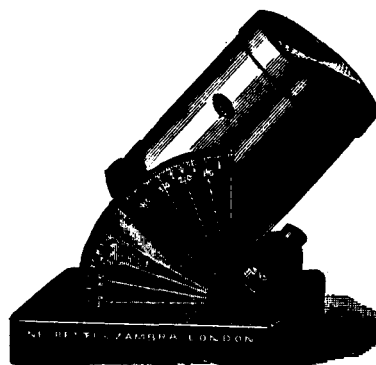
£5 0 0

NO AGENTS
IN
U. S. A.

NEGRETTI & ZAMBRA,

SOLE MAKERS OF

JORDAN'S (PATENT) SUNSHINE RECORDER.



New Simplified Model,
adjustable for any
latitude, and thor-
oughly efficient.
Price £1 7s. 6d.

Sensitized Charts,
5s. per 100.

**NEGRETTI
AND
ZAMBRA,**

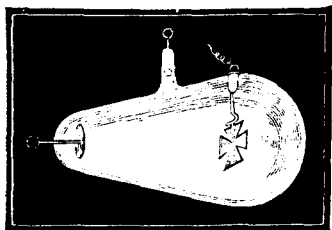
Scientific Instrument
Makers to the Queen,
38 HOLBORN VIADUCT.
Branches—45 CORNHILL,
122 REGENT STREET,
LONDON.

ILLUSTRATED DESCRIPTION POST FREE.

Telephone No. 6583. Telegraphic Address, "Negretti, London."

Figura 2. Páginas de publicidade de exemplares da revista Nature: a) volume 54, fascículo 1385, datado de 14 de maio de 1896;

THE NEW LIGHT AND THE NEW PHOTOGRAPHY.



CROOKES' RADIANT MATTER TUBES, for Experiments, supplied at the shortest notice. Various patterns and sizes kept in stock. Any design made to order.

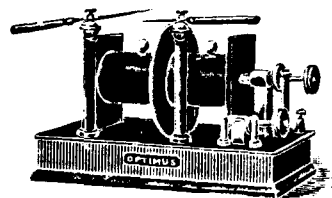
J. J. HICKS

(THE ORIGINAL MAKER OF CROOKES' RADIOMETERS),

8, 9, & 10 HATTON GARDEN, LONDON, E.C.

Telegraphic Address—'LENTICULAR, LONDON.'

RÖNTGEN'S X-RAY PHOTOGRAPHY.



Specimen Shadowgraphs for Magic Lantern, 1s. each.

"OPTIMUS" INDUCTION COILS.

Giving Sparks of the following lengths:

Inch Spark	1/2	1	1 1/2	2	3	4	5	6	
Price	45/-	70/-	£5	£6	£8	£10	£13	£15	£18

Larger, to order.

"INTENSITY COILS: HOW MADE AND HOW USED," Stiff Boards, ONE SHILLING.

PERKEN, SON & RAYMENT,

99 HATTON GARDEN, E.C.,
HOLBORN VIADUCT,

LONDON.

Apparatus for estimation of sulphur in spent oxide.



FREDK. JACKSON & Co.

(Late MOTTERSHEAD & CO.),

14 CROSS STREET, MANCHESTER

Goods Entrance: 10 Half-Moon Street.

LABORATORY FURNISHERS,

Importers, Manufacturers, and Dealers in
**CHEMICAL AND PHYSICAL
APPARATUS**

Of every Description.

Fine Chemicals, Volumetric Solutions,
Plain and Stoppered Bottles,

AND EVERY LABORATORY REQUIREMENT.
Illustrated Catalogue of Apparatus, with Price List
of Chemicals, free on application.

Telegraphic Address—"APPARATUS, MANCHESTER."
Telephone Number—2038.

RADIOGRAPHY.



BRADY & MARTIN'S REGD. VACUUM TUBE

(Regd. No. 272103) for the "NEW PHOTOGRAPHY,"

Each 21/- post free.

With this Tube, using a 3-inch Spark Coil, a photograph of the hand has been taken in 1/2 minute. In this Tube the inclined platinum disc which is the anode is the source of the X-rays, and not the glass as in other tubes.

BATTERIES, INDUCTION COILS, &c. Prices on application.

BRADY & MARTIN,
SCIENTIFIC INSTRUMENT MAKERS,
NEWCASTLE - ON - TYNE.

SCIENTIFIC WORTHIES.

The following is a list of the Steel Portraits that have appeared in the above Series:—

MICHAEL FARADAY.

THOMAS HENRY HUXLEY.

CHARLES DARWIN.

JOHN TYNDALL.

SIR GEORGE GABRIEL STOKES.

SIR CHARLES LYELL.

SIR CHARLES WHEATSTONE.

SIR WYVILLE THOMSON.

ROBERT WILHELM BUNSEN.

LORD KELVIN.

BARON ADOLF ERIK NOR-

DENSKJÖLD

HERMANN L. F. HELMHOLTZ.

SIR JOSEPH DALTON HOOKER.

WILLIAM HARVEY.

SIR GEORGE B. AIRY.

J. LOUIS R. AGASSIZ.

JEAN BAPTISTE ANDRÉ DUMAS.

SIR RICHARD OWEN.

JAMES CLERK MAXWELL.

JAMES PRESCOTT JOULE.

WILLIAM SPOTTISWOODE.

ARTHUR CAYLEY.

SIR C. W. SIEMENS.

JOHN COUCH ADAMS.

JAMES JOSEPH SYLVESTER.

DMITRI IVANOWITSH MEN-

DELEEF.

LOUIS PASTEUR.

SIR ARCHIBALD GEIKIE.

SIR JOSEPH LISTER.

N.B.—The Portrait of Sir A. Geikie and Sir J. Lister belong to a New Series, and are Photogravures.

Proof impressions of these, printed on India paper, may be had from the Publishers, price 5s. each; or the Set of 29 Portraits in a Handsome Portfolio for £7 10s., carriage paid. The Portfolio may be had separately, price 6s.

Cheques and Money Orders payable to **MACMILLAN & CO., Limited.**

OFFICE OF "NATURE," 29 BEDFORD STREET, STRAND, W.C.

Printed by RICHARD CLAY AND SONS, LIMITED, at 7 and 3 Bread Street Hill, Queen Victoria Street, in the City of London, and published by MACMILLAN AND CO., LIMITED, at 29 Bedford Street, London, W.C., and 66 Fifth Avenue, New York.—THURSDAY, May 28, 1896.

Figura 2. b: volume 54, fascículo 1388, datado de 28 de maio de 1896. Pode-se observar a presença de anúncios publicitários sobre a vendas de tubos e acessórios de raios-X, inclusive bobinas de indução, de diversos fabricantes.

magnéticos em virtude de serem constituídos, como já mencionado, por pares de partículas positivas e negativas unidas entre si.

A divergência entre os dois cientistas só encontrou solução definitiva quando, em 1912, Max von Laue (1879-1960) descobriu a difração de raios X.

A DESCOBERTA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em 1900 Röntgen foi indicado para ocupar a cadeira de física experimental da Universidade de Munique, cujo corpo de investigadores incluía o famoso mineralogista e cristalógrafo P. Groth, responsável pela primeira classificação de minerais de acordo com sua composição química, índices de refração, parâmetros reticulares, etc. A Universidade também abrigava um corpo de físicos teóricos liderados por A. Sommerfeld, a cujo grupo pertencia P. Debye e que, em 1909, recebeu Max von Laue, vindo da Universidade de Berlin, onde havia trabalhado com Max Planck.

Em janeiro de 1912, P.P. Ewald elaborava sua tese de doutoramento sob orientação de Sommerfeld, quando conversou com Laue e expôs suas conclusões sobre um modelo matemático da passagem de luz por arranjos periódicos de dipolos elétricos⁸. Laue manifestou interesse em saber se o modelo funcionaria caso o comprimento de onda fosse menor do que as distâncias interatômicas no cristal, pois imaginava que esta condição poderia ser satisfeita pelos raios X. Tendo recebido resposta afirmativa, restava a Laue buscar comprovação experimental de suas idéias. W. Friedrich, então pesquisador assistente nos laboratórios de Sommerfeld, ofereceu-se para tentar um experimento de interação da nova radiação com a matéria, auxiliado por P. Knipping, recém pós-graduado sob orientação de Röntgen. Após uma tentativa fracassada, Friedrich e Knipping obtiveram sucesso em gravar sobre uma placa fotográfica o padrão de difração de raios X produzido por um cristal de sulfato de cobre. Laue aplicou seus conhecimentos da teoria de difração de luz por redes aos cristais e, com sucesso, explicou a difração pelos átomos do cristal. Ainda em 1912, foram publicados os primeiros trabalhos sobre difração de raios X nos "Proceedings of the Royal Bavarian Academy of Science" e nos *Annalen der Physik*¹⁰. A primeira fotografia de difração obtida por meio da técnica de Laue está mostrada na figura 3.

Em sua explicação, Laue argumentou que o cristal deveria atuar como uma rede de difração óptica tridimensional na qual

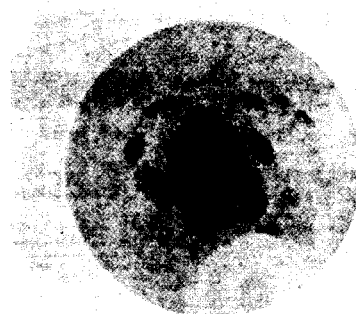


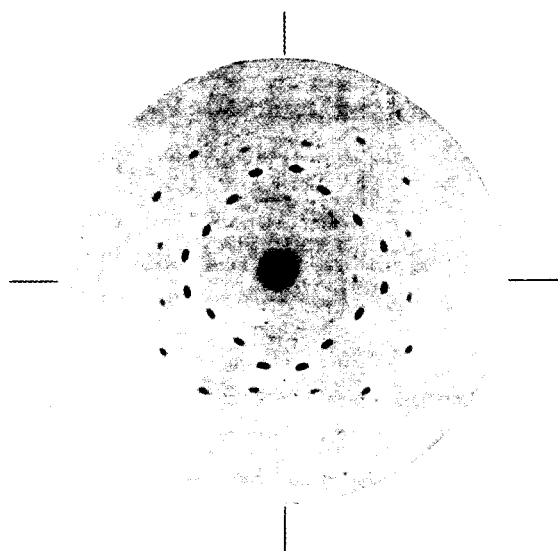
Figura 3. A primeira fotografia de difração de raios-X (difratograma) obtida há cem anos atrás por Laue e colaboradores, utilizando um cristal de sulfato de cobre, por ocasião da descoberta desta. (Foto extraída de: Friedrich, W., Knipping, P. e Laue, M. von.; Ann. Phys. (1913), 41, 971).

os átomos se comportam como fontes secundárias de radiação. Uma estimativa do parâmetro da rede indicava $\approx 10^{-8}$ cm, enquanto que cálculos teóricos executados por Koch e Sommerfeld¹¹ sugeriam comprimento de onda da ordem de 10^{-9} cm para os raios X. As condições para difração estavam então satisfeitas!

Friedrich e Knipping substituíram o cristal de sulfato de cobre por outro, de sulfeto de zinco (zinblende), de melhor qualidade, e o orientaram de tal modo que a radiação incidisse perpendicularmente à uma de suas faces. Obtiveram um resultado consideravelmente melhor do que o primeiro, como pode ser visto na figura 4, junto com a interpretação dada por Laue.

Este considerou que os raios X, incidindo na direção arbitrária z do cristal, exibiam condição de difração conforme o esquema da figura 5. A rede cristalina se repete nas direções OX , OY e OZ em intervalos a . Um feixe difratado faz ângulo θ_1 , θ_2 , e θ_3 com os eixos x , y e z respectivamente. As diferenças de percurso entre raios difratados por pontos adjacentes da rede cristalina são: $a \cdot \cos\theta_1$; $a \cdot \cos\theta_2$ e $a(1 - \cos\theta_3)$. Portanto, as condições de Laue para a ocorrência de difração são: $\cos\theta_1 = h_1\lambda/a$; $\cos\theta_2 = h_2\lambda/a$ e $1 - \cos\theta_3 = h_3\lambda/a$, onde $h_{1,2,3}$ são números inteiros.

As relações de Laue estariam corretas se ele considerasse a existência de valores de comprimento de onda distintos tais que $\lambda/a = 0,0377$; $0,0563$; $0,0663$; $0,0895$; $0,1051$; $0,1428$ e $0,182$.



- $\lambda/a = 0,0377$
- ⊙ $\lambda/a = 0,0563$
- × $\lambda/a = 0,0663$
- $\lambda/a = 0,1051$
- + $\lambda/a = 0,182$

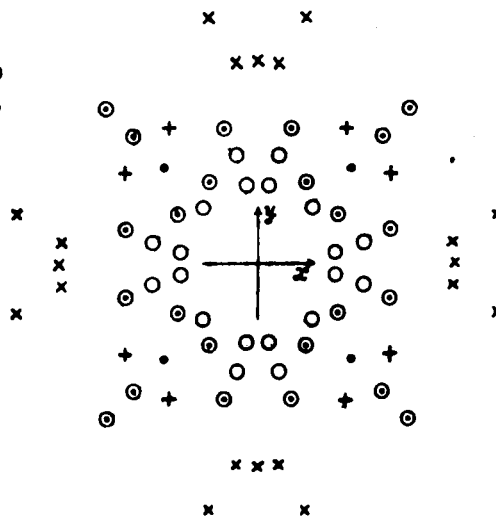


Figura 4. Foto registrada pelos mesmos autores da foto 3, utilizando um cristal de sulfeto de zinco, de qualidade superior ao de sulfato de cobre. Observar a melhora significativa nos resultados de difração, bem como o diagrama esquemático proposto por Laue para explicar a natureza das manchas de difração. (Foto extraída de: Friedrich, W., Knipping, P. e Laue, M. von.; Ann. Phys. (1913), 41, 971).

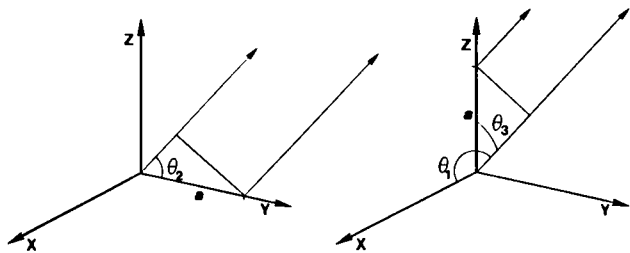


Figura 5. Esquema para explicar a difração dos raios X pelo cristal de sulfeto de zinco (zinblend).

Embora insatisfatória do ponto de vista quantitativo, uma vez que manchas de difração presentes nas previsões acima não apareciam na fotografia, não havia dúvida de que Laue estava correto nas suas conclusões de que estes eram gerados por difração.

Quem mais se interessou pelo trabalho de Laue foram William Henry Bragg e seu filho, William Lawrence Bragg (1890-1971), que naquela época trabalhava sob orientação de J. J. Thomsom.

Henry Bragg estava especialmente interessado nas propriedades espectroscópicas dos raios X, tendo deixado para seu filho a tarefa de estudar estruturas cristalinas.

O trabalho de Lawrence Bragg consistiu em reinterpretar os resultados obtidos por Friedrich e Knipping, pressupondo inicialmente a existência de um espectro contínuo de radiação incidindo sobre um cristal e considerando que este atuasse como um conjunto de planos atômicos sobrepostos, tal que cada um deles refletisse apenas uma fração da onda incidente. A diferença de percurso entre as diversas frações refletidas é descrita por:

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

De acordo com suas próprias palavras¹²,

"The atoms composing the crystal may be arranged in a great many ways in systems of parallel planes, the simplest being the cleavage planes of the crystal. I propose to regard each interference maximum as due to reflections of the pulses of the incident beam in one of these systems. Consider the crystal as divided up in this way into a set of parallel planes. A minute fraction of the energy of a pulse traversing the crystal will be reflected from each plane in succession, and the corresponding interference maximum will be produced by a train of reflected pulses. The pulses in the train follow each other at intervals of $2 \cdot d \cdot \cos\theta$, where θ is the angle of incidence of the primary rays on the plane, d is the shortest distance between successive identical planes in the crystal. Considered thus, the crystal actually "manufactures" light of definite wave-lengths, much as, according to Schuster, a diffraction grating does. The difference in this case lies in the extremely short length of the waves. Each incident pulse produces a train of pulses and this train is resolvable into a series of wave-lengths $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \lambda/4$ &c, where $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \cos\theta$ ".

Vale lembrar que nesse artigo L. Bragg considerou o ângulo θ entre o raio incidente e a superfície do cristal, razão pela qual na equação aparece $\cos\theta$ e não $\sin\theta$.

A partir desse trabalho pioneiro, ele teve condições de executar e interpretar experimentos de difração por cristais de estruturas simples. Para tanto, ele e seu pai construíram um detector de raios X baseado em câmaras de ionização. Com esse dispositivo, a determinação de estruturas começou a caminhar a passos largos. Os haletos alcalinos foram os primeiros cristais a terem suas estruturas completamente elucidadas, juntando-se a eles a interpretação da estrutura de alguns sulfetos dos grupos das piritas e das blendas¹³.

Já na metade do século dezoito, R. J. Haüy havia elaborado a hipótese de que os cristais fossem constituídos por pequenos blocos uniformes repetidos periodicamente nas três dimensões¹⁴.

Isto levou-o a desenvolver a lei dos índices racionais, popularizada por W. H. Miller cerca de cem anos depois¹⁵. Foi por esta época que Bravais elaborou sua teoria de redes cristalinas¹⁶, conhecida como teoria das moléculas poliédricas, que pode ser sintetizada como segue:

- i) A molécula constituinte do cristal (isto é, o "motivo" da sua estrutura interna) não preenche totalmente o espaço.
- ii) Essa molécula tem a simetria de um poliedro que não é, necessariamente, a de um paralelepípedo.
- iii) A distribuição das moléculas poliédricas obedece a um esquema triperiódico, designado por rede cristalina.

Dessa forma, o conhecimento até então existente sobre estruturas cristalinas permitiu a Lawrence Bragg explicar a difração de raios X pelos haletos alcalinos, supondo que estes exibissem estrutura cúbica tridimensional com alternância de átomos alcalinos e halogênios¹⁷, conforme mostrado na figura 6.

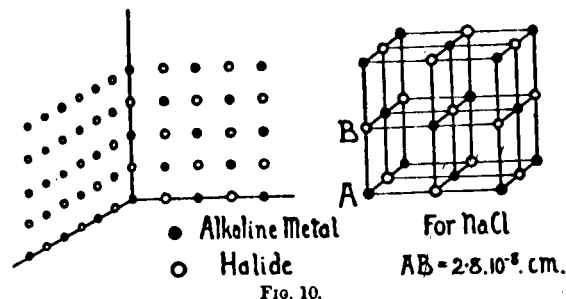


FIG. 10.

Figura 6. Estrutura cristalina proposta por Lawrence Bragg para cristais de cloreto de sódio. (Foto extraída de: Bragg, W. L.; Proc. R. Soc. London Ser. A (1914), 89, 248).

Curiosamente, os Bragg continuaram suas pesquisas ainda adotando o modelo corpuscular para os raios X, considerando a difração como produto da colisão deles com os elétrons do material-alvo, causando emissão de radiação.

Dessa forma os diversos feixes difratados pelo cristal foram considerados como "reflexões" pelos diversos conjuntos de planos atômicos que podem ser distinguidos no cristal, estando a distância d entre esses planos correlacionada matematicamente com o comprimento de onda λ e o ângulo de difração θ por,

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

Estando a estrutura do NaCl estabelecida, foi possível calcular as dimensões e a massa da "molécula" de cloreto de sódio. Cada pequeno cubo de dimensão AB (Fig.6) contém meia "molécula" de NaCl tal que,

$$(1/2)M \cdot m = \rho(AB)^3$$

M = "peso molecular" do NaCl em unidades atômicas de massa
 m = massa do hidrogênio em gramas
 ρ = densidade do cristal em gramas/cm³
 AB = comprimento da aresta da cela cúbica

Bragg encontrou o valor de $2,8 \times 10^{-8}$ cm para a distância interplanar d_{100} (correspondente à distância AB) na cela unitária do cristal. Estava assim estabelecida a primeira escala de medidas para dimensões atômicas em cristais, que viria a ser muito útil nas determinações de comprimentos de onda de raios X.

Os arranjos cristalinos assim determinados pareciam exibir simetria cúbica perfeita, de tal modo que L. Bragg sugeriu que fossem constituídos por associações eletrostáticas de pares alternados de íons haleto e alcalino, sem a necessidade da existência de ligações covalentes de qualquer natureza nos arranjos.

No início do século, químicos e físicos discordavam entre si sobre a natureza das ligações químicas¹⁸. Para os físicos, as idéias

de Kossel, da completa transferência de elétrons de um átomo para outro eram verdadeiras para todos os compostos. Isso implicava no fato de que os elétrons deveriam exibir elevada mobilidade. Os químicos, por outro lado, discordavam dessa alta mobilidade, incoerente com o fato de que as moléculas têm formas definidas e estáveis, se apegando às idéias de G. N. Lewis, que preconizava a existência de ligações covalentes e emparelhamento de elétrons para todos os compostos¹⁹.

Dessa forma, a descoberta de estruturas químicas tridimensionais que não exibiam sequer traços da existência de ligações em direções privilegiadas, trouxe considerável desconforto no meio científico da época, notadamente entre químicos, que supunham serem estas de natureza molecular para todos os compostos. As "ligações" entre sódio e cloro tinham sido explicadas pela teoria de valência e Bragg havia subvertido esta idéia, demonstrando ser ela falsa, uma vez que em seus experimentos ele não havia encontrado nenhuma evidência de ligações preferenciais entre átomos nos arranjos tridimensionais examinados. O repúdio às novas idéias pode ser sentido nesta carta, publicada na revista Nature em 1927 pelo químico de terpenos H. E. Armstrong²⁰:

Poor Common Salt!

"Some books are lies frae (sic) end to end", says Burns. Scientific (save the mark) speculation would seem to be on the way to this state! Thus on p.405 of Nature, of Sept. 17, in a letter on prof. Lewis's light corpuscles, the statement is made by the writer, that 'speculation', by Prof. Lewis, about the quantum, "is repugnant to common sense". Again, on p.414 prof. W. L. Bragg asserts that "In sodium chloride there appear to be no molecules represented by NaCl. The equality in number of sodium and chlorine atoms is arrived at by a chess-board pattern of these atoms; it is a result of geometry, and not of a pairing-off of the atoms".

This statement is more than "repugnant to common sense". It is absurd to the n...th degree, not chemical cricket. Chemistry is neither chess nor geometry, wathever X-ray physics may be. Such unjustified aspersion of the molecular character of our most necessary condiment must not be allowed any longer to pass unchallenged. A little study of the Apostle Paul may be recommended to Prof. Bragg, as a necessary preliminary even to X-ray work, specially as the doctrine has been insistently advocated at the recent Flat Races at Leeds, that science is the pursuit of truth. It were time that chemists took charge of chemistry once more and protected neophytes against the worship of false gods: at least taught them to ask for something more than chess-board evidence".

A descoberta das ligações de natureza eletrostática em compostos cristalinos foi uma das mais notáveis contribuições de Lawrence Bragg à ciência. Ele tornou-se diretor da Royal Institution de Londres em 1954, onde introduziu uma série de melhorias, com laboratórios de demonstração científica de baixo custo para crianças, cursos para professores e lições de ciências para funcionários. Palestrante de muita popularidade, foi exaustivamente requisitado para falar no rádio e televisão. Em uma idade em que muitos cientistas perdem interesse pela pesquisa, fundou um grupo de pesquisadores para trabalhar na determinação da estrutura de substâncias orgânicas, tendo se aposentado em 1965 aos setenta e cinco anos de idade. Poucos nomes foram tão importantes e dedicados à ciência e sua difusão como os Bragg.

Um belo exemplo de clareza e simplicidade de seus escritos pode ser avaliado em um seminário proferido por W. H. Bragg aos químicos por ocasião da reunião da Chemical Society de 3 de fevereiro de 1916, intitulada "The Recent Work on X-Rays and Crystals and Its Bearing on Chemistry"²¹. Neste trabalho ele descreve os princípios da difração, ilustra com belas figuras a noção de rede espacial bidimensional, estende o conceito

para redes cristalinas tridimensionais, exhibe fotos de modelos da estrutura do diamante, prova a existência do movimento de vibração dos átomos em cristais e como calcular seu coeficiente de dilatação térmica, e procura introduzir para uma platéia de químicos a idéia de que molécula como entidade distinguível e independente não se aplica à estruturas cristalinas iônicas.

A DESCOBERTA DO ESPECTRO DE RAIOS X

A fim de examinar melhor as propriedades da radiação refletida em cristais, Henry Bragg construiu um espectrômetro constituído por um tubo emissor, um cristal refletor e uma câmara de ionização. O novo aparelho, além de proporcionar melhores condições para estudo de estruturas cristalinas por parte de seu filho Lawrence, também permitiu a Barkla descobrir o espectro de raios X emitidos por metais. Conforme citado anteriormente, Barkla verificou que, quando estimulados por raio X incidente, os metais emitem dois tipos de radiação característica²², que ele chamou de K e L. O critério de "qualidade" utilizado para diferenciar os dois tipos foi a medida da intensidade de absorção, tal que radiações mais penetrantes foram classificadas como "duras", enquanto que radiações menos penetrantes foram classificadas de "moles". Usando folhas de alumínio de espessura 0,1 mm como absorvedores colocadas entre a fonte de raios X e o detector Barkla concluiu que²²,

"An element, when irradiated, emits a characteristic harder K radiation, and a softer L radiation... The hardness of both types increases with atomic weight.

An element can only emit a characteristic radiation when stimulated by X-rays which are harder than the characteristic.

In general the absorption of rays increases rapidly with the atomic weight of the absorber, as Röntgen had noted in his original paper. There is, however, a discontinuity in the absorption. As the hardness of the radiation is increased, it is absorbed less and less by a given element until its quality reaches the quality of the radiation characteristic of the element. At that point there is an abrupt rise in the absorption, followed by a further steady decline as the radiation becomes still harder".

Com o advento do espectrômetro, as observações acima foram generalizadas e expressas de maneira mais simples e quantitativa. As chamadas "qualidades" de Barkla foram definidas como comprimento de onda, sendo os raios X "duros" obviamente de comprimento de onda menor que os "moles".

Einstein havia explicado o efeito fotoelétrico assumindo que fotoelétrons seriam emitidos de uma superfície metálica se se considerasse a radiação incidente sobre esta como "pacotes" de energia descritos por $E = h\nu$, onde ν seria a frequência de onda da luz e h a constante de Planck ($h = 6,55 \times 10^{-27}$ erg.s). Inversamente, elétrons com energia E podem emitir luz na frequência ν , de acordo com a mesma relação. Esta proposição abriu caminho definitivo para a prova da natureza ondulatória dos raios X quando Whiddington²³, em 1911, mediu a energia requerida pelos elétrons emitidos pelo filamento do tubo de raios X para produzir as radiações características da platina. Whiddington encontrou o valor $2,3 \times 10^{-8}$ erg, em excelente concordância com a energia calculada de acordo com a equação de Planck e Einstein para o efeito fotoelétrico (no caso da platina $E = 2,05 \times 10^{-8}$ erg). Assim, a natureza dos raios X estava elucidada, dezesseis anos após sua descoberta.

A EXTRAORDINÁRIA CONTRIBUIÇÃO DE MOSELEY

Enquanto Laue fazia suas descobertas sobre a difração, o jovem Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915) trabalhava com radiatividade no grupo de Manchester. Ele iniciou então um trabalho em colaboração com Charles G. Darwin sobre as novas descobertas de Laue num momento em que dois fatos de extrema importância estavam acontecendo e que iriam

transformar significativamente a ciência. Primeiro, Rutherford em 1911 havia estabelecido a existência do núcleo atômico ao interpretar corretamente os experimentos de Geiger e Marsden sobre o espalhamento de partículas alfa por átomos. Segundo, um jovem dinamarquês, impressionado e atraído pela fama daquele laboratório que era considerado a "Meca" da Física, chegava a Manchester para prosseguir seus estudos sobre a constituição atômica. Seu nome era Niels Henrik David Bohr.

Moseley publicou seus resultados em dois artigos com os títulos de "The Reflexion of the X-Rays"²⁴ e "The High-Frequency Spectra of the Elements"²⁵, um deles em colaboração com Darwin, então professor de física matemática em Manchester.

A grande idéia de Moseley foi ter construído tubos de raios X com alvos metálicos intercambiáveis, com os quais ele examinou os espectros da série de elementos desde o cálcio até o zinco, obtendo sua famosa fotografia, mostrada na fig.7.

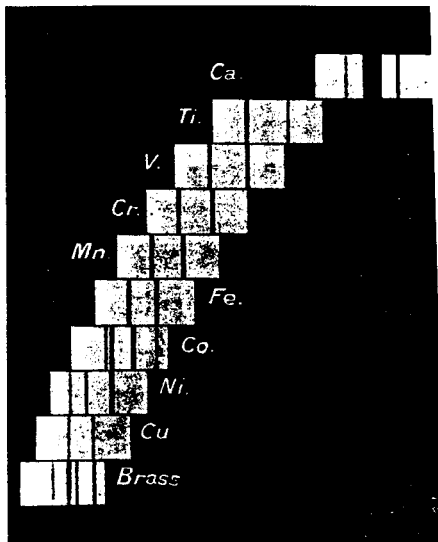


Figura 7. Fotografias obtidas por Moseley contendo o espectro de raios-X para diversos elementos consecutivos (notar a ausência do Escândio), que serviu de ponto de partida para a sistematização destes pela ordem de seu número atômico na tabela periódica. (Foto extraída de: Moseley, H. G. J.; Phil. Mag. Ser. 6, (1913), 26, 1024).

Nos espectros de cada elemento aparecem as linhas K_{α} e K_{β} , características de cada metal, em progressão regular com a série periódica. Pode-se observar a lacuna deixada pelo Escândio, e que alguns elementos, devido à impurezas, exibem linhas de seus vizinhos.

Moseley estendeu seus estudos a uma vasta gama de elementos, desde o Alumínio até o Ouro. Ao mesmo tempo, W. H. Bragg mostrou que as frequências das linhas K eram aproximadamente proporcionais ao quadrado dos pesos atômicos dos elementos, de tal sorte que Moseley correlacionou a série periódica com a raiz quadrada das frequências dos raios X, obtendo retas bem características, mostrando que o que particulariza e identifica um elemento é sua carga nuclear, e não o seu peso atômico. Sob esse aspecto, é interessante ler as próprias observações do cientista²⁴:

"We have here a proof that there is in the atom a fundamental quantity, which increases by regular steps as we pass from one element to the next. This quantity can only be the charge on the central positive nucleus, of the existence of which we already have definite proof.

We are therefore led by experiment to the view that N (i.e. the number of positive electronic charges on the nucleus) is the same as the number of the place occupied by the element in the periodic system. This atomic number is then for H, 1,

for He, 2, for Li, 3,...for Ca, 20,...for Zn, 30 etc. This theory was originated by Broek and since used by Bohr. We can confidently predict that in the few cases in which the order of the atomic weights clashes with the chemical order of the periodic system, the chemical properties are governed by N, while A itself is probably a complicated function of N. The very close similarity between the X-ray spectra of the different elements shows that these radiations originate inside the atom, and have no direct connexion with the complicated light-spectra and chemical properties which are governed by the structure of its surface.

Soddy has pointed out that the chemical properties of the radioelements are strong evidence that this hypothesis is true for the elements from thallium to uranium, so its general validity would now seem to be established.

Now if either the elements were not characterized by these integers, or any mistake had been made in the order chosen or the number of places left for unknown elements, these regularities would at once disappear. We can therefore conclude from the evidence of the X-ray spectra alone, without any theory of atomic structure, that these integers are really characteristic of the elements. Further, as it is improbable that two different stable elements should have the same integer, three, and only three more elements are likely to exist between Al and Au. As the X-ray spectra of these elements can be confidently predicted, they should not be difficult to find."

Pode-se notar a ausência dos elementos 43, 61 e 75 no trabalho original de Moseley. Posteriormente estes elementos foram descobertos e nomeados como Tecnécio, Promécio e Rênio. Ressalte-se ainda que alguma confusão existia no grupo das terras raras, pois o número atômico 72 (Háfnio) foi incorretamente atribuído ao Lutécio.

Conhecida como lei de Moseley, a descoberta acerca dos números atômicos constitui-se um marco fundamental para o entendimento da estrutura atômica e da constituição da matéria. Ele concluiu corretamente que existiam somente noventa e dois elementos químicos na tabela, até o urânio, e quatorze elementos das chamadas terras raras, além de prever a existência de três outros (de fato quatro) ainda ausentes da série periódica.

Moseley entrou para o exército inglês por ocasião da primeira guerra mundial, vindo a falecer em 10 de agosto de 1915, na batalha de Suvla Bay em Gallipoli, Turquia, com vinte e sete anos de idade, privando a humanidade de um dos seus mais promissores físicos experimentais.

Por justiça e por este trabalho Moseley será sempre lembrado como o descobridor do número atômico.

A DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ÁTOMO

Quinze anos antes de Moseley elaborar seu brilhante trabalho, J. R. Rydberg havia revisado a fórmula empírica de Balmer e, introduzindo o conceito de número de onda ($n = 1/\lambda$), havia generalizado os números de onda das linhas espectrais do hidrogênio com a equação²⁶:

$$N = N_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

onde:

N = número de onda
 N_0 = constante de Rydberg
 n, m = números inteiros

Borh assumiu que a equação de Planck e Einstein para o efeito fotoelétrico ($E = h\nu$) valia para as linhas de emissão dos espectros atômicos e introduziu o conceito de níveis

de energia eletrônicos, tal que a diferença entre dois níveis fosse descrita por²⁷:

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Assumiu ainda que o momento angular do elétron em um "estado estacionário" fosse um múltiplo de $h/2\pi$ tal que,

$$mvr = nh/2\pi$$

Combinando com a condição de equilíbrio $mv^2/r = e^2/r^2$, a equação de Rydberg pode ser expressa como,

$$v = \{2\pi^2 me^4 / h^3\} \{1/n_2^2 - 1/n_1^2\}$$

O valor de $2\pi^2 me^4/h^3$ é igual à constante de Rydberg (N_0).

Moseley estendeu a equação de Rydberg aos raios X. Mostrou que o espectro da linha K dos elementos se deve à energia emitida por um elétron quando decai do nível L para o nível K da estrutura eletrônica do átomo. Sedimentou assim a noção de camadas eletrônicas e explicou a origem das radiações K_α e K_β emitidas pelos átomos. O segredo da estrutura eletrônica dos átomos estava desvendado!

Em escassos quatro anos de trabalho, Moseley havia revolucionado a química e a física. No silêncio de seu laboratório a Natureza, perscrutada e estimulada pela curiosidade de brilhantes aventureiros da Ciência, lhe havia sussurrado aos ouvidos um de seus mais belos mistérios, e os raios X tinham sido a ferramenta de Moseley em sua investigação. Ele tinha consciência da importância de sua descoberta e nela havia trabalhado dias e noites com afinco. Sua dedicação, somada à de físicos e de químicos pioneiros, abriu as portas dos segredos da estrutura da matéria.

A próxima etapa no desenvolvimento das técnicas de raios X envolveu a determinação de intensidades absolutas de difração. Darwin, amigo pessoal de Moseley, foi o primeiro a propor um formalismo satisfatório para cálculo da intensidade²⁸, cuja validade foi testada quatorze anos depois, quando James, Waller e Hartree provaram a existência da energia do ponto zero em cristais²⁹, medindo as intensidades difratadas do NaCl e comparando-as com valores teóricos previstos por cálculos que correlacionavam a teoria de Waller e Wentzel para o espalhamento da radiação por átomos, com a distribuição eletrônica de Schrödinger para átomos de sódio e cloro com medidas do poder espalhador destes átomos à temperatura do ar líquido³⁰. James, Waller e Hartree constataram que, para a temperatura do zero absoluto, alguma energia remanescente deveria existir no cristal²⁹:

"...Application of the laws of scattering to the distribution of charge calculated for the sodium and chlorine atoms, enables us to calculate the coherent atomic scattering for X-radiation, as a function of the angle of scattering... From the observed scattering power at the temperature of liquid air, and from the measured value of the temperature factor, we can, by applying the theory of the temperature effect, calculate the scattering power at the absolute zero or rather for the atom reduced to a state of rest. The extrapolation to a state of rest will differ according to whether we assume the existence or absence of zero-point energy in the crystal lattice".

"...for both chlorine and sodium there is a very agreement between the calculated values of scattering and the observed values corrected, assuming the existence of the zero-point energy."

"It is found that the scattering curves so calculated agree very close with the experimental curves on the assumption that the crystal possesses zero-point energy of amount half a quantum per degree of freedom, as proposed by Planck."

Estava assim estabelecida a primeira evidência experimental da existência da energia do ponto zero.

DA INTRODUÇÃO DAS SÉRIES DE FOURIER AOS DIAS DE HOJE

Uma significativa evolução na determinação de intensidades difratadas aconteceu por ocasião da introdução das séries de Fourier, feita por W. H. Bragg. Ele correlacionou a variação periódica da densidade eletrônica de cristais com a periodicidade natural das séries de Fourier³¹, obtendo enorme sucesso no cálculo de intensidades difratadas e conseqüentemente na determinação de estruturas cristalinas.

O próximo passo foi o uso de funções de auto-correlação das séries de Fourier, introduzidas por Patterson³², que conseguiu contornar o problema da perda de informação sobre a fase das ondas difratadas em experimentos de raios X.

A introdução das funções de Patterson promoveu significativa melhora na determinação de estruturas cristalinas e permitiu a elucidação das estruturas de diversos materiais inorgânicos tais como silicatos, vidros, metais e ligas, piroxênios, crisotilos (minerais de estrutura fibrosa) e anfibólitos. A aplicação das funções de Patterson associadas ao uso de átomos pesados, adicionados à estruturas complexas sem que ocorram modificações significativas destas (substituição isomórfica) facilita grandemente a determinação de tais estruturas pois tais átomos são facilmente localizáveis uma vez que exibem elevado poder espalhador, servindo de referência para localização dos demais átomos na cela unitária. Contudo, foi o surgimento dos métodos diretos que permitiu a extensão das técnicas de raios X à compostos orgânicos, constituídos essencialmente por átomos leves, que exibem baixo poder espalhador (o espalhamento de raios X é proporcional ao peso atômico). Os métodos diretos, entretanto, só podem ser aplicados a cristais cuja unidade assimétrica da cela unitária contenha até no máximo cerca de cem átomos excetuando-se os hidrogênios.

O estudo das funções de Patterson associadas à obtenção de múltiplos derivados isomórficos com átomos pesados permitiu a determinação estrutural de macromoléculas, especialmente biomoléculas, podendo-se afirmar que a mais extraordinária conseqüência disso foi, sem sombra de dúvida, a determinação da estrutura de proteínas. Isto foi possível somente após Pauling e Corey terem estabelecido a estrutura das hélices- α ³³ e Perutz haver provado a existência dessas em proteínas³⁴. O vasto trabalho de determinação da estrutura da primeira proteína, a mioglobina, coube a Kendrew, que analisou cerca de 25000 reflexões originadas por monocristais desta³⁵.

A análise destes biopolímeros causou uma revolução e uma corrida na busca da elucidação da estrutura e funções das macromoléculas em seres vivos, num processo de auto-alimentação de geração de conhecimento. As belas imagens tridimensionais coloridas de proteínas e duplas-hélices que hoje ilustram os livros de bioquímica e as revistas especializadas constituem o maravilhoso legado de trabalho e dedicação deixado nos últimos cem anos por homens da ciência que, como Röntgen, permaneceram atentos aos mínimos detalhes observados em seus gabinetes de pesquisa.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece às Prof^{as}. Dr^{as}. Lia Queiroz do Amaral e Rosângela Itri, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela revisão, numerosas discussões e sugestões dadas a este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Shiers, G.; *Sci. Am.* (1971), **224**, 80.
2. Ewald, P. P. (ed.); *Fifty Years of X-Ray Diffraction*; cap.2; International Union of Crystallography, Utrecht (1962).

3. *Nature* (1896), **53**, 253 [letter section].
4. Röntgen, W. K.; *Nature* (1896), **53**, 274.
5. Alguns trabalhos na área médica merecem destaque:
 - a) Lockyer, J. S., Medical Applications of Röntgen's Discovery; *Nature* (1896), **53**, 324.
 - b) Edison, T. A., Effect on Eyes of the Röntgen Rays; *Nature* (1896), **53**, 421.
 - c) Meek, A.; A Biological application of Röntgen Photography; *Nature* (1896) **54**, 8.
 - d) McIntyre, J.; Application of Röntgen Rays to the Soft Tissues of the Body; *Nature* (1896), **54**, 451.
 O primeiro "review", já pode ser lido em: Recent Research on Röntgen Rays; *Nature* (1896), **54**, 109.
6. Bragg, W. H.; *Phil. Mag. Ser. 6* (1907), **20**, 385.
7. Bragg, W. H.; *Nature* (1908), **77**, 270.
8. Barkla, C. G.; *Nature* (1907), **76**, 661.
9. Azzároff, L. V.; *Elements of X-Ray Crystallography*; cap.5, McGraw-Hill; New York, (1968).
10. a) Friedrich, W.; Knipping, P. e Laue, M. von; *Ann. Physik* (1913), **41**, 971.
 - b) Laue, M. von, *Ann. Phys.* (1913), **41**, 989.
 - c) Laue, M. von e Tank, F.; *Ann. Phys.* (1913), **41**, 1003.
11. a) Sommerfeld, A.; *Ann. Phys.* (1912), **38**, 473.
 - b) Koch, P. P.; *Ann. Phys.* (1912), **38**, 507.
12. Bragg, W. L.; *Proc. Cambridge Philos. Soc.* (1912), **17**, 43.
13. Bragg, W. H. e Bragg, W. L.; *Proc. Soc. London A*; (1913), **88**, 428.
14. Burke, J. G.; *Origins of the Science Of Crystals*; cap.4, University of California Press, Berkeley, (1966).
15. Azároff, V. L.; *Elements of X-Ray Crystallography*, pág.18, McGraw-Hill, New York (1968).
16. Borges, F. S.; *Elementos de Cristalografia*; cap.4, Calouste Gulbenkian, Lisboa (1980).
17. Bragg, W. L.; *Proc. R. Soc. London A*; (1914), **89**, 248.
18. Laidler, K. J.; *The World of Physical Chemistry*; cap.10; Oxford University Press; Oxford, (1993).
19. a) Klein, D. J.; *J. Chem. Ed.* (1990), **57**, 633.
 - b) Davanzo, C. U. e Chagas, A. P.; *Quim. Nova*, (1993), **16**, 152.
20. Armstrong, H. E.; *Nature*; (1927), **120**, 478.
21. Bragg, W. H.; *J. Chem. Soc. Trans.* (1916), **109**, 252.
22. Barkla, C. G. e Sadler, C. A.; *Phil. Mag.* (1908), **16**, 550.
23. Whiddington, R.; *Proc. R. Soc. London A*, (1911), **85**, 99.
24. Moseley, H. G. J. e Darwin, C. G.; *Phil. Mag. Ser. 6*, (1913), **26**, 210.
25. Moseley, H. G. J.; *Phil. Mag. Ser. 6*, (1913), **26**, 1024.
26. Rydberg, J. R.; *Z. Anorg. Chem.*, (1897), **14**, 66.
27. Bohr, N. H. D.; *Phil. Mag. Ser. 6*, (1913), **26**, 1.
28. Darwin, C. G.; *Phil. Mag. Ser. 6*, (1914), **27**, 315 e 675.
29. James, R. W.; Waller, I. e Hartree, D. R.; *Proc. Royal Soc. London Ser. A*, (1928), **188**, 334.
30. James, R. W. e Firth, E. M.; *Proc. R. Soc. London Ser. A*, (1927), **117**, 62.
31. Bragg, W. H.; *Phil. Trans. Ser. A*, (1915), **215**, 253.
32. Patterson, A. I.; *Phys. Rev.*, (1934), **46**, 372.
33. Pauling, L. e Corey, R. B.; *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* (1951), **37**, 241 e 282.
34. Perutz, M. F.; *Nature*, (1951), **167**, 1053.
35. Kendrew, J. C. e Crick, F. H. C.; *Adv. Protein Chem.*, (1957), **12**, 133.

Publicação financiada pela FAPESP