

CRONOLOGIA COMENTADA DE LA CRISTAL·LOGRAFIA I LA QUÍMICA ESTRUCTURAL

MIQUEL ÀNGEL CUEVAS-DIARTE¹ I SANTIAGO ALVAREZ REVERTER²

¹GRUP DE CRISTAL·LOGRAFIA. UNIVERSITAT DE BARCELONA. C/MARTÍ I FRANQUÈS S/N 08028 BARCELONA. SPAIN.

²GRUP D'ESTRUCTURA ELECTRÒNICA. UNIVERSITAT DE BARCELONA. C/MARTÍ I FRANQUÈS 1-11, 08028 BARCELONA. SPAIN.

Cristall prové del grec *krýos* que significa "fred gelat" o "aigua supercongelada" (segle VIII aC). Els grecs utilitzaven la paraula *krýstallos*, que significa "gel" i que en una segona accepció denominava el "cristall de roca", una varietat de quars.

Amb motiu de l'Any Internacional de la Cristal·lografia, i del centenari de la concessió dels premis Nobel relacionats amb el descobriment de la difracció de raigs X, la Biblioteca de Física i Química de la Universitat de Barcelona organitzà l'any 2014 una [exposició](#) sobre el desenvolupament històric i el fons editorial de la biblioteca d'aquests dos grans temes estretament relacionats.

Aquesta cronologia, que està lluny de pretendre ser exhaustiva, és la base conceptual de l'exposició aportant dates, autors i fites. Aquest resum està en part basat en les següents fonts:

[La Gran Aventura del Cristal](#). J. L. Amorós, ed. Universidad Complutense de Madrid, 1978.

[Historical Atlas of Crystallography](#), ed. J. Lima-de-Faria, The International Union of Crystallography, Dordrecht-Boston-Londres: Kluwer Academic Publishers, 1990.

[A través del cristal](#), M. Martínez Ripoll, J. A. Hermoso, A. Albert, eds., Capítol 2: "Una historia con claroscuros plagada de laureados Nobel". M. Martínez Ripoll, Madrid: CSIC, 2014.

[Early Days of X-Ray Crystallography](#). A. Authier. Oxford University Press, 2013.

"2014: Anno della Cristallografia. Quattro secoli di avventura", D. Aquilano. [Emmeciquadro](#), nº 52, març 2014, 1-7.

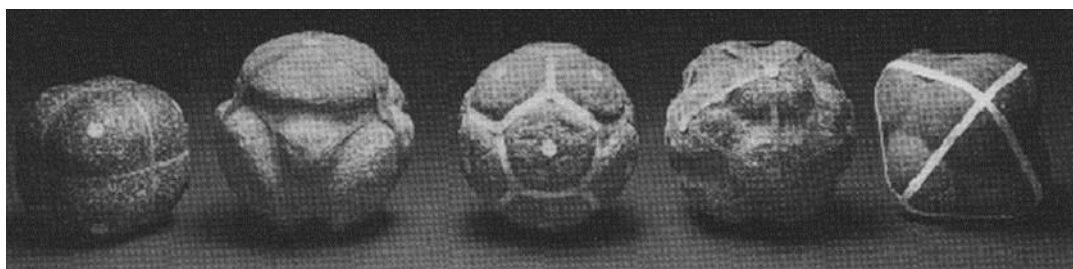
[Timelines of Crystallography](#). Pàgina web de la International Union of Crystallography.

S. IV aC - Plató (427-374 aC)

Abans del cristall

- Els sòlids platònics

Geometritza la matèria. Les matemàtiques, i en particular la geometria, constitueixen la base de tot fenomen físic. Proposa els cinc poliedres que es coneixen com a *sòlids platònics*: tetraedre (foc), octaedre (aire), icosaedre (aigua), i cub (terra), als quals s'afegiria posteriorment el dodecaedre per a representar l'univers.



S. III aC - Teofrast (372-287 aC)

Abans del cristall

- *Descripció de cristalls*

Aquest filòsof grec, deixeble d'Aristòtil, descrigué la forma regular dels cristalls al seu tractat *De lapidibus* (edició en anglès i grec, 1965).

7 aC - Strabo (ca 64 aC – 24)

Abans del cristall

- *Introducció del mot cristall*

Escriu *Geographika*, en 17 volums, en què descriu el món antic des de l'Atlàntic al riu Indus, parla de l'existència del quars a les Índies i introdueix l'ús de la paraula grega *krystallos* (cristall).

S. I d.C. - Plini el Vell (23-79)

Abans del cristall

- *Morfologia de cristalls, exfoliació*

Gran recopilador de la ciència romana en la seva *Història Natural*. Escriu sobre pedres i gemmes. Es refereix a la morfologia dels cristalls. No s'explica com és que el quars està format per cares hexagonals. Reconeix la regularitat del diamant. Parla de l'exfoliació.

1476 - Albert el Gran (1193 - 1280)

Abans del cristall

- *Mineria i Metal·lúrgia*

De Mineralibus Libre Quinque, Augsburg: Sigmund Grim[m] i Marx Wirsung, 1519. Aquest llibre és un dels tractats medievals més importants sobre mineria i metal·lúrgia, i conté observacions sobre pedres precioses i alquímia. La primera edició impresa d'aquest llibre aparegué el 1476. (Gutenberg inventa l'impremta el 1450).

1546 - Georg Agricola (1494 – 1555)

Abans del cristall

- *Mineralogia, Minería, metal·lúrgia*

De Ortu et Causis Subterraneorum [i altres obres]. Basel: Hieronymus Frobenius and Nikolaus Episcopus, 1546 (a la UB, edició de 1558). Primer manual modern sistemàtic de mineralogia. La major part d'aquesta edició de cinc obres de Georg Agricola sobre mineralogia, geologia i mineria és una refutació de les idees dels antics filòsofs, els alquimistes i els astròlegs.

1550 - Girolamo Cardanus (1501 – 1576)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- *Forma cristal·lina i empaquetament d'esferes*

Forma, geometria i estructura cristal·lina

Possiblement el primer intent d'explicar la forma dels cristalls com un empaquetament compacte d'esferes. *De Subtilitate*, Nuremberg: John Petreius, 1550.

1597 - Andreas Libavius (1571-1630)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- *Geometria dels cristalls*

Primer manual sistemàtic de química, *Alchymia*, Francfort: J. Saurius, 1606. Libavius va ser el primer en reconèixer les característiques geomètriques dels cristalls i en identificar les sals dipositades per l'evaporació d'aigües minerals mitjançant les formes dels cristalls.

1600 aprox. - Inventor desconegut

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Microscopi òptic*

Es creu que els primers microscopis òptics van ser fets a Holanda per fabricants d'ulleres cap a finals del S. XVI. Giovanni Faber encunyà el nom *microscopi* per a l'instrument de Galileo l'any 1625, mentre que Galileo li deia "occholino" o "ullet".

1611 - Johannes Kepler (1571-1630)

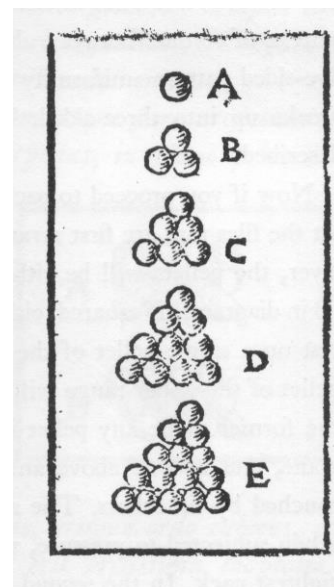
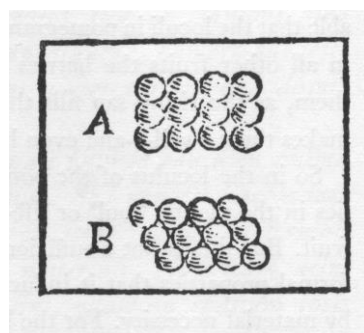
Àtoms, empaquetament, enllaços

- *Els flocs de neu*

Forma, geometria i estructura cristal·lina

S'interessa per les formes hexagonals dels cristalls de neu, i intenta justificar-les a partir de conceptes geomètrics. Les observacions les realitza gràcies a un nou instrument científic que Pierre Gassendi (1592-1665) denomina *engyscopio*, el microscopi. L'interès de Kepler pels cristalls de neu podria néixer d'una consideració neoplatònica: com és que els cristalls de neu són hexagonals quan segons els platònics l'ideal de la perfecció estava representat pels sòlids platònics, poliedres regulars sempre de simetria cúbica? [Strena Seu de Nive Sexangula](#), Francfort: Gottfried Tampach, 1611.

Seguint el redescobriment de l'atomisme dels grecs, per tal d'explicar la simetria hexagonal dels cristalls de neu, Kepler estudia l'empaquetament d'esferes idèntiques en el cos més compacte possible. Així arriba a la conclusió de que cada esfera és veïna en el pla d'altres sis a la mateixa distància, i en total dotze entre les capes inferior i superior. En aquest moment Kepler ha descobert l'empaquetament compacte d'esferes.



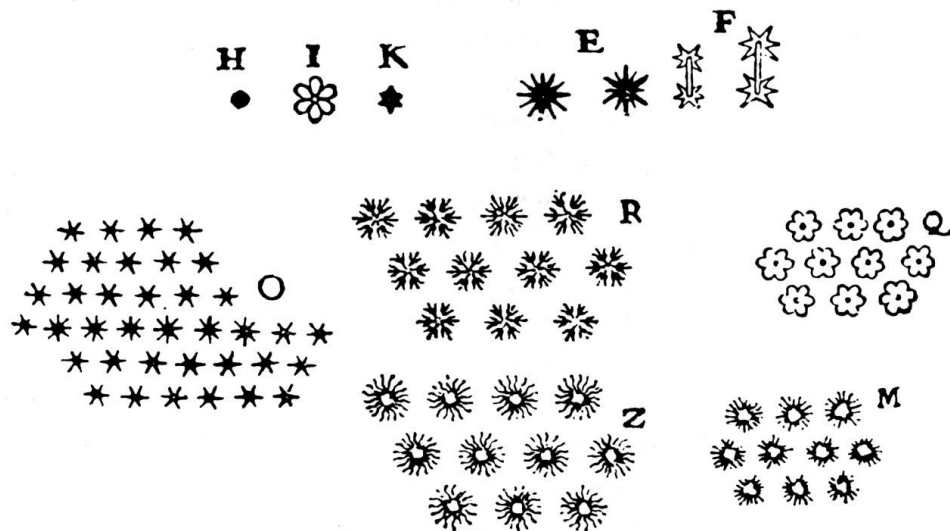
1637 - René Descartes (1596 - 1650)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- *Flocs de neu*

Forma, geometria i estructura cristal·lina

També el filòsof i matemàtic francès publica estudis sobre flocs de neu i s'ocupa de l'apilament regular de les partícules constituents dels cristalls.



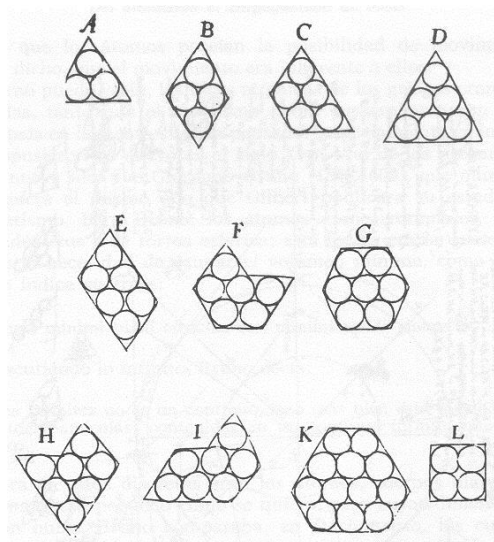
1665 - Robert Hooke (1635-1703)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- *Figures generades per esferes*

Forma, geometria i estructura cristal·lina

Hooke, deixeble de Robert Boyle (1626-1691), experimentant amb perdigons conclou que totes les figures que semblen variades deriven d'unes poques distribucions de partícules. Intenta explicar la morfologia cristal·lina a partir de l'apilament d'àtoms. A la seva obra *Micrographia* reporta la regularitat dels petits cristalls de quars observats al recent inventat microscopi i proposa que estan formats per esfèrules.



1669 - Nicolás Stensen o Nicolaus Steno (1638-1686)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- *Els angles entre les cares cristal·lines*

Les observacions sobre la morfologia cristal·lina el van conduir a la constatació que certs angles entre cares dels cristalls d'una espècie natural són constants. És la primera aproximació quantitativa en l'estudi dels cristalls i es pot considerar el punt de partida de la cristal·lografia com a disciplina independent. *De Solido intra Solidum (On Solids within Solids)*, Florència: Ex Typographia sub Signo

Stellae, 1669. Stensen també aventurà hipòtesis sobre el creixement dels cristalls a partir de solucions.

1690 - Christiaan Huyghens (1629-1695)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Àtoms elipsoidals i exfoliació

Forma, geometria i estructura cristal·lina

Proposa àtoms elipsoidals per tal d'explicar l'exfoliació de la calcita.

La llum i els cristalls

- Polarització de la llum

Descobreix la polarització de la llum per l'espai d'Islàndia: *Traité de la Lumière*, Leiden: Pierre van der Aa, 1690.

1723 - Moritz Anton Cappeller (1685-1769)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Primer tractat de cristal·lografia

El físic suís Maurice Cappeller (Kappeler, o Moritz Anton Cappeller) publica *Prodromus Crystallographiae* a Lucerna, el primer tractat sobre formes cristal·lines. Se li atribueix la introducció del mot *cristal·lografia*.

1735 - Carl Linnaeus (1707-1778)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Classificació morfològica de cristalls

Conegut pel seu sistema de classificació d'espècies biològiques, Linnaeus descriu 40 formes de cristalls minerals a *Systema Naturae*. Ara sabem que n'hi ha 47 o 48 formes.

1772 - Jean Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Bases conceptuals de la cristal·lografia

Aquest cristal·lògraf i mineralogista francès publicà el 1772 *Essai de cristallographie*, i el 1783 *Cristallographie ou description de formes propres a tous les corps de règne minéral*, que són dos pilars d'una ciència pròpia. A *Christallographie* inclou més de 450 descripcions i dibuixos de cristalls. Delisle (com també se'l coneix) defineix el cristall així:

“Cristalls són tots els cossos del regne mineral, que tenen forma polièdrica i geomètrica, formada per cares planes i que formen determinats angles”

Considera que la forma cristal·lina és la conseqüència de l'agrupació de partícules elementals, a les que es refereix com molècules integrants, que tenen forma específica, probablement polièdrica. Generalitzà la llei de la constància dels angles enunciada per Steno per als cristalls de quars:

“Els cristalls tenen la seva forma polièdrica o geomètrica més o menys perfecta, però els seus angles mantenen uns valors constants i determinats en cada espècie”

El 1773, a *Description Méthodique d'une collection de Minéraux* presenta una classificació de la seva col·lecció personal de minerals i distingeix sis tipus de formes cristal·lines. Distingeix minerals que prèviament es confonien, com ara el robí i l'espinel·la.

1773 - Tobern Bergman (1735-1784)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- *Classificació de minerals*

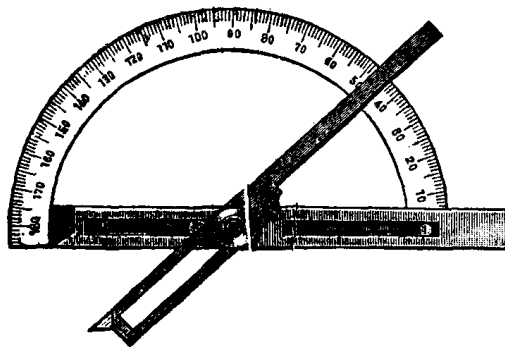
Químic i mineralogista, deixeble de Linnaeus, descrigué las formas cristal·lines de la calcita. També desenvolupà una classificació dels minerals bassada en característiques químiques, i amb subclasses organitzades per formes externes.

1780 - Arnould Carangeot (1742-1806)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Goniòmetre de contacte*

Primer instrument que permet mesurar els angles entre les cares d'un cristall i permet, per tant, una descripció geomètrica quantitativa.



1781 - René-Just Haüy (1743-1822)

Simetria

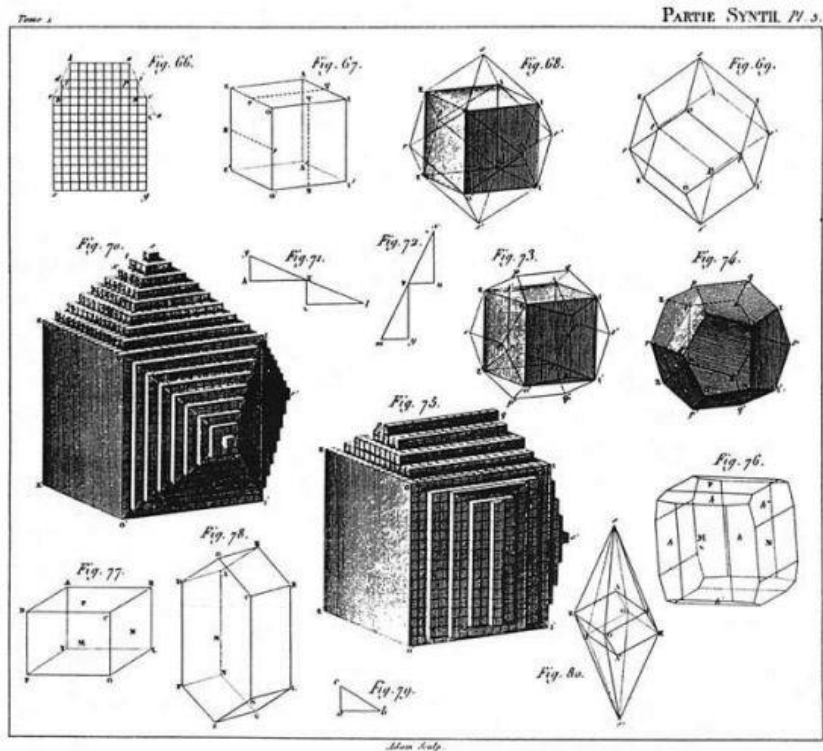
- *Un dels fundadors de la cristal·lografia moderna*

El 1781 presenta el seu primer treball a l'Acadèmia de Ciències de París sobre l'estructura del granat, seguit d'una teoria general sobre l'estructura dels cristalls. El 1822 publica el seu *Traité de Cristallographie*, París: Bachelier et Huzard.

Entre les múltiples aportacions d'Haüy, destaca la llei de simetria. Es tracta més d'una intuïció que d'una veritable llei científica, però a partir d'ella els cristal·lògrafs s'adonen de que la simetria és real. Un dels seus diversos enunciats:

“Un decreixement donat es repeteix en totes aquelles parts del nucli que tenen la característica de poder-se substituir entre si quan al canviar l'orientació del nucli en relació amb la direcció de la mirada, no deixa de mostrar-se de la mateixa manera, considerant-se aquestes parts com idèntiques”

Segons Haüy, calia tan sols determinar la forma primitiva a partir de les exfoliacions i aplicar decreixements diferents a les arestes i als vèrtexs del paral·lelepípede primitiu. D'aquesta manera es podria introduir una escriptura simbòlica que descriuria, sense ambigüitat, la morfologia d'un cristall. Aquesta proposta és l'embrió del que després han constituït els símbols de cares i arestes.



El 1784, a *Théorie sur la Structure des Cristaux*, explorà com les arestes, angles i cares d'un cristall es relacionen per simetria. [Essai d'une Théorie sur la Structure des Cristaux](#), Paris: Chez Gogué & Née de la Rochelle, 1784.

1801 - René-Just Haüy (1743-1822)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- **La cel·la unitària**

Al seu *Traité de Minéralogie*, publicat el 1801, Haüy descriu com la LLei d'índexs racionals estableix relacions entre les orientacions de les cares del cristall, i explicà que els sòlids cristal·lins estan formats per rèpliques d'una cel·la unitària.

1822 - René-Just Haüy (1743-1822)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- **Polimorfisme i isomorfisme, la gran controvèrsia**

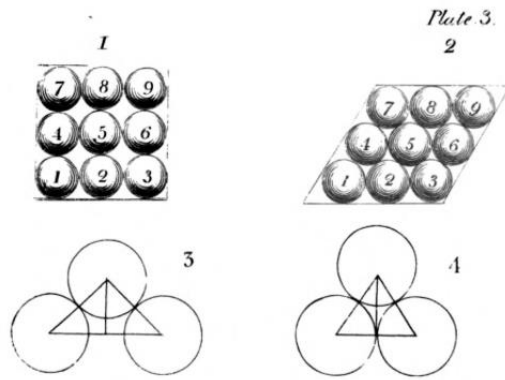
Haüy postulava que "a cada substància específica de composició química definida, capaç d'existir en una forma cristal·lina, li correspon una forma que és específica i característica d'aquesta substància".

1808 - John Dalton (1766-1844)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- **La teoria atòmica**

Químic i físic britànic, desenvolupa la teoria atòmica de la matèria. Al seu històric llibre *A New System of Chemical Philosophy*, Londres: R. Bickestraff, els cristalls els enten com una coalescència periòdica d'àtoms esfèrics.

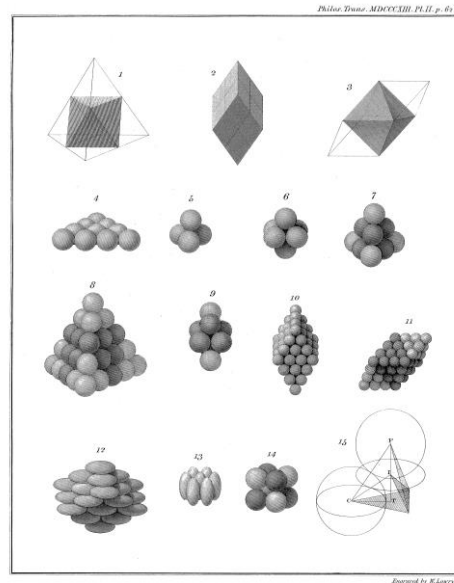


1808 - William Hyde Wollaston (1766-1828)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació
Àtoms, empaquetament, enllaços

- *L'invent del goniòmetre de reflexió*
- *Model d'empaquetament d'esferes*

Deixeble de Dalton, inventa el goniòmetre de reflexió, basat en la reflexió de la llum en les cares del cristall, molt més precís que el de contacte, i que permet mesurar els angles entre cares en cristalls molt més petits. Treballà sobre l'empaquetament d'esferes que considerava un bon model per a explicar l'estructura dels cristalls, tot i que es va quedar a nivell d'hipòtesi.



1811 - François Jean Dominique Arago (1786-1853)

La llum i els cristalls

- *Rotació de llum polaritzada pel quars*

Arago va observar la [rotació de la llum polaritzada](#) per cristalls de roca (una varietat transparent del quars). Va estudiar, junt amb Frenkel, la llum polaritzada, va inventar el primer filtre polaritzador el 1812 i va dissenyar el primer polarímetre.

1815 - David Brewster (1781-1868)

La llum i els cristalls

Simetria

- **Isotropia i anisotropia òptiques dels cristalls**

- **Propietats òptiques i simetria cristal·lina**

Aquest físic escocès classifica els cristalls segons les seves propietats òptiques, com a *isotròpics*, *uniaxials*, o *biaxials*.

Expressa la llei de l'angle de polarització que havia suggerit Malus, i al sistema d'anells de colors el denomina *figures d'interferència de la llum* pels cristalls. Observa dos casos: en un cas la figura consisteix en una sèrie de cercles concèntrics, creuats per una creu negra, i en l'altre, la figura consisteix en una sèrie d'el·lipses distorsionades amb dos centres molt clars. La creu negra es transforma en dues hipèrboles quan la preparació gira, al contrari del primer cas en el que queda fixa durant la rotació. Estableix que el caràcter de les propietats òptiques d'un cristall depèn de la seva simetria.

Les seves observacions, sobre un nombre molt considerable d'espècies cristal·lines, van demostrar que els cristalls cúbics són isòtrops, que els cristalls tetragonals, hexagonals i romboèdrics són uniàxics, i que els cristalls ròmbics, monocínic i triclínic són biaxials. *A Treatise on Optics, 2^a ed.*, Philadelphia: Carey, Lea & Blanchard, 1838.

1815 - Jean Baptiste Biot (1784-1826)

La llum i els cristalls

- **Poder rotatori de compostos orgànics**

Observa per primera vegada que certs compostos orgànics com la càmfora, els sucres i l'àcid tartàric també fan girar el pla de polarització de la llum. El 1818 estableix la relació entre la magnitud de la rotació de la llum polaritzada, la longitud del camí òptic i la longitud d'ona, i defineix el *poder rotatori* molecular $[\alpha]$. També constata que uns cristalls de quars desvien la llum a la dreta, en tant que uns altres ho fan a l'esquerra: *Ann. Chim. Phys., 2me Sér.*, 9 (4), 372-389 (1818); accessible en [versió digital](#).

1815 - Augustin Jean Fresnel (1778-1827)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- **Teoria de la difracció de la llum**

Va estendre la teoria ondulatoria de la llum a la doble refracció i a la difracció, i va establir les lleis d'interferència dels raigs de llum polaritzada. "Mémoire sur la diffraction de la lumière", *Ann. Chim. Phys.*, 11, 246-295, 337-378 (1819); disponible en [versió electrònica](#).

En experiments sobre l'òptica dels cristalls biàxics dedueix que l'índex de refracció, o el seu equivalent la velocitat, del raig ordinari no és constant en aquests cristalls. Explica la doble refracció i els fenòmens associats. Proposa que les propietats òptiques d'un cristall es poden descriure amb un el·lipsoide (avui anomenat *indicatriu òptica*), de revolució per als cristalls uniàxics, i de tres eixos per als cristalls biàxics. *Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel*, Bordeaux: Bergeret, 1995.

1816 - Samuel Christian Weiss (1780-1856)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Eixos cristal·logràfics

Geòleg i mineralogista alemany, Weiss deriva quatre sistemes cristal·lins, i en considera dos més com a derivats d'aquests quatre. Introdueix un nou enfoc en l'estudi de la morfologia cristal·lina conseqüència directa de la tendència que havia transformat la geometria en geometria analítica a partir dels treballs de Descartes, Fermat, de la Hire, Bernouille, i Euler entre d'altres. El càlcul cristal·logràfic utilitzant la trigonometria esfèrica queda incorporat a l'estudi dels cristalls gràcies a una estreta col·laboració entre cristal·lògrafs i matemàtics.

Una de les aportacions més importants de Weiss és la selecció de certs eixos de magnitud i direcció definides per la pròpia inclinació de les cares del cristall. Els denomina eixos del cristall, i els anomena a , b i c , nomenclatura que ha perdurat. Definí una sèrie de sistemes cristal·lins, basats en l'existència de formes cristal·lines diferents que requereixen eixos amb dimensions i direccions específiques. Idea un conjunt de transformacions que partint del cub permeten generar un prisma triclínic.

Establí la *llei de les interseccions racionals* (basant-se en els treballs de Haüy), i el concepte de zona i la "*llei de zones*" sobre l'observació de que la majoria de les cares dels cristalls es disposen paral·leles a una mateixa direcció.

Weiss aportà un mètode que permet descriure les cares d'un cristall de manera clara i universal, utilitzant les interseccions de la cara amb els eixos cristal·lins. La longitud de les interseccions (paràmetre) no és constant, sinó que depèn de la mida del cristall. El que sí és constant per a una cara són les relacions entre aquests paràmetres. Weiss utilitza aquesta "*relació paramètrica*" com a símbol de la cara.

1819 - Eilhard Mitscherlich (1794-1863)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Polimorfisme i isomorfisme, la gran controvèrsia

Treballant sobre fosfats, sulfats i arseniats, mostra que diferents composicions químiques poden donar la mateixa forma cristal·lina, en contradicció amb la proposta de Haüy.

L'anàlisi química d'un mineral abundant a Molina d'Aragón, l'aragonita, havia mostrat que la seva composició era la mateixa que la de la calcita, carbonat de calci. La possibilitat de que el carbonat de calci pogués donar lloc a dues espècies minerals era difícil d'acceptar segons els postulats de Haüy.



Eilhard Mitscherlich



René Just Haüy



Jöns Jacob Berzelius

A partir de Mitscherlich s'accepta que poden existir formes cristal·lines iguals en substàncies químicament diferents (*isomorfisme*), i que una mateixa substància química pot presentar-se en formes ·lines de simetries diferents (*polimorfisme*).

"Über die Kristallisation der Salze, in denen das Metall der basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist", *Abh. K. Akad. Wiss. Berlin*, 427-437 (1819).

1822 - John Herschel (1792-1871)

Simetria

- Lateralitat dels cristalls i rotació òptica

La llum i els cristalls

Proposa una relació causal entre la lateralitat de cristalls de quars (de dretes o d'esquerres) i el sentit de la seva rotació òptica. "On several remarkable Instances of deviation from Newton's Scale in the Tints developed by Crystals, with one Axis of Double Refraction, on exposure to Polarized Light", *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, **1**, 21-53 (1822).

1822 - Friedrich Mohs (1773-1839)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Els set sistemes cristal·lins

Mineralogista alemany, enumerà els set sistemes cristal·lins, o tipus de poliedres que s'empaqueten regularment emplenant tot l'espai.

1830 - Johann Friedrich Christian Hessel (1796-1872)

Simetria

- Classes cristal·lines

Desenvolupa el mètode de deducció de les possibles combinacions d'elements de simetria en els cristalls a partir de la llei dels índexs racionals de Haüy, i arriba a la conclusió de que són 32, que constitueixen les denominades *classes cristal·lines*. *Kristallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie*. Aquest resultat va passar desapercebut durant 60 anys, i va ser derivat de forma independent per Aksel Gadolin el 1867. *Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme*.

1833 - Franz Ernst Neumann (1798-1895)

Simetria

- Simetria cristal·lina i propietats

Proposa que qualsevol simetria present en un cristall ha de reflectir-se també en la simetria de totes les seves propietats físiques: "Die thermischen, optischen und krystallographischen Axen des Krystal systems des Gypses", *Ann. Phys.*, 103, 240-274 (1833).

1839 - Willian H. Miller (1801-1870)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Indexació de les cares dels cristalls

Introdueix una notació senzilla que relaciona les cares del cristall a eixos de coordenades, els índexs de Miller. Mohs, Levy (1825) i Naumann (1826) havien proposat prèviament notacions menys pràctiques. Els índexs de Miller s'utilitzen també per descriure plans reticulars i, quan es descobreixi la difracció de raigs X, per a indexar diagrames de difracció. W. Miller: *Treatise on Crystallography*, Cambridge: J. and J. J. Deighton, 1839.

1840 – Friedrich Ludwig Hünefeld (1799-1882)

Cristal·loquímica

- Primera cristal·lització d'una proteïna

Primera cristal·lització d'una proteïna de què tenim constància, l'hemoglobina del cuc de terra. Al seu llibre *Der Chemismus in der thierischen Organisation*, explica com obtingué uns cristalls laminars en col·locar sang d'aquest cuc entre dos portamostres. El nom "hemoglobina" va ser introduït per Felix Hoppe-Seyler el 1864 per a referir-se a la "substància colorant de la sang". El seu paper com a transportador d'oxigen va ser proposat pel fisiòleg Claude Bernard cap al 1870. F. L. Hünefeld, *Der Chemismus in der thierischen Organisation* (Chemical Properties in the Animal Organization, p. 160-161), Leipzig: F. A. Brockhaus, 1840.

1849 - Moritz L. Frankenheim (1801-1869)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Les xarxes de Bravais

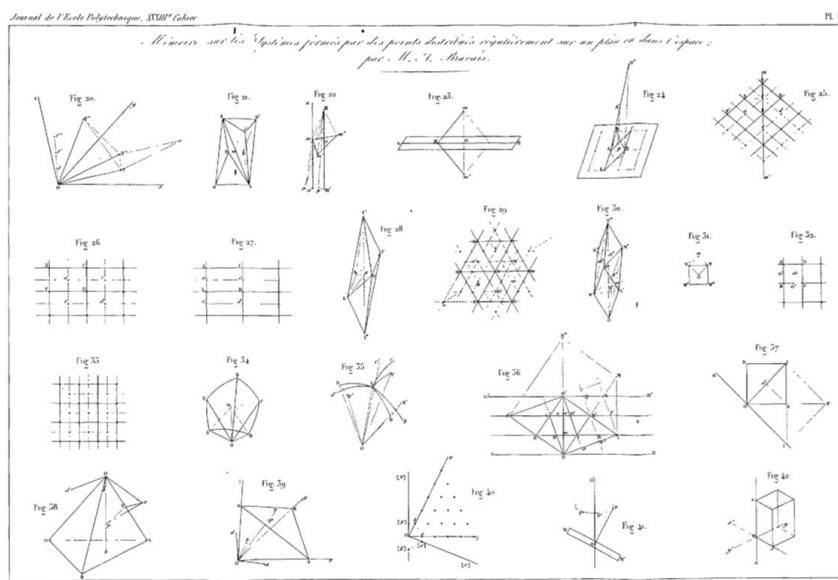
A "Crystallonomische Aufsätze" (Assaigs en cristal·lografia), *Isis*, 19, 497-515, 542-565 (1826), Frankenheim assigna elements de simetria als sistemes cristal·lins definits per Weiss i Mohs, i defineix 32 grups puntuals cristal·logràfics (classes cristal·lines) que classifica en quatre sistemes cristal·lins (el regular, el quaternari, el binari i el sexenari). A partir de les seves observacions deriva 15 tipus de xarxes cristal·lines.

1850 - Auguste Bravais (1811-1863)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Les xarxes de Bravais

Redueix a 14 el nombre de xarxes cristal·lines proposades per Frankenheim, i que avui coneixem com les *14 xarxes de Bravais*. Independentment de Hessel estudia les relacions de simetria existents en els poliedres, basant-se en la distribució simètrica dels vèrtexs d'un poliedre. Dedueix les relacions existents entre els elements de simetria. Proposa també 32 classes cristal·lines.



Precursor de la teoria reticular del cristall, Bravais considera un sistema de punts o *nusos reticulars* a intervals idèntics que denomina *filera*. Per repetició equidistant i paral·lela d'una filera obté un *pla*, i per apilament dels plans obté la *xarxa*. La xarxa així definida és infinita i homogènia, i el volum del paral·lelepède definit per tres translacions no coplanars és constant.

L'any 1851 publica *Études cristallographiques* en què desenvolupa l'idea de que un cristall és el resultat de l'agregació de molècules de la mateixa espècie, que es mantenen en les seves posicions d'equilibri per l'acció de forces atractives i repulsives. A. Bravais, *Études Cristallographiques*, París: Gauthier-Villars, 1866.

1849 – Thomas Young (1773-1829)

La llum i els cristalls

- *Interferència de la llum-ona*

En un experiment, amb una agulla va fer dos forats en un paper negre, i mirant a prop dels forats a una certa distància d'una font de llum va observar una sèrie d'anells alternativament brillants i foscos. Amb aquest experiment descobreix la interferència de la llum, que interpreta a partir de la hipòtesi ondulatoria. Veure *Miscellaneous works of the late Thomas Young*, vols.1 i 2, General Books, 2009.

1847 - Louis Pasteur (1822-1895)

Simetria

- *Dissimetria i resolució òptica d'enantiòmers*

Va descobrir un dels conceptes més transcendents en cristal·lografia: el concepte de *dissimetria*. *Oeuvres de Pasteur*. "Mèmoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire", *C. R. Acad. Sci.* **26**, 535-538 (1848).

A partir d'uns treballs de Mitscherlich sobre paratartrat i tartrat de sodi i amoni en els que semblaven substàncies idèntiques amb activitat òptica diferent, Pasteur realitza un treball que entrega a Biot, ja d'avançada edat, per ser presentat a l'Acadèmia de Ciències de París. Llegit l'original, Biot convida Pasteur a repetir els experiments a casa seva. Prepara la solució de paratartrat i la deixa cristal·litzar. Pocs dies després selecciona els dos tipus de cristalls hemièdrics: els dretans i els esquerrans. Biot determina personalment l'activitat òptica i dels cristalls, i comprova la previsió de Pasteur: els dretans eren òpticament dextrogirs i els esquerrans eren levogirs.

Pasteur va demostrar que tots els tartrats que en solució eren òpticament actius eren hemièdrics, i que el paratartrat que era inactiu en realitat era una combinació del mateix número de molècules dels dos tartrats idèntics, un òpticament esquerrà i l'altre dretà, activitat òptica oposada que s'anul·la entre sí. També havia demostrat que els cristalls d'una espècie eren la imatge especular de l'altra:

"Com existeix una ma dreta idèntica però no superposable a la ma esquerra".



Va observar que existeixen dos tipus de substàncies òpticament actives, Aquelles, com el quars, en les que és el cristall el que és òpticament actiu en tant que la sílice no ho és i que deu la seva activitat a la distribució espacial de les unitats estructurals al cristall. I aquelles altres, com les sals de l'àcid tartàric, en les que és la dissimetria molecular la que dona lloc a l'activitat òptica.

“Tots els productes artificials obtinguts al laboratori tenen una imatge superposable. Pel contrari, la majoria dels productes orgànics naturals, jo casi diria que la totalitat si haig de citar tan sols els que juguen un paper important en els fenòmens de la vida vegetal i animal són dissimètrics i és el que fa que existeixin dissimetries que fan les seves imatges no es puguin superposar”.

1874 - Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1829)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Carboni tetraèdric

Van 't Hoff i Le Bel proposen de manera independent la forma tetraèdrica de l'àtom de carboni a les molècules orgàniques. *Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formulas in de ruimte* (Proposta per a estendre les fórmules estructurals emprades actualment en Química a l'espai) Utrecht, 1874.

ca. 1870 - Évariste Galois (1831-1832), Camille Jordan (1838-1922)

Simetria

- La teoria de grups

La teoria de grups va ser desenvolupada per Évariste Galois (1831-1832), qui va morir als 21 anys en un duel sense haver publicat la seva obra. Cap al 1870, Camille Jordan va generalitzar el treball de Galois mitjançant la teoria de representacions, i es va ocupar de l'aplicació dels grups de Galois als cristalls, introduint així la teoria dels grups espacials de simetria cristal·lina. Dels 230 grups espacials de simetria, combinacions úniques dels 32 grups puntuals i les 14 xarxes de Bravais, Jordan arriba a descriure'n 16 grups bidimensionals i 174 tridimensionals

1879 - Leonhard Sohncke (1842-1897)

Simetria

- Grups espacials quirals

Deriva els 65 grups espacials que contenen tan sols operacions pròpies de simetria (rotacions, translacions i roto-translacions), és a dir, els grups quirals. *Entwicklung einer Theorie der Krystalstruktur*, Leipzig: B. G. Teubner, 1879.

1883 - William Barlow (1845-1934)

Simetria

- Els grups espacials

Deriva els 230 grups espacials independentment de Fedorov i Schönflies: "Probable nature of the internal symmetry of crystals", *Nature* (London), **29**, 186-188, 205-207, (1883).

1890 - Evdraph Stepanovitsch Fedorow (1893-1919)

Simetria

- Els grups espacials

És el primer en descriure la major part dels grups espacials (228), però va publicar (1885, 1880 i 1890) els seus treballs en rus, i no van tenir difusió. Tan sols quan Schönflies publica la seva proposta

el 1891, Fedorov envia un resum a una revista alemanya. W. W. Niktin, *La méthode universelle de Fedoroff*, Ginebra: Atar, 1914. *La méthode universelle de Fedoroff: Atlas*, 1914.

1891 - Arthur M. Schönflies (1893-1928)

Simetria

- *Els grups espacials*

Troba 227 grups espacials independentment de Fedorov, al qual li reconeix la prioritat en el descobriment. Després d'un intercanvi de correspondència arriben conjuntament a establir els 230 grups espacials. *Krystallsysteme und Krystallstruktur*, Leipzig: B. G. Teubner, 1891.

1894 - Pierre Curie (1859-1906)

De les xarxes als grups espacials

Simetria

- *Plans de lliscament*

El principi de Curie estableix que la simetria d'una causa es transmet als efectes: "*Quan certes causes produeixen certs efectes, els elements de simetria de les causes han de trobar-se en els efectes produïts*".

Posteriorment, aquest principi es formularia com: Els efectes poden tenir la mateixa simetria o una més alta que les causes, però aquestes no poden tenir una simetria més alta que els efectes produïts. *Oeuvres de Pierre Curie*, París: Gauthier-Villars, 1908.

Curie també va deduir nous elements de simetria, com el pla de lliscament, indispensable per a la completa deducció dels grups espacials de simetria.

1895 - Wilhelm Röntgen (1845-1923)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Descobriments dels raigs X*

A finals d'aquest any Wilhelm Conrad Roentgen (1845-1923), professor de la Universitat de Würzburg, fa públiques unes fotografies que mostren els ossos d'una mà de la seva dona. Aquesta imatge l'havia obtingut amb uns nous raigs que tenien un gran poder de penetració, la naturalesa dels quals estava encara per determinar, raó per la qual va proposar batejar-los com a "raigs X". La nova radiació sortia de l'extrem d'un "tub de descàrregues" quan es feien incidir-hi els raigs catòdics produïts en el tub. Per aquest descobriment va rebre el primer premi Nobel de física l'any 1901. "On a New Kind of Rays", *Science*, 3, 227-231 (1896).



1905 – Charles Barkla (1877-1944)



Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Naturalesa electromagnètica dels raigs X*

Barkla reproduceix amb raigs X els experiments realitzats el 1808 per Étienne-Louis Malus per a mostrar la polarització de la llum, i arriba a la conclusió que els raigs X són ones electromagnètiques transversals. També observa que en fer incidir raigs X sobre una substància, aquesta emet nous raigs X "secundaris" característics d'aquesta, i dona lloc al naixement de l'espectroscòpia de raigs X, descobriment pel qual obtindria el premi Nobel de Física el 1917. C. G. Barkla, "Polarised Röntgen Radiation", *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **204**, 467-479, 1905; C. G. Barkla, "Secondary Röntgen Radiation", *Nature*, **71**, 440.

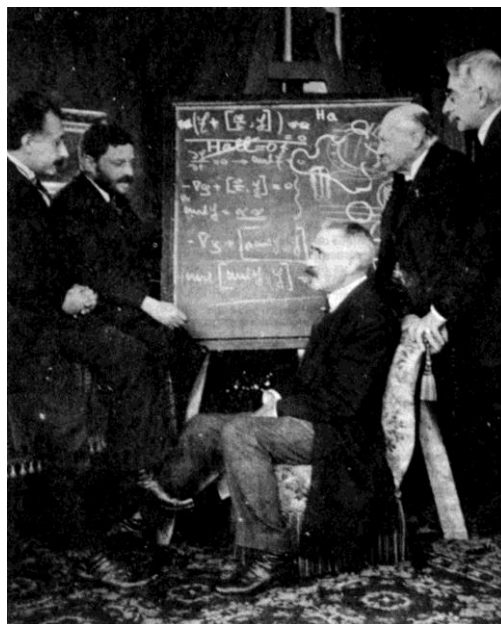


1905 – Paul Langevin (1872-1946)

Cristal·lofísica

- *Teoria del Magnetisme*

Langevin és el primer que avança la teoria del diamagnetisme. Cada espècie iònica té una susceptibilitat diamagnètica específica, i conseqüentment existeix un diamagnetisme atòmic, iònic, i molecular així com cristalls iònics diamagnètics. P. Langevin, "Sur la théorie du magnétisme", *J. Phys. Theor. Appl.*, **4**, 678-693 (1905).



Albert Einstein, Paul Ehrenfest, Paul Langevin, Heike Kamerlingh Onnes i Pierre Weiss a casa de Kamerlingh Onnes, a Leiden.

1906- **William Barlow** (1845-1934), **William Jackson Pope** (1870-1939), **Paul Heinrich Ritter von Groth** (1843-1927)

Cristal·loquímica

- **Composició química i forma cristal·lina**

Barlow i Pope desenvolupen els principis d'empaquetament i deducció de les estructures de compostos senzills: W. Barlow, W. J. Pope, "Development of the Atomic Theory which Correlates Chemical and Crystalline Structure", *J. Chem. Soc., Trans.*, 89, 1675-1744 (1906). "The relation between the crystalline form and the chemical constitution of simple inorganic substances", *J. Chem. Soc., Trans.*, 91, 1150-1214 (1907). "The Relation Between the Crystal Structure and the Chemical Composition, Constitution, and Configuration of Organic Substances", *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, 2308-2388 (1910).

Paul Heinrich von Groth fa una classificació sistemàtica de minerals basada en la composició química i l'estructura cristal·lina. *Chemische Kristallographie*, 5 Vols., Leipzig: Engelmann, 1906-1919. *Einleitung in die chemische Kristallographie*, Leipzig: Engelmann, 1904. *The Optical Properties of Crystals*, New York: John Wiley, 1910.

1907 - **Georges Friedel** (1865-1933)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- **Evidència experimental de la llei de Bravais**

La "lleï de Friedel" estableix que els diagrames de difracció reflecteixen 11 simetries, que corresponen als grups centrosimètrics. Estableix la primera classificació de cristalls líquids, un estat mesomorf entre sòlid i líquid, amb un certa periodicitat. Distingeix entre "nemàtic" o formes tipus barra, "esmèctic" o formes en capes, i "colestèric" o formes derivades del colesterol. Les aplicacions dels cristalls líquids a pantalles, rellotges, etc. estan molt desenvolupades.

G. Friedel, "Études sur la loi de Bravais", *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 20, 326-455 (1907). G. Friedel, "Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen", *C. R. Acad. Sci.*, 157, 1533-1536 (1913). G. Friedel, "Les états mésomorphes de la matière", *Ann. Phys. (Paris)*, 18, 273-474 (1922). G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, Berger Levrault, París, 1926.

1908 - **Yury Viktorovich Wulff** (1863-1925)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- **Hàbit cristal·lí**

Wulff assumeix que la velocitat de creixement d'un cristall en la direcció normal a una cara del cristall és inversament proporcional a la densitat reticular d'aquesta cara. També introdueix la "falsilla de Wulff" en la projecció estereogràfica. G. Wulf, "Zur Theorie der Kristallhabitus", *Z. Kristallogr.* 45, 433, (1908).

1907 – **Vito Volterra** (1860-1940)

Cristal·lofísica

- **Dislocacions**

Primer treball important sobre dislocacions. V. Volterra, "Sur l'équilibre des corps élastiques multiplement connexes", *Ann. Ec. Norm. Super. Paris*, 24, 401-517 (1907).

1909 - Erwin Madelung (1881-1972)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- L'enllaç en cristalls iònics

Els primers models per explicar l'energia d'enllaç en un cristall o l'energia total en un cristall són molt propers en el temps als primers experiments de difracció de raigs X. Madelung formula el model que significa un dels triomfs de la teoria electrostàtica de l'estat sòlid, aplicable a cristalls iònics com els halurs alcalins, en els quals els ions poden ser considerats com a càrregues puntuals. *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 1936 (3a. ed.). "Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen", *Phys. Z.*, **19**, 524-533 (1918). Aquest model seria refinat el 1918 amb l'equació de Born-Landé, i més tard amb l'equació de Born-Mayer.

1909 -Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928)



Àtoms, empaquetament, enllaços

- L'enllaç metàl·lic

Enuncia la teoria electrònica de la matèria. Va ser guardonat amb el Premi Nobel de Física el 1902. *The Theory of Electrons*, 1952 (traducció anglesa de *Resultats et problèmes de la theorie des electrons*, 1909).

1912 - Max Theodor Felix von Laue (1879-1960)



Instrumentació, difracció i fonts de radiació

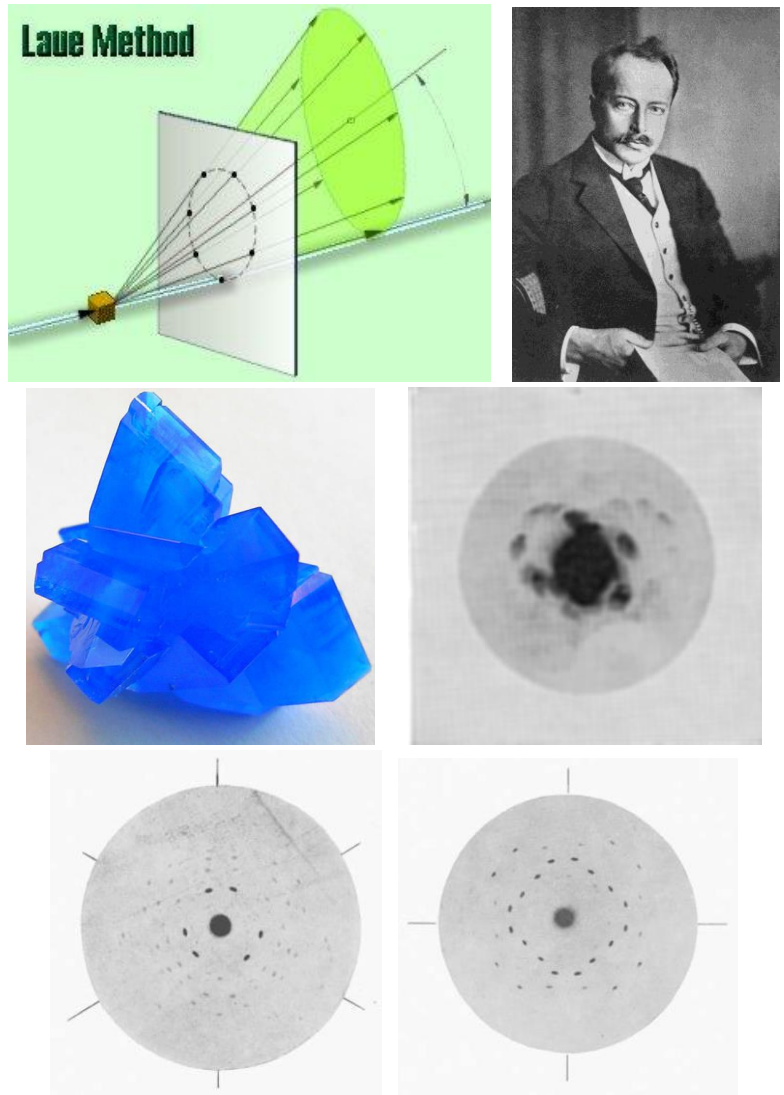
- Difracció de raigs X

Junt amb Walter Friedrich i Paul Knipping observen l'efecte del pas d'un feix prim de raigs X per un cristall de blenda de cinc, la difracció de raigs X, que prova tant el caràcter de radiació electromagnètica d'aquests raigs com l'estructura reticular del cristall. Laue rep el premi Nobel de física el 1914 per aquest descobriment.

Laue fa la seva tesi doctoral amb Planck i posteriorment s'incorpora a l'Institut de Física Teòrica de la Universitat de Munic que dirigeix Sommerfeld. Quan encara no estava clara la naturalesa de la recentment descoberta radiació, basant-se en els treballs de Ewald, i juntament amb Friedrich i Knipping, Laue efectua el primer experiment de difracció dels raigs X per cristalls:

"Si la longitud d'ona dels raigs X és del mateix ordre de magnitud que la separació entre els àtoms en els cristalls, llavors s'hauria d'obtenir una espècie de difracció al passar aquesta radiació pel cristall"

Francisco Pardillo, catedràtic de la Universitat de Barcelona, el mateix any de la descoberta de la difracció dels raigs X per Max Von Laue, escriu a *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* **13**, 336-339 (1913): "En el Instituto de Física Teórica de la Universidad de Munich se han realizado a principios del corriente año una serie de experimentos de tan gran importancia para la cristalografía, que no puedo sustraerme al deseo de contribuir a divulgarlos[...]. Los rayos X pueden servir, tal vez, para determinar la red propia de una sustancia cristalina..." (Salvador Galí, Exposició Centenari del Departament CMDM-UB).



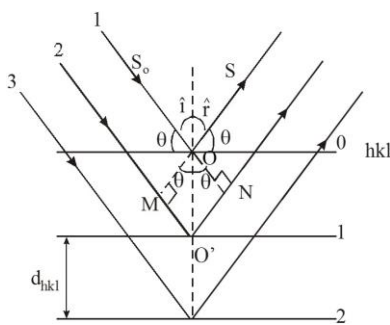
Fotografies de Laue de la blenda de zinc segons els eixos d'ordre tres i quatre: W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue; *Sitz. ber. Bayer. Akademie d. Wiss.*, 303-322, 8 de Juny 1912; reproduït a P. P. Ewald, ed., *50 Years of X-ray Diffraction*, Utrecht: Oosthoek (1962).

1912 - William Lawrence Bragg (1890-1971)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Llei de la difracció de raigs X*

Estableix la fórmula que relaciona els diagrames de difracció amb estructura cristal·lina, coneguda com a llei de Bragg. Repetint l'experiment de Laue, dedueix que els raigs X són reflectits per plans a l'interior de l'estructura del cristall. W. L. Bragg, "The specular reflexion of X-rays", *Nature (London)*, **90**, 410 (1912).



1912 - Heinrich Baumhauer (1848-1926)

Cristal·loquímica

- Politipisme

En el seu estudi de les tres varietats de carbur de silici, proposa el terme "politipisme" per a denotar l'existència d'una substància en modificacions diferents però relacionades. Es tracta d'un cas particular de polimorfisme, en què dues estructures difereixen tan sols en el empaquetament de capes d'àtoms. "Über die Kristalle des Carborundums", *Z. Kristallogr.*, **50**, 33-39 (1912).

1912 - William Henry Bragg (1862-1942)



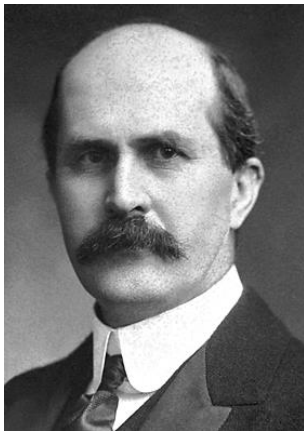
i William Lawrence Bragg (1890 - 1971)



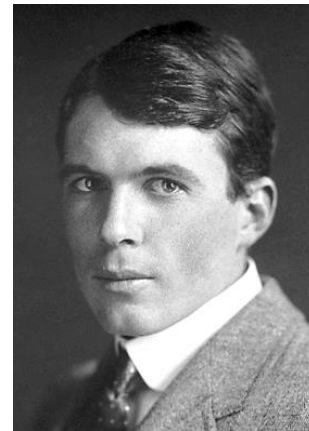
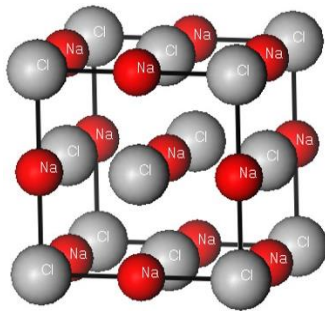
Cristal·loquímica

- Llei de Bragg / Primeres estructures cristal·lines

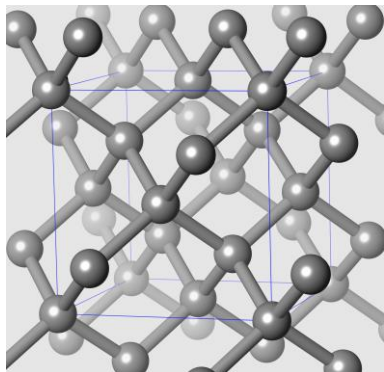
Pare i fill deriven l'estructura atòmica subjacent als cristalls a partir dels seus diagrames de difracció de raigs X. En els seus primers treballs confirmen l'estructura del clorur de sodi proposada per Pope i en determinen la del diamant. El 1915 rebrien conjuntament el premi Nobel de Física. W. H. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals. (II)", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 246–248 (1913); W. L. Bragg, "The Structure of Some Crystals as indicated by Their Diffraction of X-rays", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 248-277 (1913), halurs alcalins; W. H. Bragg, W. L. Bragg, "The Structure of the Diamond", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 277-291 (1913); W. H. Bragg, "The X-ray spectrometer", *Nature*, **94**, 199–200 (1914); W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X-rays and Crystal Structure*, Londres: Bell and Sons, 1916; W. L. Bragg, G. F. Claringbull, *Crystal Structure of Minerals*, Londres: G. Bell and Sons, 1965; W. L. Bragg, *Atomic Structure of Minerals*, Londres: Cornell University Press, 1937.



William Henry Bragg



William Lawrence Bragg



Representació actual de l'estructura del diamant (esquerra) i model de W. H. Bragg (dreta), Museum of the Royal Institution, Londres (foto d'A. Authier).

1913 – **Henry G. J. Moseley** (1887-1915) i **Antonius van der Broek** (1870-1926)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- **Emissió de raigs X i nombre atòmic**

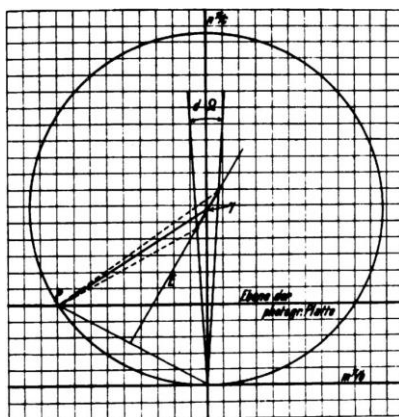
Moseley estudia els raigs X emesos per diversos elements i descobreix la llei que porta el seu nom, que relaciona la longitud d'ona de la radiació emesa amb el nombre atòmic proposat per Van der Broek. Aquesta fita representa la consolidació tant de l'espectroscòpia de raigs X com del sistema periòdic. A. Van der Broek, "Intra-atomic charge", *Nature*, **92**, 372–373 (1913). H. G. J. Moseley, "The high-frequency spectra of the elements", *Phil. Mag.*, **26**, 1024 (1913).

1913 - **Paul P. Ewald** (1888-1985)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- **Xarxa recíproca**

Definint la xarxa recíproca fa una interpretació geomètrica de la llei de Bragg. P. P. Ewald, "Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen", *Phys. Z.*, **14**, 465-472 (1913). P. P. Ewald, "Das "reziproke Gitter" in der Strukturtheorie", *Z. Kristallogr. A*, **56**, 129-156 (1921). P. P. Ewald, ed.; *50 Years of X-ray Diffraction*, Utrecht: Oosthoek (1962).



Xarxa recíproca i construcció d'Ewald segons l'autor (1913).

A. Authier, *Acta Cryst.*, **A68**, 40-56, (2012).

1913 - **Georges Friedel** (1865-1933)

Cristal·loquímica

- **Estats mesomòrfics**

Cristalls líquids i cristalls plàstics G. Friedel, "Les états mésomorphes de la matière", *Ann. Phys. (Paris)*, **18**, 273-474 (1922). G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, París: Berger Levrault (1926).

1916 - **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- **L'enllaç covalent per parells d'electrons**

Desenvolupa l'idea de que un enllaç covalent consisteix en un parell d'electrons compartits. G. N. Lewis, "The atom and the molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762-785 (1916); *L'àtom i la molècula*, Barcelona: Societat Catalana de Química, 2004 (traducció i introducció de J. Castells).

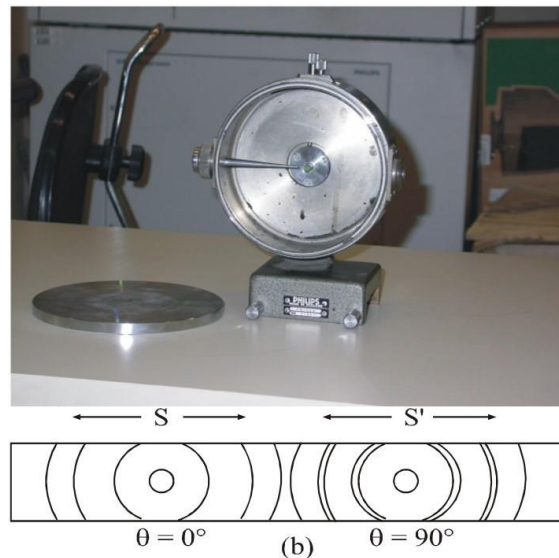
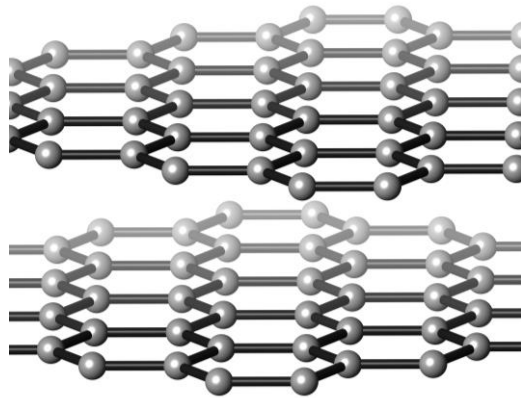
1916 - Peter Debye (1884-1966)  i Paul Scherrer (1890-1969)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- **Difracció de raigs X per pols**

Cristal·loquímica

Mostren que els cristalls polvoritzats presenten un diagrama de difracció, desenvolupen el mètode de Debye-Scherrer per enregistrar la difracció de pols (*The Collected Papers of Peter J. W. Debye*) i resolen l'estructura del grafit: "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Roentgenlicht", *Phys. Z.*, **17**, 277-283, 291-301 (1916). Peter Debye rebria el Premi Nobel de Química l'any 1936 pels seus estudis de difracció de raigs X i d'electrons en gasos.



1916 – Jan Czochralski (1885-1953)

Cristal·lofísica

- **Creixement cristal·lí a partir d'un fos**

El mètode Czochralski consisteix en un procediment per a l'obtenció de monocristalls. És molt conegut com a mètode d'obtenció de silici monocristal·lí a partir d'un cristall llavor depositat en un bany de silici. S'utilitza molt en la indústria per a l'obtenció d'oblies (wafers) destinades a la fabricació de transistors, circuits electrònics, cèl·lules fotovoltaïques. El mètode consisteix en utilitzar un gresol que conté el semiconductor fos. La temperatura es controla just per sobre del punt de fusió per tal de que no comenci a solidificar. En el gresol s'introdueix una vareta que gira lentament i que en el seu extrem té un petit monocristall del mateix semiconductor que actua com a llavor. Al contacte amb la superfície del semiconductor fos, aquest s'agrega a la llavor, solidificant amb la seva xarxa cristal·lina orientada de la mateixa forma, amb el que el monocristall creix. La vareta es va elevant i al seu extrem inferior es va formant un monocristall cilíndric. J. Czochralski; "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Z. Phys. Chem.*, **92**, 219-221 (1918).

1919 - Paul Niggli (1888-1953)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- **Grups espacials i extincions sistemàtiques**

Tot i que els grups espacials havien estat descrits molt abans, la informació que contenen no havia estat utilitzada en l'estudi de les estructures cristal·lines fins que Niggli, a partir de descripcions

gràfiques i analítiques dels grups espacials descriu les implicacions en la difracció de raigs X, essencialment les extincions sistemàtiques. *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*. Leipzig: Germans Bornträger, 1919. *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol. 7, Part 1, *Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe*, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1928.

1920 – Jan Valasek (1926-1968)

Cristal·lofísica

- Ferroelectricitat

A partir d'estudis anteriors sobre la piezoelectricitat de la sal de Rochelle, Valasek proposa el mateix tipus de comportament quan s'enregistra la polarització elèctrica en funció d'un camp elèctric aplicat, propietat anomenada ferroelectricitat, anàloga al comportament magnètic conegut com ferromagnetisme. La següent substància ferroelèctrica en ser descoberta va ser el KDP (dihidrogenfosfat de potassi). J. Valasek, "Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt", *Phys. Rev.*, **15**, 537-538 (1920).

1920 - William Lawrence Bragg (1890-1971)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- El tamany dels àtoms

Bragg introdueix el concepte de radi covalent: "The arrangement of atoms in crystals", *Phil. Mag.*, **40**, 169-189 (1920); disponible [versió electrònica](#).

1920 - Alfred Landé (1888-1976)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- El tamany dels ions

El 1913 Landé va ser enviat pel seu director de tesi a la Universitat de Munic, Arnold Sommerfeld, com assistent especial de Física amb David Hilbert a la Universitat de Göttingen, per reemplaçar a Paul Peter Ewald, enviat també per Sommerfeld el 1912. Landé també va estar en contacte directe amb Max Born. El 1920 introduí el concepte de radis iònics. "Bemerkung über die Grösse der Atome", *Z. Phys.*, **2**, 87-89 (1920).

1920 - Evgraf Stepanovich Fedorov (1853-1919)

Cristal·loquímica

- Anàlisi cristal·loquímica

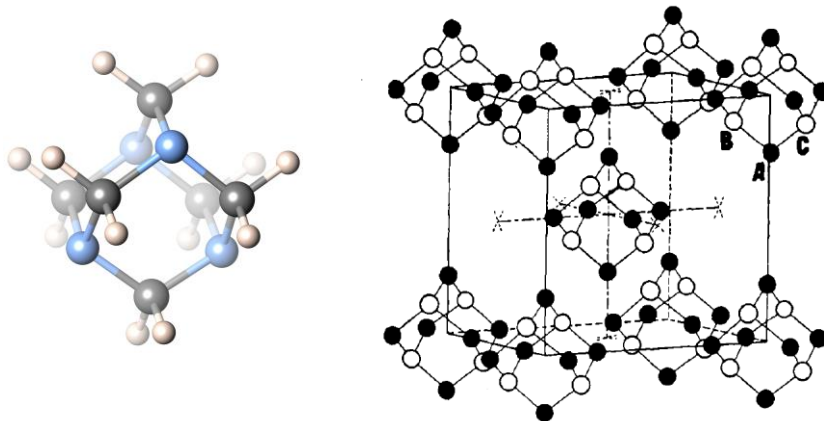
Fedorov es va dedicar a les matemàtiques, cristal·lografia i mineralogia. El 1893 va publicar el seu clàssic treball "El mètode teodolític en mineralogia i petrologia". En la seva monumental obra de 1920 Fedorov utilitza les seves idees estructurals per a deduir els paràmetres de xarxa d'un gran nombre d'espècies cristal·lines a partir de dades morfològiques. E. S. Fedorov; *Das Krystalreich: Tabellen zur Krystallochemischen Analyse*, St. Petesburg: Academy of Sciences, 1920.

1922 - Roscoe G. Dickinson (1894-1945) i Albert L. Raymond

Cristal·loquímica

- Primera estructura molecular 3D

Determinen l'estructura de la hexametenetetraamina, primera estructura tridimensional d'una molècula: "The Crystal Structure of Hexamethylene-Tetramine", *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 22-29 (1922). Presentada com a Master Thesis de Raymond a Caltech el 1923.



Altres estructures moleculars primerenques: D-manitol, K. Backer, H. Rose, "Röntgenspektroskopie an organischen Verbindungen", *Z. Phys.* 14, 369 (1923); acetat i propionat de beril·li, W. Bragg, T. Morgan, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **104**, 437-451 (1923).

1922 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Simetria

- *Taules de simetria espacial*

El 1919 Wyckoff va presentar la seva Tesi sobre la resolució cristal·logràfica de les estructures del NaNO_3 i $\text{Cs}(\text{ICl}_2)$. El 1922 publica un llibre que conté taules amb les coordenades de les posicions generals i especials permeses pels elements de simetria, i que va ser la llavor de les Taules Internacionals de Cristal·lografia de Raigs X, que van aparèixer el 1935. Les posicions generals i les posicions especials també es diuen posicions Wyckoff en honor seu. R. W. G. Wyckoff; *The analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, 180 pp., Washington, DC: Carnegie Institute of Washington, 1922.

1922 - Aleksei Vasilevich Shubnikov (1887-1970)

Cristal·loquímica

- *Llei de la cristal·lografia química*



Una formulació actual de la llei de Shubnikov podria ser: el número d'àtoms de diferents espècies està relacionat amb els altres com a multiplicitats de sistemes regulars de punts, és a dir com l'invers dels corresponents ordres de simetria o ordres dels grups puntuals. Com a conseqüència d'aquesta llei va deduir 13 possibles formulacions químiques de compostos binaris i 65 de compostos ternaris. "Fundamental law of Crystal chemistry", *Bull. Acad. Sci. USSR*; 515-524 (1922).

1912 - Max Born (1882-1970)

Cristal·loquímica

- Teoria atòmica de l'estat sòlid

Els treballs de Born signifiquen un punt d'inflexió en l'aproximació teòrica a l'estat sòlid. Va desenvolupar la base de la dinàmica de xarxa, va aplicar la teoria quàntica a les vibracions dels àtoms en la xarxa cristal·lina i va fer aportacions a les freqüències característiques, la calor específica en funció de la temperatura, l'expansió tèrmica i altres propietats. M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig: Teubner (1923). M. Born, T. von Karman, "Schwingungen in Raumgittern", *Phys. Z.*, **13**, 297-309 (1912). "A thermo-chemical application of the lattice theory". *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **21**, 13-24 (1919); M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford: Clarendon Press, 1954; E. Madelung, "Molekulare Eigenschwingungen", *Nachr. Ges. Wissen. Göttingen*, 100-106 (1909).

1924 - Karl Weissenberg (1893-1976)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Fotografies mètode Weissenberg

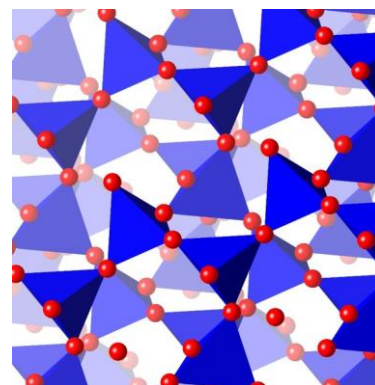
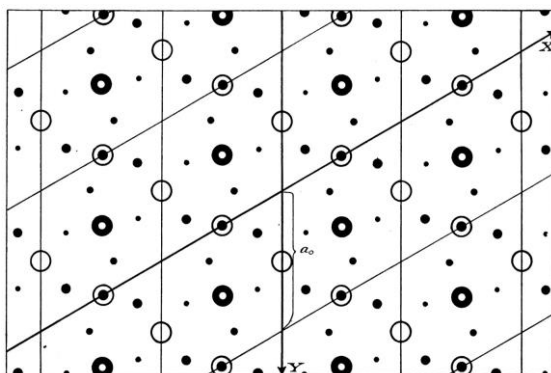
El 1924 Weissenberg, tan sols 12 anys més tard del descobriment de la difracció dels raigs X, va establir el *mètode Weissenberg*, que ha inspirat tots els altres mètodes de difracció amb monocristall. El mètode Weissenberg permet indexar completament el diagrama de difracció i, mesurant les intensitats de les taques de difracció, remuntar a les posicions atòmiques. K. Weissenberg, "Ein neues Röntgengoniometer", *Z. Phys.*, **23**, 229-238 (1924).

1926 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Cristal·loquímica

- Estructura del quarz β

Wyckoff estudia per primera vegada els canvis d'estructura que tenen lloc entre dues formes polimòrfiques, la del quarz que passa de la forma α a la β a 575° C. "Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β Quarz", *Z. Krist.*, **63**, 507-537 (1926); [versió digital](#).



1926 - Yakov (J.) Il'ich Frenkel (1894-1952)

Cristal·lofísica

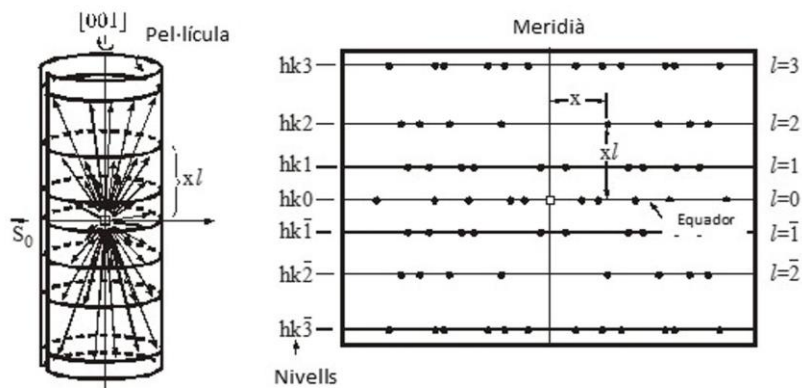
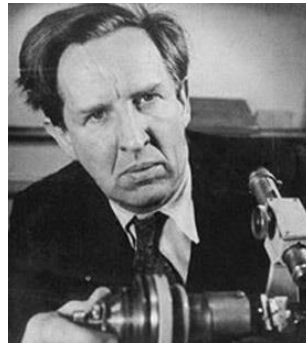
- Vacants i defectes cristal·lins

Proposa la noció de "vacant", i contribueix a l'estudi del defectes cristal·lins, i de les deformacions. Les seves teories han estat importants per l'estudi de les dislocacions. "Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper", *Z. Phys.*, **37**, 572-609 (1926).

1926 - John Desmond Bernal (1901-1971)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació - Xarxa recíproca i mètode oscil·latori de cristall únic

Bernal mostra una nova direcció en l'anàlisi de les estructures cristal·lines. Aporta la base pel futur desenvolupament, en particular dels mètodes amb pel·lícula mòbil, però també dels difractòmetres per a monocristall. Amb el seu treball, basat en Bravais i Ewald, la xarxa recíproca passa a ser el nucli de tots els treballs de difracció de raigs X. J. D. Bernal, "On the interpretation of X-Ray single-crystal rotation photographs", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **113**, 117-160 (1926). J. D. Bernal, D. Crowfoot, X-ray photographs of crystalline pepsin; *Nature (London)*, **133**, 794-795 (1934).



1927 - Clinton Davisson (1881-1958)  i **George Paget Thomson (1892-1975)** 

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Difracció d'electrons per cristalls

Comproven que els cristalls també difracten els electrons, demostrant així la naturalesa ondulatoria dels electrons. Van rebre el Premi Nobel de Física el 1937. C. Davisson, L. H. Germer, "The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel", *Nature*, **119**, 558-560 (1927); G. P. Thomson, A. Reid, "Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film", *Nature*, **119**, 890 (1927).

1927 - Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)

Cristal·loquímica

- Regles cristal·loquímiques

Assumint que en el NaCl els ions estan en contacte, Goldschmidt calcula el radi del catió a partir del ja conegut radi aniónic. També proposa que un increment en el nombre de coordinació va acompanyat d'un increment en la distància interatòmica.

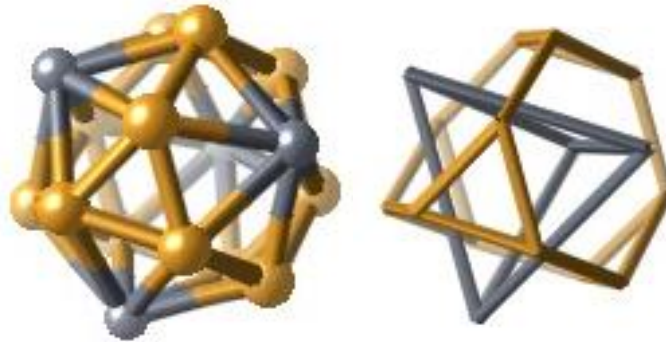
V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Vol. 8, Untersuchung über Bau und Eigenschaften von Kristallen, pp. 1-156, Oslo: Norske Videnskaps-Akademi, 1927.

1927 - James Byron Friauf (1896-1972)

Forma, geometria i estructura cristal·lines

- **Poliedres de Friauf**

Estructura cristal·lina de dos compostos intermetàl·lics, Cu_2Mg i CuAl_2 : "The Crystal Structures of Two Intermetallic Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3107-3114 (1927). Un poliedre de 16 vèrtexs amb cares triangulars present en aquesta estructura es denomina poliedre de Friauf i és freqüent en cristalls d'aliatges metàl·lics.

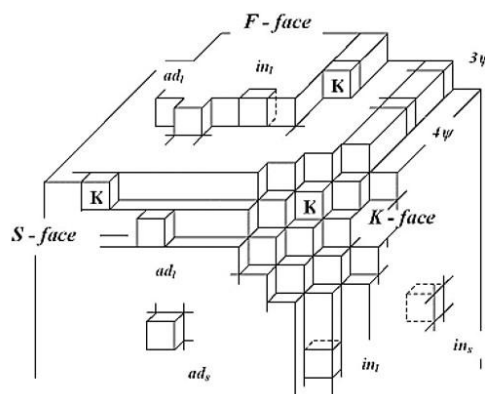


1927 – Walther Ludwig Julius Kossel (1888-1956)

Cristal·lofísica

- **Teoria del creixement cristal·lí**

El 1928, Kossel proposa la teoria cinètica del creixement cristal·lí, que posteriorment es coneixerà com a model Kossel-Stranski. W. Kossel; "Zur Theorie des Kristallwachstums", *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys.*, 135-143 (1927).



1928 – Ivan Nikolov Stranski (1897-1979)

Cristal·lofísica

- **Teoria del creixement cristal·lí**

Stranski, juntament amb Kossel amb el que va treballar, està considerat com el pare de la recerca en creixement cristal·lí. I. N. Stranski, "Crystal Growth", *Z. Phys. Chem.* **136 A**, 259-278 (1928).

1928 - Felix Karl Ludwig Machatschki (1895-1970)

Cristal·loquímica

- **Classificació estructural dels silicats**

El desenvolupament de la determinació estructural permet la classificació de famílies de compostos com els silicats. Es reconeix que el grup tetraèdric SiO_4 pot polimeritzar compartint vèrtexs. Es

descriuen estructures amb dímers, trímers, anells, cadenes senzilles i dobles, plans, i estructures tridimensionals. "Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate", *Zentralbl. Mineral. Geol. Paläontol. A*, 97-104, 1928.

1929 – Pierre-Ernest Weiss (1865-1940) i R. Forrer

Cristal·lofísica

- Experimentació en ferromagnetisme

Weiss i Forrer descobreixen que alguns òxids mixtos presenten propietats ferromagnètiques. P. Weiss, R. Forrer, "La saturation absolue des ferromagnétiques et les lois d'approche en fonction du champ et de la temperature", *Ann. Phys. (Paris)*, **12**, 279-372 (1929).

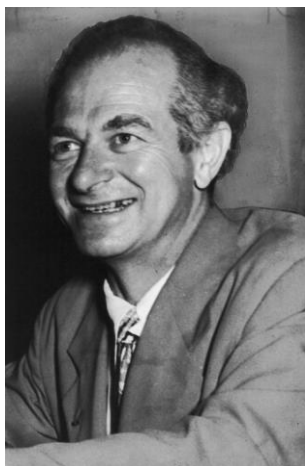
1929 - Linus Carl Pauling (1901-1994)



Cristal·loquímica

- Regles de Pauling

En un treball publicat el 1927 fa servir els radis iònics per a intentar explicar l'estabilitat relativa d'estructures diferents (com ara clorur de sodi i clorur de cesi). Aquest treball acaba donant lloc a les conegudes "cinc regles de Pauling" per predir l'estructura dels sòlids iònics, encara emprades avui. Pauling rebé el Premi Nobel de Química el 1954 pels seus estudis sobre l'enllaç químic i per l'elucidació estructural de substàncies complexes. L. Pauling, "The size of ions and the structure of ionic crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765-790 (1927). L. Pauling, "The principles determining the structure of complex ionic crystals", *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010-1026 (1929). L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.

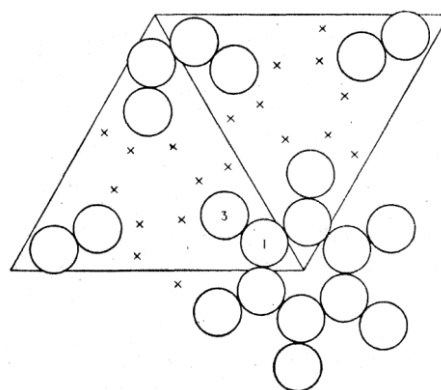


1929 - Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971)

Cristal·loquímica

- Estructura del benzè

Estructura de l'hexametilbenzè, una de les primeres determinacions estructurals completes d'un cristall molecular. Aquesta estructura demostra la conjectura de Kekulé de 1865: el benzè és una molècula anular hexagonal, plana i simètrica, amb tots els enllaços C-C iguals. K. Lonsdale, "The structure of the benzene ring", *Nature (London)*, **122**, 810, 1928.



G. Ferry, *Nature*, **505**,609 (2014).

1930 – Léon Brillouin (1890-1970)

Cristal·lofísica

- *Teoria de zones dels cristalls*

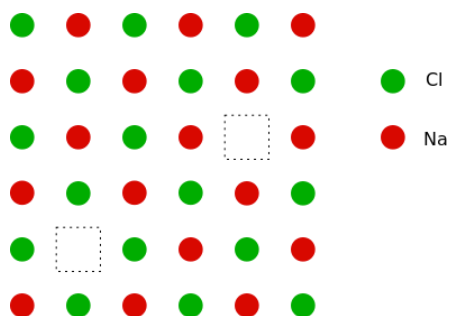
Tots els punts de la xarxa recíproca propers a l'origen estan units a l'origen per línies rectes. Aquestes línies estan tallades perpendicularment per plans, i la intersecció d'aquests plans forma la primera zona de Brillouin. Altres zones es defineixen amb els següents veïns. Aquestes zones donen lloc a les bandes en la teoria de bandes. Cada estat electrònic es representa per un vector dibuixat des de l'origen en una direcció perpendicular al front d'ona electrònic, i de longitud inversament proporcional a la longitud d'ona. La superfície que passa pel final dels vectors més llargs es diu superfície de Fermi. L. Brillouin, "Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg", *J. Phys. Radium*, **1**, 377-400 (1930). L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Nova York: McGraw-Hill, 1946.

1930 – Carl Wilhelm Wagner (1901-1977) i Walter Hermann Schottky (1886-1976)

Cristal·lofísica

- *Defectes de Schottky*

Wagner i Schottky proposen un dels primers models dels mecanismes de difusió en materials cristal·lins. El primer mecanisme és l'*intercanvi* que obligatòriament implica alguns moviments dels veïns més pròxims. El segon és un *defecte de Frenkel*, que implica el moviment d'un àtom a una posició intersticial. Finalment, el moviment es pot produir a una vacant ja existent, que es diu *defecte de Schottky*. C. Wagner, W. Schottky, "Theorie der geordneten Mischphasen", *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 163-210 (1930).



1931 - Fritz Laves (1906-1978)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Principis d'estabilitat

Dedueix les 11 xarxes que formen polígons en el pla, que havien estat proposades per Kepler. F. Laves, "Ebenenteilung und Koordinationszahl", *Z. Kristallogr.*, **78**, 208-241 (1931).

1931 - Wilson A. Bentley (1865 - 1931)

Forma, geometria i estructura cristal·lina

- Una altra vegada els flocs de neu

Snow Crystals, New York: McGraw-Hill, 1931. Primera edició d'un dels llibres més destacables escrit per un científic aficionat. Aquest aportà l'evidència científica que "no hi ha dos flocs de neu iguals". [Wilson Bentley](#) prengué fotografies a la granja de la seva família, a Jericho, Vermont i aconseguí publicar-les en un llibre, tot just pocs dies abans de morir d'un atac de neumònia.

1931 – Wolfgang Berg (1908-1984)

Instrumentació, difracció y fonts de radiació

- Primers experiments de topografia de raigs X

La topografia de raigs X és un mètode basat en la difracció de Bragg. Les imatges de topografia registren el perfil d'intensitat d'un feix de raigs X difractat pel cristall. Representen un mapa bidimensional d'intensitats. Les topografies revelen les irregularitats en una xarxa cristal·lina no ideal. És utilitzada per monitoritzar la qualitat cristal·lina i visualitzar defectes en diversos materials cristal·lins. W. Berg, "An X-ray method for study of lattice disturbances of crystals", *Naturwiss.*, **19**, 391-396 (1931).

1933 – Ernst August Friedrich Ruska (1906-1988)



Instrumentació, difracció y fonts de radiació

- Microscopi electrònic

Ruska va postular que els microscopis que utilitzen electrons amb longitud d'ona 1000 vegades més curta que la de la llum visible, poden aportar imatges més detallades dels objectes que els microscopis que utilitzen llum, en els que la magnificació està limitada per la mida de les longituds d'ona. Premi Nobel de Física de 1936.



1934 - John Desmond Bernal (1901-1971)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Difracció de raigs X per proteïnes i virus*

A principis de la dècada de 1930 comencen a aparèixer resultats sobre la determinació de l'estructura cristal·lina de molècules orgàniques complexes. Els cristalls de proteïnes, encara que en alguns casos es poden obtenir, són inestables degut a que contenen molta aigua de cristal·lització. A més, perden ordre intern al deshidratar-se a l'aire o per efecte dels raigs X. Bernal i Crowfoot demostren que és necessari muntar els cristalls de proteïna amb el seu líquid mare per a obtenir un bon diagrama de difracció. J. D. Bernal, I. Fankuchen, D. P. Riley, "Structure of the crystals of tomato bushy stunt virus preparation", *Nature*, **142**, 1075 (1938). J. D. Bernal, I. Fankuchen, "X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations", *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111-65 (1941).

1934 - Arthur Lindo Patterson (1902-1966)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Funció de Patterson*

La funció de Patterson va suposar un gran avenç en la resolució d'estructures cristal·lines. Aquesta funció fa possible l'anàlisi d'estructures orgàniques complexes. Utilitzant la teoria de Fourier per analitzar les intensitats d'un diagrama de difracció, Patterson derivà una funció tridimensional, una sèrie de Fourier, que utilitzant els quadrats dels factors d'estructura no requereix informació sobre la fase. A. L. Patterson, "A Fourier series method for the determination of the components of interatòmic distances in crystals", *Phys. Rev.* **46**, 372-376 (1934). A. L. Patterson, "A direct method for the determination of the components of interatòmic distances in crystals", *Z. Krist.*, **90**, 517-542 (1935). A. L. Patterson, G. Tunell, "A method for the summation of Fourier series used in the X-ray analysis of Crystal structures", *Am. Mineral.*, **27**, 655-679 (1942).

$$P(u, v, w) = \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}.$$

1934 - Martin Julian Buerger (1903-1986)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Interpretació de dades de difracció de raigs X*

A partir de 1934 la major part de càmeres Weissenberg apliquen el mètode de igual inclinació proposat per Buerger que facilita la indexació completa dels diagrames de difracció. M. J. Buerger, "The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs", *Z. Krist.*, **88**, 356-380 (1934). M. J. Buerger; *The Precession Method in X-ray Crystallography*, Nova York: John Wiley, 1964.

1935 - Charles Mauguin (1878-1958) i Karl Hermann (1895-1961)

Simetria

- *Símbols per als grups espacials*

Publiquen uns símbols simples per als grups espacials, els símbols de Hermann-Mauguin que encara s'usen avui: C. H. Hermann, C. Mauguin; *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Vol. 1, C. H. Hermann, ed., Berlin: Germans Bornträger, 1935.

1936 - Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971) i Kariamanickam Srinivasa Krishnan (1989-1961)

Cristal·lofísica

- Propietats diamagnètiques de cristalls moleculars

Lonsdale i Krishnan mesuren les propietats diamagnètiques d'un gran nombre de cristalls moleculars aromàtics. A partir d'aquests resultats van poder determinar les principals susceptibilitats magnètiques de molècules individuals. K. Lonsdale, K. S. Krishnan, "Diamagnetic anisotropy of crystals in relation to their molecular structure", *Proc. R. Soc. London*, **156**, 597-613 (1936).

1937 - Hermann Arthur Jahn (1907-1979) i Edward Teller (1908-2003)

Cristal·loquímica

- L'efecte Jahn-Teller

Estudien les distorsions dels poliedres de coordinació. L'efecte Jahn-Teller descriu la distorsió geomètrica de molècules no lineals en certes circumstàncies. S'acostuma a trobar en complexos octaèdrics de metalls de transició, i és molt comú en complexos hexacoordinats de coure(II). H. A. Jahn, E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **161**, 220-235 (1937).

1937 - André Guinier (1911-2000)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació - Mètode de difracció de raigs X amb pols cristal·lina

Guinier, amb altres autors, desenvolupa el mètode Debye-Scherrer de difracció amb pols cristal·lina, utilitzant radiació monocromàtica. A. Guinier, "Rayons-X-dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique", *Compt. R. Acad. Sci.*, **204**, 1115-1116 (1937). A. Guinier, "La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques", *Ann. Phys. (Paris)*, **12**, 161-238 (1939).

1937 - Joseph D. H. Donnay (1902-1994) i David Harker (1906-1991)

Cristal·loquímica

- Relació estructura-morfologia

Continuant els treballs de Bravais, Donnay i Harker mostren que moltes anomalies en la relació entre estructura i morfologia es poden resoldre tenint en compte que els elements de simetria amb una component de translació (plans de lliscament i eixos helicoidals) redueixen l'espaiat interplanar i per tant la densitat reticular dels plans perpendiculars a l'element de simetria. Demostren que la morfologia és funció de la geometria i del grup espacial alhora. J. D. H. Donnay, D. Harker, "A new law of Crystal morphology extending the law of Bravais", *Am. Mineral.*, **22**, 446-467 (1937).

1938 - Powder Diffraction File

Cristal·loquímica

- Compilació de dades de difracció de pols

La Dow Chemical Company va permetre que les seves dades, publicades inicialment per Hanawalt, Rinn i Frevel al 1938, es reimprimissin en fitxes de 3 x 5 polsades, sota els auspicis de l'American Society for Testing and Materials (ASTM), i que aparegué el 1941 com el primer conjunt de dades del Powder Diffraction File (PDF). J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, "Chemical Analysis by X-Ray Diffraction", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 457-512 (1938).

1939 - Linus Pauling (1901-1994)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Els radis de Van der Waals

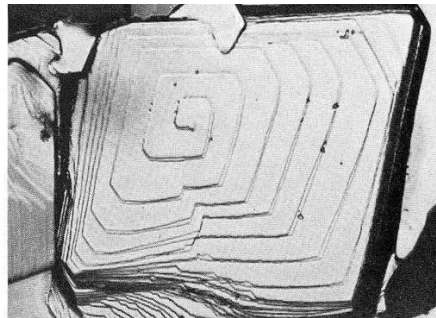
La publicació del llibre de Pauling exerceix una gran influència en les idees del moment sobre la Química estructural, que repercuteixen en els estudis cristal·logràfics amb raigs X. *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.

1939 - Johannes (Jan) Martinus Burgers (1985-1981)

Cristal·lofísica

- Dislocacions helicoïdals

Burgers introdueix un tractament general que engloba les dislocacions lineals i helicoïdals. J. M. Burgers, "Some considerations on the fields of stress Connected with dislocations in a regular crystal lattice I", *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **42**, 293-325 (1939). J. M. Burgers, "Some considerations on the fields of stress Connected with dislocations in a regular crystal lattice II. Solutions of the equations of elasticity for a non-isotropic substance of regular crystalline symmetry", *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **42**, 378-399 (1939).



D. Aquilano, *J. Cryst. Growth*, 37, 215 (1977).

1939 - Max Volmer (1885-1965)

Cristal·lofísica

- Teoria atòmica del creixement cristal·lí

Els treballs de Volmer són a la base del desenvolupament conceptual del creixement cristal·lí basat en el model teòric TLK (Terrace – Ledge – Kink). M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Dresden i Leipzig: Steinkopf (1939).

1944 - Gopalamudram Narayana Ramachandran (1922-2001)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Topografia per raigs-X

Ramachandran desenvolupa algorismes que incrementen extraordinàriament la qualitat dels resultats obtinguts amb topografia de raigs X i redueixen el temps de computació per a la reconstrucció de la imatge. Realitza els primers experiments amb cristalls de diamant. G. N. Ramachandran, "X-ray topographs of diamond", *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **19**, 280-294 (1944).

1945 - Heinrich Heesch (1906-1995) i Alexei Vasil'evich Shubnikov (1945-)

Simetria

- Antisimetria i grups magnètics

Introdueixen l'antisimetria per tal de poder considerar àtoms amb espín, donant lloc als 1651 grups espacials de Shubnikov, necessaris per descriure l'estructura magnètica de cristalls formats per àtoms o molècules amb espín. En contra del que el seu nom suggereix, l'antisimetria (o *simetria acolorida*) és un tipus especial de simetria, que consisteix en repetir els components bàsics alhora que s'inverteix alguna propietat, per exemple, canviant el color de blanc a negre, com va fer en un bon nombre de les seves obres Mauricius Escher. A. V. Shubnikov, *Simetria i Antisimetria de Figures Finites* (en rus) Moscou, 1951; traduït a l'anglès en A. V. Shubnikov, N. V. Below, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford: Pergamon Press, 1964.

1946 - Ernest Omar Wollan (1902-1984) i Clifford Glenwood Shull (1915-2001)



Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Difracció de neutrons

Els neutrons s'afegeixen a la fira de la difracció de la mà de Wollan i Shull. Aquesta tècnica dona la localització dels nuclis atòmics als cristalls, mentre que la difracció de raigs X localitza la densitat electrònica. La difracció de neutrons és especialment útil per determinar la posició dels àtoms d'hidrogen, encara que aquesta tècnica requereix l'ús d'un accelerador de partícules. Van ser dels primers en proposar els neutrons per a investigar l'estructura de materials. El 1944 van demanar permís al director dels Clinton Laboratories (ara Oak Ridge National Laboratory) per a utilitzar els neutrons que sortien del reactor X-10 a fi d'estudiar la difracció de neutrons per monocristalls. Van instal·lar un espectròmetre i van realitzar observacions en un cristall de guix. Shull rebé el premi Nobel de Física el 1994, no així Wollan, que ja havia mort.



Clifford Shull (dreta) i Ernest O. Wollan amb un espectròmetre de neutrons de doble cristall, al reactor ORNL X-10 de grafit, el 1949.

1946 - Walter Guyton Cady (1874–1974)

Cristal·lofísica

- Piezoelectricitat

La vibració dels cristalls sota l'influència d'un camp elèctric va ser utilitzada per Cady en 1918 per produir un ressonador piezoelèctric. Aquest dispositiu pot produir vibracions d'alta freqüència que

tenen moltes aplicacions en rellotges de quars i en controladors de freqüència per a radio i televisió. El llibre de 1946 fa un recull de tot el seu treball. W. G. Cady, *Piezoelectricity*, Nova York: McGraw-Hill, 1946.

1947 - Nikolai Vasilyevich Belov (1891-1982)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Empaquetament i grups de simetria

La teoria de l'empaquetament enunciada per Barlow el 1883 va ser desenvolupada per Belov per a estructures inorgàniques, i per Kitaigorodskii per a estructures orgàniques. També treballa amb Shubnikov sobre la simetria de color. N. V. Belov, *Structures of Ionic Crystals and Metallic Phases* (en rus), Moscou: Izd-vo An SSSR, 1947. A. V. Shubnikov, N. V. Belov, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford: Pergamon Press (1964).

1947 - General Electric

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Radiació sincrotró

Primera observació de llum produïda per un sincrotró a Schenectady. F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock, "Radiation from Electrons in a Synchrotron", *Phys. Rev.*, **71**, 829-830 (1947).

1948 - Paul Ewald i Julio Garrido

Cristal·loquímica

- Naixement de la revista *Acta Crystallographica*


S'inicia la publicació de la revista *Acta Crystallographica* per part de la International Union of Crystallography, establerta l'any anterior en la seva primera Assamblea General, que trià Sir Lawrence Bragg com a president del Comité Executiu i Paul Ewald com a editor de la revista. El preu de la subscripció es fixa en \$ 10 per volum i es confia la impressió a la *Cambridge University Press*. El primer article del primer número d'aquesta revista és de Julio Garrido, del Instituto Nacional de Física y Química de Madrid: J. Garrido, "Observations sur la diffusion des rayons X par les cristaux de ClO_3Na ", *Acta Crystallogr.*, **1**, 3-5 (1948). Al mateix número també surt una [recensió](#) del llibre de Garrido i Orland, *Los rayos X y la estructura fina de los cristales: fundamentos teóricos y métodos prácticos*, Madrid: Dossat (1946).

1948 - Louis Eugène Félix Néel (1904-2000)

Cristal·lofísica

- Teoria de l'antiferromagnetisme

Desenvolupa la teoria del ferrimagnetisme. Suposa que, igual que en el grup antiferromagnètic, hi ha dues xarxes interpenetrades i que els moments magnètics dels àtoms en les dues xarxes són diferents. L'equivalent antiferromagnètic al punt de Curie es denomina "punt de Néel". L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann. Phys. (Paris)*, **3**, 137-198 (1948).

1949 - Clifford G. Shull (1915-2001)  i J. S. Smart

Cristal·lofísica

- Estructura magnètica

Shull (premi Nobel de física el 1994) i Smart realitzen la primera determinació d'una estructura magnètica, la del MnO , mitjançant difracció de neutrons: C. G. Shull, J. S. Smart, "Detection of

Antiferromagnetism by Neutron Diffraction", *Phys. Rev.*, **76**, 1256 (1949). I. W. Ruderman, "The Scattering of Slow Neutrons by Paramagnetic Crystals", *Phys. Rev.*, **76**, 1572 (1949).

1949 - Andrew W. Lawson (1861-1952) i Ting-Yuan Tang

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Encluses de diamant*

Després d'un intent poc reïxit d'emprar cel·les de beril·li per a fer experiments de difracció a alta pressió, Lawson i Tang dissenyen una cel·la amb dues encluses de diamant, transparent als raigs X, que els permet determinar l'estructura del ceri a alta pressió (15 kbar): A. W. Lawson, T.-Y. Tang, "A Diamond Bomb for Obtaining Powder Pictures at High Pressures", *Rev. Sci. Instrum.*, **21**, 815 (1950).

1949 - Tei-ichi Ito (1898-1980)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Indexació de fotografies de difracció de pols*

T. Ito, "A general powder X-ray photography", *Nature (London)*, **164**, 755-756 (1949).

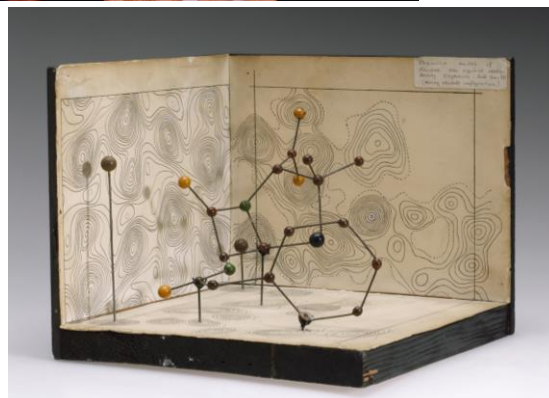
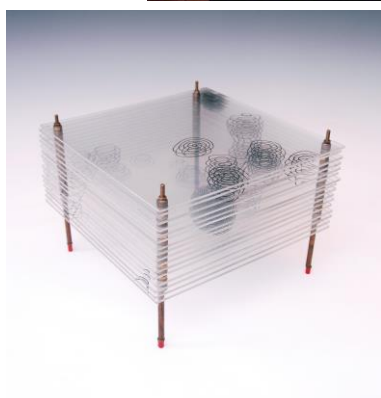
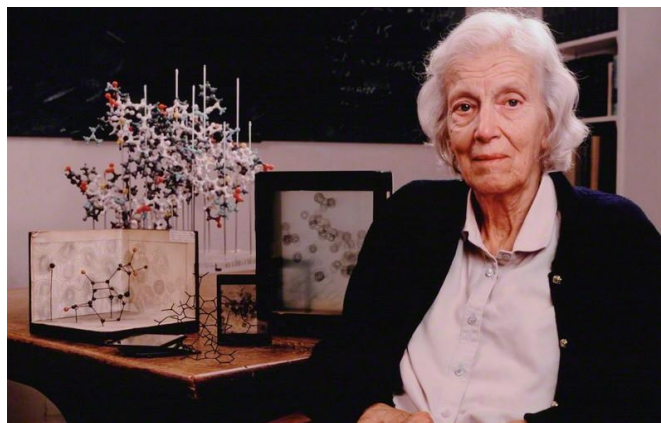
1949 - Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910 - 1994)



Cristal·loquímica

- *Estructura de la penicil·lina*

Dorothy Hodgkin resol l'estructura de la penicil·lina el 1945, però el seu treball no es publica fins 1949. Rebria el premi Nobel de Química el 1964 "per la seva determinació mitjançant tècniques de raigs X de les estructures d'important substàncies bioquímiques", fent-se menció específica de la penicil·lina i la vitamina B₁₂. D. Crowfoot, C. W. Bunn, B. W. Rogers-Low, A. Turner-Jones, "X-ray crystallographic investigation of the structure of penicillin", a H. T. Clarke, J. R. Johnson, R. Robinson, eds.; *The Chemistry of Penicillin*, Princeton University Press, p. 310 (1949). Imatges: Wikimedia.



1951 – Charles Kittel (1916-)

Cristal·lofísica

- Antiferroelectricitat

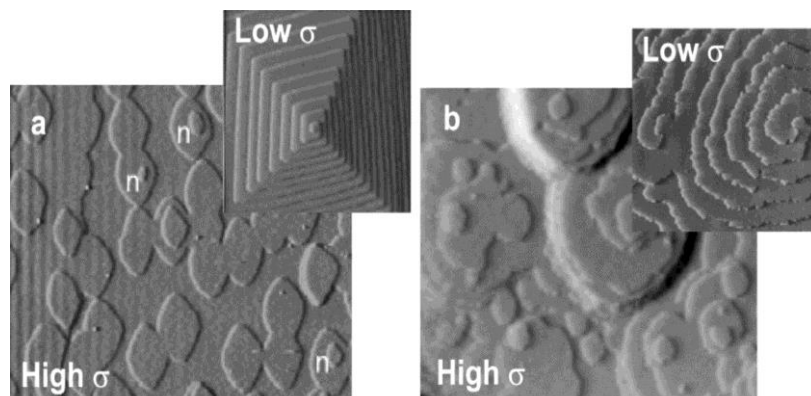
Introdueix nous conceptes en la teoria de l'elasticitat. Igualment treballa en l'antiferroelectricitat. Dedueix que aquesta darrera pot aparèixer o desaparèixer (més habitualment disminuir) en funció de la temperatura, pressió, camps elèctrics externs, mètode de creixement i d'altres. C. Kittel, "Theory of antiferroelectric crystals", *Phys. Rev.*, **82**, 729-732 (1951). C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Nova York: Wiley, 1966.

1951 – W. R. Burton, Nicolás Cabrera (1913-1989) i Frederick Charles Frank (1911-1998)

Cristal·lofísica

- Dislocacions helicoidals i creixement cristal·lí

El treball de Burton, Cabrera i Frank el 1951 és encara avui una referència obligada en els estudis del creixement cristal·lí. Contràriament a la nucleació 2D que permet a la superfície del cristall créixer tan sols a altes sobresaturacions, una sola dislocació explica el creixement del cristall a molt baixes sobresaturacions. La teoria de Burton, Cabrera i Frank (BCF) ha estat molt important per a molt diverses aplicacions, ja que controlant la densitat de dislocacions es pot condicionar el grau de perfecció i la velocitat de creixement de les cares cristal·lines. W. R. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces", *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **243**, 299-358 (1951).



D. Aquilano. Emmerciquadro, n° 52, 2014

1951 – Martin Julian Buerger (1903-1986)

Cristal·loquímica

- Classificació estructural de les transicions polimòrfiques

Transicions de fase i cristal·lografia estan íntimament interrelacionades en el treball de Buerger, prenent en compte fenòmens com ordre–desordre (rotacional o substitucional), transicions displacives, transicions reconstructives, esferes de coordinació afectades, relacions de simetria entre polimorfs, efecte de la temperatura, del tipus d'enllaç, mida del cristall i perfecció. M. J. Buerger, "Crystallographic aspects of phase transformations", a *Phase Transformations in solids*, R. Smoluchowski, ed., Nova-York: John Wiley, 1951, pp. 183-211.

1951 – Morris Cohen (1911-2005)

Cristal·loquímica

- Transicions martensítiques

Les transformacions martensítiques són de gran importància en la indústria de l'acer. En tant que la majoria de transformacions polimòrfiques tenen lloc per nucleació i creixement, en les

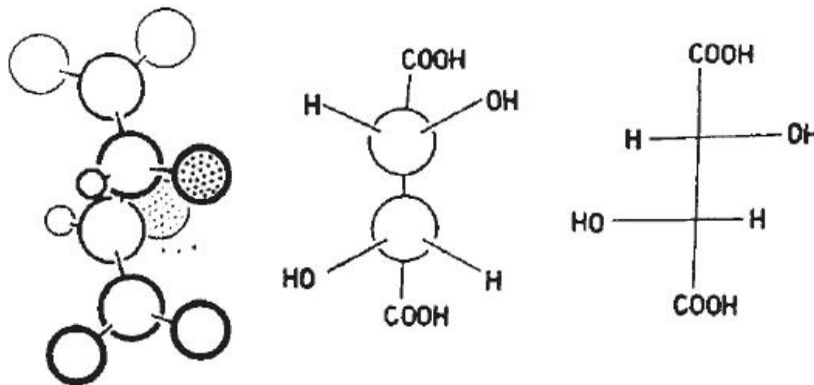
martensítics el mecanisme no comporta una difusió atòmica. Més aviat es pot considerar un moviment de blocs. Els aliatges amb memòria de forma són també materials amb aquest tipus de polimorfisme. M. Cohen, "The martensite transformation", a *Phase Transformations in solids*, R. Smoluchowski, ed., Nova York: John Wiley, 1951, pp. 588-660.

1951 – Johannes Martin Bijvoet (1892-1980)

Cristal·loquímica

- **Configuració absoluta**

Determina la configuració absoluta d'un compost per primera vegada, tot aprofitant els efectes febles de la dispersió anòmala: la de l'anió tartrat (D)- i (L)- en la seva sal de sodi i rubidi, i poc després en la sal d'amoni. J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. Van Bommel, "Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays", *Nature*, **168**, 271 (1951). A. J. van Bommel, J. M. Bijvoet, "The Crystal Structure of Ammonium Hydrogen D-tartrate", *Acta Cryst.*, **11**, 61-70 (1951).



1951 - Linus Pauling (1901-1994)

Cristal·loquímica

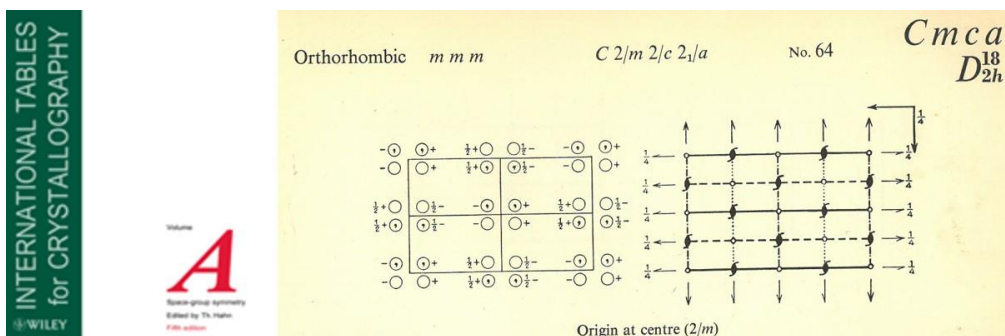
- **Model d l'hèlix α en proteïnes**

Pauling esdevé un dels pioners en la interpretació de dades de difracció de raigs X de proteïnes. Els seus models permeten proposar models a partir de les primeres dades d' α - i β -queratina. Pauling construeix una hèlix α amb enllaços d'hidrogen a l'eix de l'hèlix. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, "The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **37**, 205-211 (1951).

1952 - Norman Fordyce McKerron Henry (1909-1983) i Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971)

Simetria

- **Taules Internacionals de Cristal·lografia**



La representació dels grups espacials d'una manera útil per als cristal·lògrafs va esdevenir un problema urgent en quant es va reconèixer la importància dels grups espacials en la determinació estructural. Les diferents aportacions, junt amb la representació gràfica dels grups espacials, van ser presentades al primer volum de les *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* editat per Hermann el 1935. La versió anglesa va ser editada el 1952 per Henry i Lonsdale, i Theo Hahn va ser l'editor d'una nova edició apareguda el 1983. C. H. Hermann, ed., *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Vol. 1, Berlin: Germans Bornträger, 1935. J. S. Kasper, K. Lonsdale, J. A. Ibers, W. C. Hamilton, eds., *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1. *Symmetry Groups*, Birmingham: Kynoch Press, 1952. T. Hanh, ed., *International Tables for Crystallography, Vol. A. Space Group Symmetry*, Dordrecht: D. Reidel, 1983.

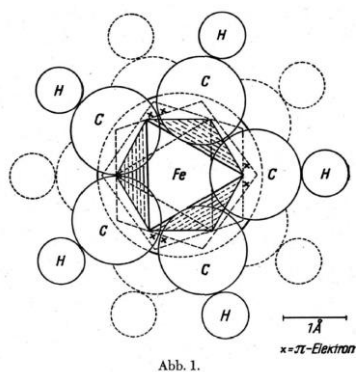
1952 –Ernst Otto Fischer (1918-2007)



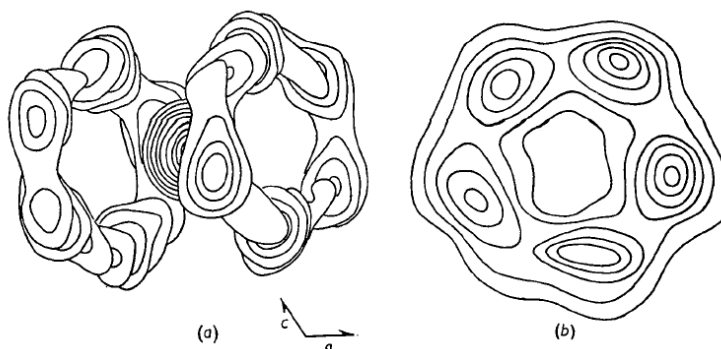
Cristal·loquímica

- *Estructura del ferrocé*

Ernst Otto Fischer i W. Pfab, a partir de les extincions sistemàtiques del patró de difracció obtingut amb una càmera de Weissenberg, van deduir el grup espacial; del volum de la cel·la elemental, calculat a partir de la densitat mesurada dedueixen que hi ha dues molècules per cel·la, per tant, d'acord amb la fórmula $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$, l'àtom de Fe ha d'estar situat sobre un centre de simetria, i això els permet concloure que la molècula ha de tenir l'estructura de sandtvix que representen d'aquesta manera i que confirma l'estructura proposada per Wilkinson i Woodward el mateix any a partir de l'espectre de RMN. Fischer rebé el premi Nobel de Química el 1973 juntament amb Geoffrey Wilkinson pels seus treballs en química organometàlica.

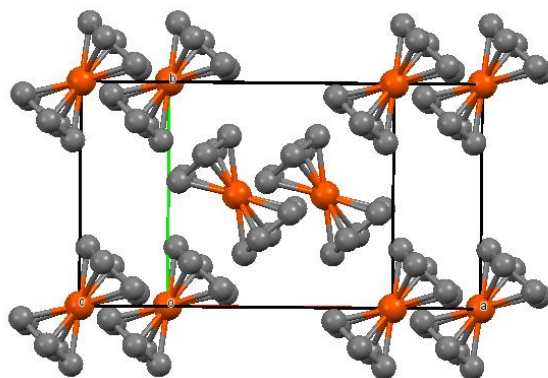


Fischer i Pfab



Orgel i Dunitz

P. F. Eiland i Ray Pepinsky arriben a la mateixa conclusió de forma independent dos mesos més tard. Jack Dunitz i Leslie Orgel farien la primera determinació estructural completa d'aquest compost el 1956. El ferrocé és el primer compost sandtvix conegut, descobert independentment per Pauson i Miller el 1951, i la seva estructura representa un tipus d'enllaç químic desconegut fins aleshores. E. O. Fischer, W. Pfab, "Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen", *Z. Naturforsch. B*, **7**, 377-379 (1952); P. F. Eiland, R. Pepinsky, "X-Ray Examination of Iron Biscyclopentadienyl", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4971 (1952); J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, "The Crystal Structure of Ferrocene", *Acta Cryst.*, **9**, 373-375 (1956).



1952 – Cornell University

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Radiació sincrotró*

Posta en marxa de la primera línia de sincrotró al laboratori Newman de la Universitat de Cornell, Ithaca, Nova York. Hartman, Tomboulian i Corson publiquen els primers estudis amb radiació sincrotró.

1952 - Frederik William Houlder Zachariasen (1906-1979)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Mètode de l'àtom pesant*

Amb el mètode de l'àtom pesant Zachariasen realitza una gran aportació en un moment en què molts cristal·lografs tracten de resoldre el problema de les fases. W. H. Zachariasen, "A new analytical method for solving complex crystal structures", *Acta Cryst.*, **5**, 68-73 (1952).

1952 - David Sayre (1924-2012)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Mètodes directes de resolució d'estructures*

Durant la dècada de 1952 a 1962 el nombre d'estructures cristal·lines conegudes augmenta extraordinàriament. Els mètodes directes permeten la resolució d'estructures a partir de la funció de Patterson que aporta informació de les fases a partir de la intensitat mesurada. Avui en dia, amb l'ajut de potents computadors, aquests mètodes són d'ús habitual. D. Sayre, "The squaring method: a new method for phase determination", *Acta Cryst.*, **5**, 60-65 (1952).

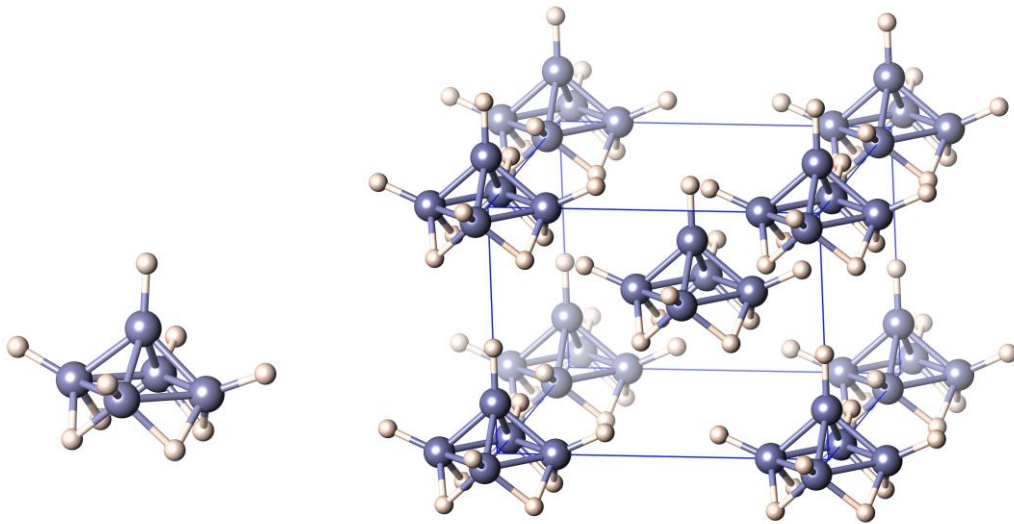
1952 - William Lipscomb (1919-2011)




Cristal·loquímica

- *Estructura dels borans*

Amb l'estructura del pentaborà inicia el seu estudi dels borans que li representaria obtenir el premi Nobel de Química el 1976. J. W. Dulmage, W. N. Lipscomb, "The Crystal and Molecular Structure of Pentaborane", *Acta Cryst.*, **5**, 260 (1952).



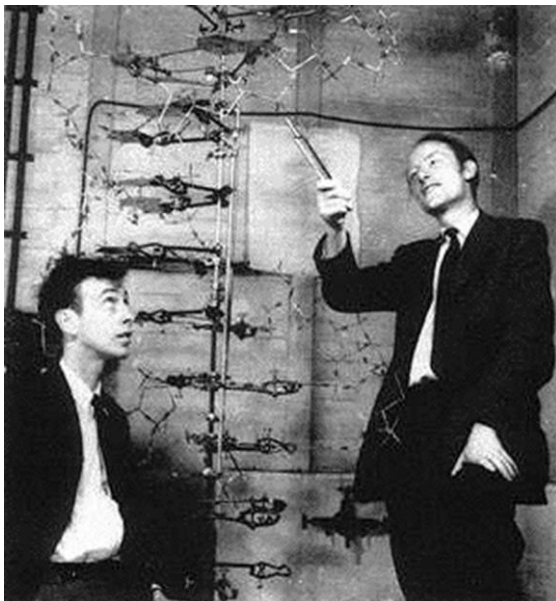
1953 - Francis Crick (1916-2004) , James D. Watson (1928-) , Maurice H. F. Wilkins (1916-2004), Rosalind E. Franklin (1920-1958)

Cristal·loquímica

– Estructura de l'ADN

La imatge de raigs X de l'ADN obtinguda per Rosalind Franklin va permetre James Watson i Francis Crick imaginar el seu famós model de la doble hèlix. L'estructura de l'ADN es va obtenir amb resolució atòmica tan sols al 1980. Crick i Watson van obtenir el premi Nobel de Fisiologia i Medicina el 1962 per les seves descobertes en relació amb l'estructura molecular dels àcids nucleics i la seva importància per a la transmissió d'informació en materials vius.

J. D. Watson, F. H. C. Crick, "Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid", *Nature (London)*, **171**, 737-738 (1953). J. D. Watson, *The Double Helix: a personal account of the discovery of the structure of DNA*, Londres: Penguin Books, 1970 .



1953 – Herbert A. Hauptman (1917-2011)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Desenvolupament dels mètodes directes

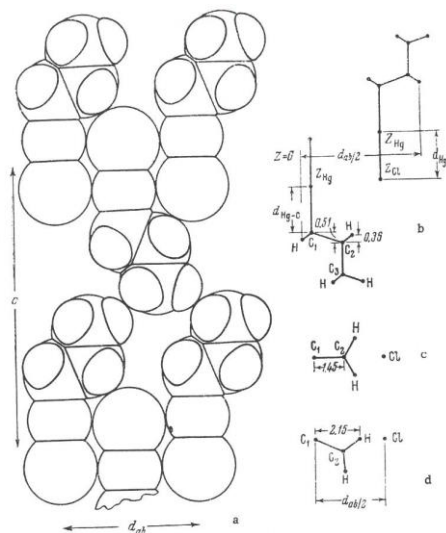
A partir de les propostes de Sayre, Hauptman i Karle investiguen estadísticament les relacions entre els signes de les reflexions relacionades per simetria. H. Hauptman, J. Karle, The probability Distribution of the magnitude of a structure factor. II. The noncentrosymmetric Crystal; *Acta Cryst.*, **6**, 136-141 (1953).

1955 - Aleksandr Isaakovich Kitaigorodskii (1914-1985)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Empaquetament de molècules i miscibilitat en estat sòlid

Kitaigorodskii estudia l'empaquetament de molècules en compostos orgànics. Si les mides de les molècules es defineixen a partir dels radis de van der Waals dels seus àtoms constituents, Kitaigorodskii mostra la tendència a l'empaquetament màxim de les molècules deixant el mínim d'espai buit, junt amb la tendència a la màxima simetria. El número de coordinació d'una molècula és habitualment 12. Estudia moltes famílies de compostos orgànics (hidrocarburs, derivats benzènics, etc.) i realitza moltes aportacions conceptuals a la miscibilitat en estat sòlid entre compostos orgànics que serviran de referència en el futur. A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Nova York: Consultants Bureau, 1961; A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Nova York: Academic Press, 1973; A. I. Kitaigorodsky, "General View on Molecular Packing", a *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, R. Brill, R. Mason, eds., Oxford: Pergamon Press, 1970, Vol. 3, 173-247; A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Berlin: Springer-Verlag, 1984.



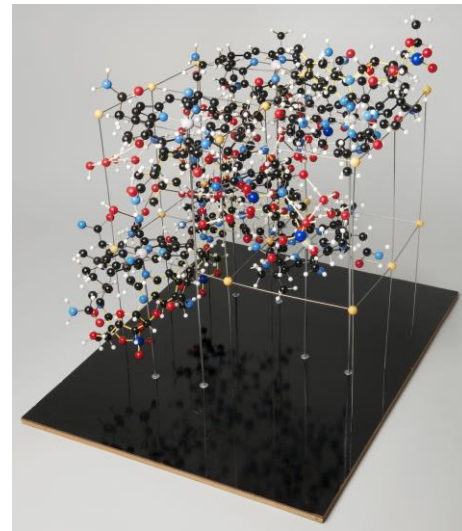
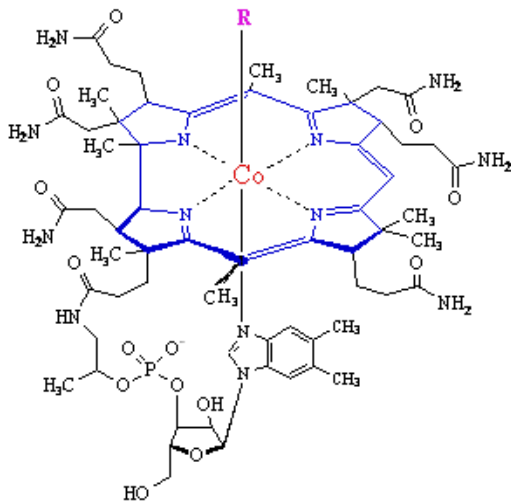
1955 – Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994)

Cristal·loquímica

- Estructura cristal·lina de la vitamina B₁₂

La vitamina B₁₂ va ser una de les primeres grans estructures resoltes, utilitzant el mètode de l'àtom pesant. Les úniques dades conegudes eren la composició elemental, que eren presents el benzimidazol, la ribosa i el fosfat, i que el seu espectre característic era similar, però no idèntic, al de les porfirines. D. C. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G. White,

"The Crystal structure of the hexacarboxylic acid derived from B₁₂ and the molecular structure of the vitamin", *Nature (London)*, **176**, 325-328 (1955).



1956 - David Harker (1906-1991)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació - *Determinació de la fase en cristalls no centrosimètrics*



Ja al 1936, tan sols dos anys més tard del primer article de Patterson, Harker va assenyalar que, en cristalls centrosimètrics, existeixen certes seccions planes i certes línies en la geometria de la funció de Patterson, en les que idealment tan sols es poden trobar pics resultants de parelles d'àtoms relacionats per simetria, que es coneixen com a seccions Harker i línies Harker. Els àtoms situats en elles són fàcils de localitzar. El 1956, Harker aportà una descripció gràfica senzilla del problema específic dels cristalls no centrosimètrics, que després seria utilitzat en la resolució d'estructures de proteïnes. D. Harker, "The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag₃AsS₃, and pyrargyrite, Ag₃SbS₃", *J. Chem. Phys.*, **4**, 381-390 (1936). D. Harker, "The determination of the phases of the structure factors of non-centrosymmetric crystals by the method of double isomorphous replacement", *Acta Cryst.*, **9**, 1-9 (1956).

1957 - John C. Jamieson (1924-1983)

Cristal·loquímica

- *Estructures sota pressió més elevada*

Deixeble de Lawson, Jamieson dissenya una cel·la d'alta pressió formada per un únic diamant (transparent als raigs X) al qual practica un forat que ha de contenir la mostra i permet treballar amb pressions més elevades, de fins prop de 24 kbar: "Introductory Studies of High-Pressure Polymorphism to 24,000 Bars by X-Ray Diffraction with Some Comments on Calcite II", *J. Geol.*, **65**, 334-343 (1957). Així mostra que el iodur de potassi passa de tenir una estructura de tipus clorur de sodi a una de tipus clorur de cesi per sobre de 18 kbar.

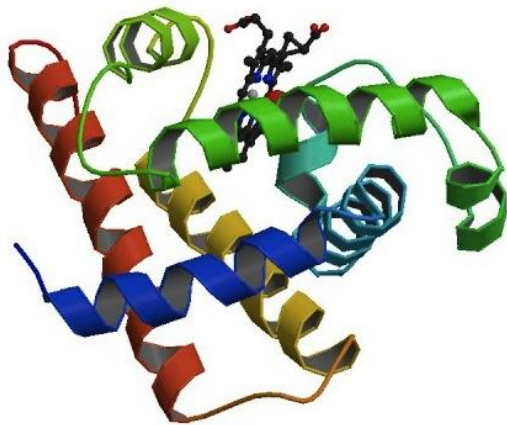
1958 – John Conderly Kendrew (1917-1997) , **Max Ferdinand Perutz (1914-2002)** 
Cristal·loquímica - **Primera estructura d'una proteïna**

Primera determinació estructural d'una proteïna, la mioglobina (Kendrew) i l'hemoglobina (Perutz). La determinació estructural de la mioglobina marca el naixement de la biologia estructural. Per aquests treballs Perutz i Kendrew rebrien el Premi Nobel de Química de 1962.

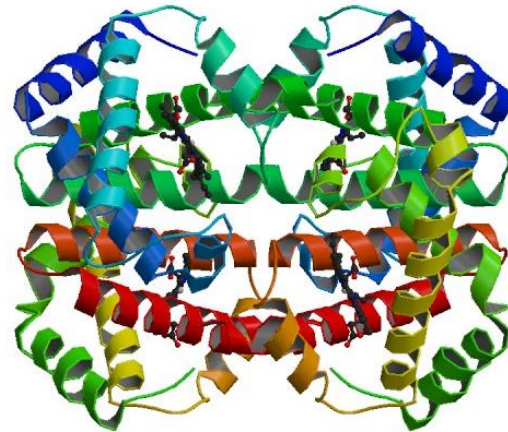
D. W. Green, V. M. Ingram, M. F. Perutz, "The structure of haemoglobin. IV. Sign determination by the isomorphous replacement method", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **225**, 287-307 (1954).

J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, D. C. Phillips, "A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by X-ray analysis", *Nature*, **181**, 662–666 (1958).

M. F. Perutz, M. G. Rossman A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, "Structure of haemoglobin: a three-dimensional Fourier synthesis at 5.5Å resolution, obtained by x-ray analysis", *Nature*, **185**, 416–422 (1960).



Mioglobina (Kendrew)



Hemoglobina (Perutz)

1958 - Andrew Richard Lang (1924-2008)

Instrumentació, difracció y fonts de radiació

– Desenvolupament de la topografia de raigs X

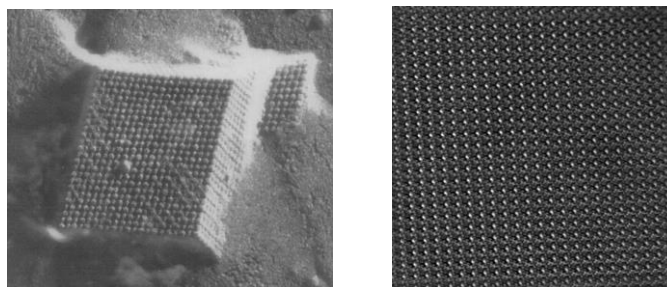
Lang desenvolupa una càmera en què la pel·lícula i el cristall es mouen conjuntament, i en què utilitzant radiació monocromàtica es pot estudiar la distribució de dislocacions. A. R. Lang, "Direct observation of individual dislocations by X-ray diffraction", *J. Appl. Phys.*, **29**, 597-598 (1958).

1958 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Microscòpia electrònica d'alta resolució

En l'intent d'obtenir una imatge de l'estructura molecular d'un cristall, la microscòpia electrònica va ser utilitzada no tan sols com a mètode d'observació sinó també com un complement a la difracció de raigs X. En un dels primers treballs interessants Wyckoff va mostrar l'empaquetament de molècules en micrografies de microscòpia d'alta resolució de cristalls. L'article de Labaw i Wyckoff mostra la formació de les cares d'un cristall. L. W. Labaw, R. W. G. Wyckoff, "The electron microscopy of tobacco necrosis virus crystals", *J. Ultrastruct. Res.*, **2**, 8-15 (1958).



Micrografia de Wyckoff de la superfície d'un cristall del virus de la necrosi del tabac (esquerra), i imatge HRTEM (microscopia electrònica de transmissió d'alta resolució) d'un cristall d'un niobat de bari i estronci amb estructura de tipus bronze de tungstè (dreta), cortesia de Lluís López Conesa, CCIT-UB.

1962 - Nonius

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Primers difractòmetres automàtics

La resolució d'estructures cristal·lines amb monocristall va fer un pas significatiu endavant amb l'aparició dels anomenats "difractòmetres automàtics". Sembla que va ser la firma Nonius la primera en llençar al mercat, el 1962, el seu instrument CAD3. Després seguirien Rigaku, Philips, Stoe, Syntex, Siemens, i altres. Aquests aparells van permetre reduir el temps de presa de dades i de resolució de l'estructura.

1964 - Alexey Vasilyevich Shubnikov (1887-1970)

Simetria

- Simetria de color

Shubnikov va aportar una nova visió de la simetria al introduir el color, que juga un paper molt important en les propietats físiques dels cristalls, així com en l'art. A partir dels seus estudis es van determinar 46 grups dicromàtics bidimensionals, i 1651 grups dicromàtics tridimensionals. Les seves aportacions s'apliquen també a l'estudi dels cristalls líquids. Va treballar amb cristalls piezoelèctrics. A. V. Shubnikov, N. V. Belov, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford: Pergamon Press, 1964.

1964 – F. Albert Cotton (1930-2007)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- Enllaç quadruple Re-Re

El 1963, Kuznetsov i Koz'min publicaren l'estructura de la sal de piridini d'un anió que formularen com a $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ amb una distància Re-Re curta (2.22 Å). Francis Albert Cotton i col·laboradors redeterminaren l'estructura, comprovaren que la fórmula correcta és $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ i proposaren una explicació convincent de l'enllaç metall-metall que permetia explicar tant el diamagnetisme de la sal com la conformació eclipsada de l'anió. Com a conclusió afirmaren que "Aquest semblaria ser el primer enllaç quàdruple descobert". V. G. Kuznetsov, P. A. Koz'min, "A study of the structure of $(\text{PyH})\text{HReCl}_4$ ", *Zh. Strukt. Khim. (J. Struct. Chem.)* **4**, 55-62 (1963). F. A. Cotton, N F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, "Mononuclear and polynuclear chemistry of rhenium(III): its pronounced homophilicity", *Science*, **145**, 1305–1307 (1964).

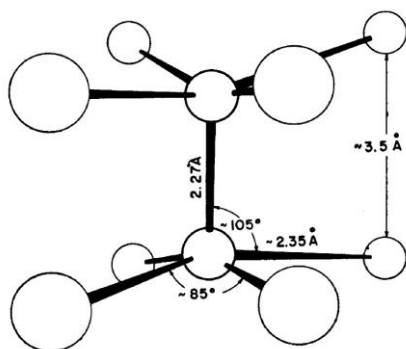


Foto: S. Alvarez

1964 . Gerhard Martin Julius Schmidt (1919-1971)

Cristal·loquímica

- Reaccions topoquímiques

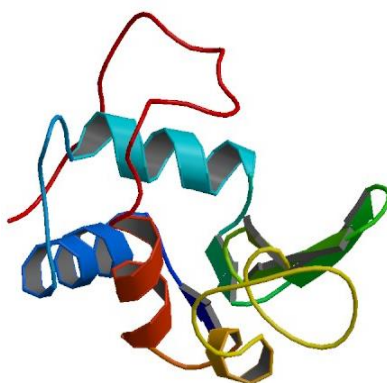
Els seus estudis pioners durant els anys 60 i 70 mostraren que els productes de reaccions intramoleculares fotoinduïdes en estat sòlid són controlades topoquímicament per la disposició relativa dels grups reactius en el cristall. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, "Topochemistry. Part I. A Survey", *J. Chem. Soc.*, 1996-2000 (1964). Schmidt havia estat als anys 1950 l'introduïdor de la cristal·lografia a Israel i director de l'Institut Weizmann.

1965 - David Chilton Phillips (1924 - 1999)

Cristal·loquímica

- Primera estructura d'un enzim

La lisozima és un enzim petit que talla les cadenes de sucres en les parets de les cèl·lules bacterianes, i defensa els nostres cosos d'infeccions. La seva estructura va ser la primera d'un enzim, obtingut de blanc d'ou de gallina, resolta al laboratori de D. C. Phillips, a la Royal Institution de Londres. C- C. F. Blake, D. F. Koenig, G. A. Mair, A. C. T. North, D. C. Phillips, V. R. Sarma, "Structure of Hen Egg-White Lysozyme, a Three-Dimensional Fourier Synthesis at 2 Å Resolution", *Nature*, **206**, 757-761 (1965).



1965 – Carroll K. Johnson (1929-)

Cristal·loquímica

- Programa ORTEP per a la representació d'estructures

Durant la dècada de 1960 els mètodes computacionals permeten càlculs que ajuden a la resolució d'estructures cristal·lines cada cop més complexes . Apareixen una sèrie de programes d'entre els

quals cal destacar ORTEP, pensat per a dibuixar els models estructurals amb els elipsoids d'agitació tèrmica, amb visió estereoscòpica. C. K. Johnson, *ORTEP: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*; Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. (1965). M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, 1966.

1965 - Olga Kennard (1924-)

Cristal·loquímica

- Base de dades estructurals de Cambridge

Creació de la Cambridge Structural Database pel grup de cristal·lografia d'Olga Kennard a la Universitat de Cambridge. Olga Kennard va ser durant molts anys la directora del [Cambridge Crystallographic Data Centre](#), encarregat del manteniment i actualització d'aquesta base de dades que avui conté informació de prop de 900.000 estructures cristal·lines de compostos moleculars i que ocupa un edifici construït el 1965 per l'arquitecte Erik Sørensen.



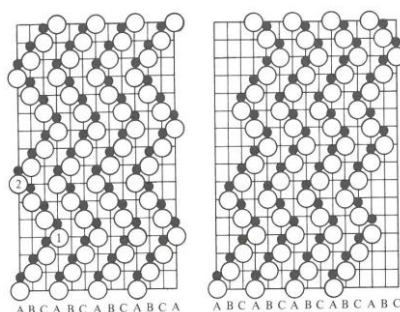
Foto: S. Alvarez

1966 – Ajit Ram Verma (1921-2009) i Padmanabhan Krishna (1938-)

Cristal·loquímica

- Polimorfisme i politipisme

El politipisme pot ser considerat com un polimorfisme unidimensional on els diferents politips d'un material difereixen en les dimensions de la cel·la elemental en una de les tres direccions. El politipisme és freqüent en estructures en capes en què la seqüència d'apilament pot variar. P. Krishna, A. R. Verma, "Anomalies in silicon carbide polytypes", *Proc. R- Soc. London Ser. A.* **272**, 490-502 (1963). A. R. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Nova York: John Wiley, 1966.



1966 - Jerome Karle (1918 - 2013) i Isabella H. Karle (1921-)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació - *Procediment d'adició simbòlica en mètodes directes*

Entre els mètodes directes per a la resolució d'estructures cristal·lines destaca el mètode d'adició simbòlica desenvolupat pel matrimoni Karle. J. Karle, I. L. Karle, "The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non centrosymmetric crystals", *Acta Cryst.*, **21**, 849-859 (1966).

1967 - Hugo Rietveld (1932-2016)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Estructures per difracció de pols*

Desenvolupa un mètode per a refinar l'estructura d'un compost mitjançant l'ajust de'un perfil al diagrama de difracció de pols. H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).

1967 - Philip Coppens (1930- 2017)

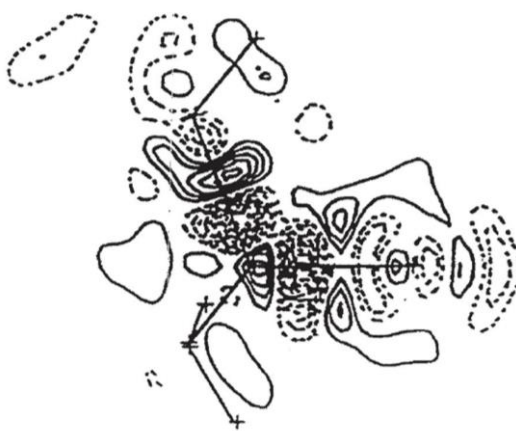
Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Determinació de la densitat electrònica*

Determinació de la densitat de càrrega electrònica a partir de dades de difracció de raigs X d'alta resolució: "Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine", *Science*, **158**, 1577-1579 (1967). P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford: Oxford University Press, 1997.



Foto: S. Alvarez



1969 - Robert Day Shannon (1935-) i Charles Thompson Prewitt (1933-)

Àtoms, empaquetament, enllaços

- *Radis iònics*

Shanon i Prewitt publiquen unes taules de radis iònics deduïts a partir d'estructures cristal·lines resoltes. Es denominen "radis iònics efectius" ja que van ser determinats empíricament a partir de distàncies d'enllaç promig. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Cryst. B*, **25**, 925-946 (1969).

1969 - Olga Kennard (1924-) i David G. Watson (1934-)

Cristal·loquímica

- *Dimensions moleculars*

Aquests dos cristal·lògrafs compilen una extensa col·lecció de distàncies d'enllaç. O. Kennard, D. G. Watson, eds. *Molecular Structures and Dimensions*, 15 Vols., Dordrecht: D. Reidel, 1970-1983.

1971 – Brookhaven National Laboratory

Cristal·loquímica

- *Base de dades de proteïnes PDB*

S'estableix el [Protein Data Bank](#) al Brookhaven National Laboratory, Long Island, NY, amb tan sols set estructures.

1973 – Hans-Beat Bürgi (1942-) i Jack Dunitz (1923-)

Cristal·loquímica

- *Correlacions estructurals i camins de reacció*

Les estructures de molècules semblants en un gran nombre de compostos permeten "visualitzar" camins de reacció: H.-B. Bürgi, J. Dunitz, E. Shefter, "Geometrical reaction coordinates. II. Nucleophilic addition to a carbonyl group", *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5065-5067 (1973). H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz: *Structure Correlation*, Nova York: VCH, 1994.



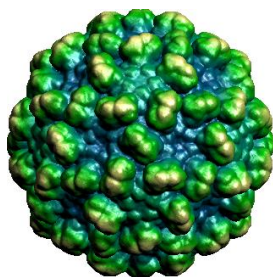
Foto: S. Alvarez (1999)

1978 – Stephen C. Harrison

Cristal·loquímica

- *Primera estructura d'un virus amb resolució atòmica*

El virus del nanisme ramificat del tomàquet (Tomato bushy stunt virus, TBSV) fou el primer virus esfèric cristal·litzat: F. C. Bawden, N. W. Pirie, "Crystalline preparations of tomato bushy stunt virus", *Brit. J. Exp. Pathol.*, **19**, 251–263 (1938). Sobre aquest virus es van realitzar nombrosos estudis de difracció de raigs X, des dels treballs pioners de Bernal: J. D. Bernal, I. Fankuchen, D. P. Riley, "Structure of the crystals of tomato bushy stunt virus preparations", *Nature*, **142**, 1075 (1938); J. D. Bernal, I. Fankuchen, "X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations", *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111-65 (1941). No va ser fins 1978, però, que es va poder obtenir l'estructura d'aquest virus amb resolució atòmica: S. C. Harrison, A. J. Olson, C. E. Schutt, F. K. Winkler, G. Bricogne: "Tomato bushy stunt virus at 2.9 Å resolution", *Nature*, **276**, 368-373 (1978).



1978 – Günther Bergerhoff i I. David Brown

Cristal·loquímica

- *Base de dades d'estructures inorgàniques ICSD*

Estableixen la base de dades d'estructures inorgàniques ICSD que avui, gestionada per [FIZ Karlsruhe](#) (Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur), conté informació de prop de 200.000 estructures cristal·lines.

1981 – SRS Daresbury

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Radiació sincrotró de raigs X de segona generació*

Posta en funcionament del primer sincrotró dissenyat per a produir raigs X (sincrotrons de segona generació).

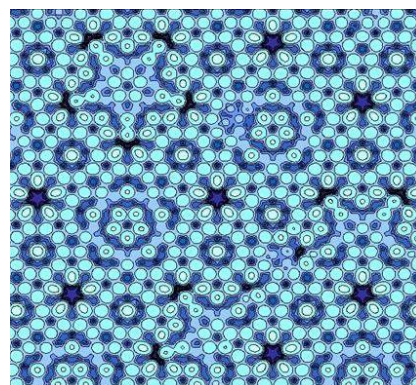
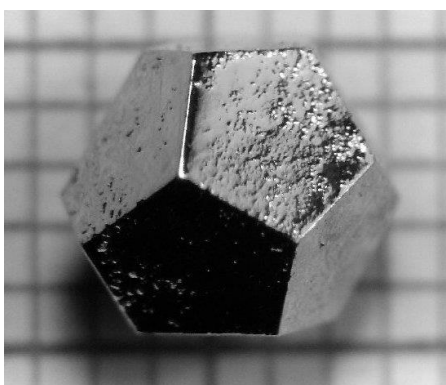
1982 – Dan Schechtman (1941-)



Cristal·loquímica

- *Quasicristalls*

Descobreix en aliatges metàlics els quasicristalls, que exhibeixen propietats dels cristalls com ara simetria i ordre estructural, però no són periòdics. Requereixen més de un tipus de cel·la elemental per a emplenar l'espai i presenten simetries prohibides als cristalls convencionals, d'ordres 5 i 10. Schechtman rebria el Premi Nobel de Química el 2011 per aquest descobriment.



1983 - Howard Flack (1943-2017)

Cristal·loquímica

- *Estructura de molècules quirals*

Flack proposa un mètode robust per comprovar la estructura absoluta d'un compost quiral com a part del procés de refinament d'estructures. Segons el valor del paràmetre de Flack, obtingut de les dades de difracció de raigs X, es pot saber si l'estructura correspon a un dels enantiòmers, o si es pot tractar d'un racèmic o d'un cristall maclat. H. D. Flack, "On enantiomorph-polarity estimation", *Acta Cryst. A*, **39**, 876-881 (1983).

1985 - Gerd Binnig (1947-)  **i Heinrich Rohrer (1933-2013)** 

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Microscopi d'efecte túnel (STM)

El microscopi d'efecte túnel es basa en l'efecte túnel de la mecànica quàntica, on un corrent flueix entre una punta afilada i una superfície conductora per efecte d'una tensió elèctrica. Permet construir un mapa tridimensional, a escala atòmica, de la superfície. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57-61 (1982); G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy", *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726-735 (1982). Pel seu disseny del microscopi d'efecte túnel, Binnig i Rohrer van compartir el Premi Nobel de Física de 1986 amb Ernst Ruska.

1985 - Gerd Binnig (1947-), Christoph Gerber (1942-) i Calvin Quate (1923-)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- Microscopi de força atòmica (AFM)

Després de la creació del microscopi d'efecte túnel (STM) Binnig i Gerber van treballar a Califòrnia amb científics de la Stanford University i d'IBM en el microscopi de força atòmica. En aquest es produeix una força entre els àtoms d'una punta i la superfície. El microscopi AFM a través de la força dels àtoms d'una superfície crea una imatge de la topografia atòmica local. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933 (1986).

1989 - Gautam Radhakrishna Desiraju (1952-)

Cristal·loquímica

- Enginyeria cristal·lina

Desiraju, un dels precursors de l'Enginyeria cristal·lina desenvolupà el concepte de "sinton supramolecular", una unitat molecular que permet una representació de l'estructura cristal·lina d'un sòlid molecular. També és co-responsable de l'acceptació del terme "enllaç d'hidrogen feble" en química estructural i supramolecular. Ha estat president de la Unió Internacional de Cristal·lografia entre 2011 i 2014. *The Design of Organic Solids*, Elsevier (1989); *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley (1996); *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press (1999); *Crystal Design: Structure and Function*, Wiley (2003); G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific (2011).

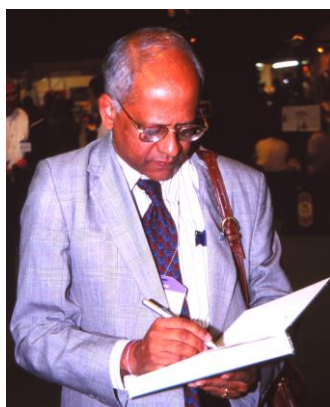
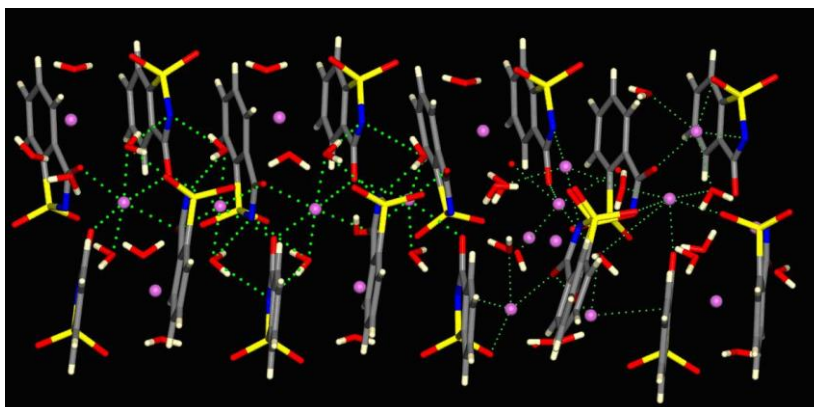


Foto: S. Alvarez



1992- Helen M. Berman (1943-)

Cristal·loquímica

- Base de dades d'àcids nucleics

Helen Berman i col·legues a la Universitat de Rutgers (Nova Jersey) estableixen la [Nucleic Acid Database](#) (NDB) com a recurs per a recollir i distribuir informació estructural sobre àcids nucleics.

1992 - 1994 – ESRF

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

– *Sincrotrons de tercera generació*

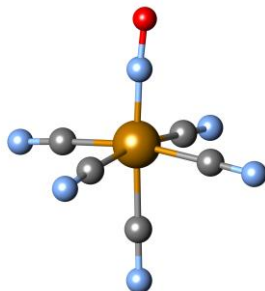
Primer sincrotró de tercera generació a Grenoble, també conegut com a anell d'emmagatzematge basat en ondulators (undulators). Comença a produir un feix d'electrons el 1992 i està disponible amb 15 línies de radiació per a aplicacions el 1994.

1992 – Theo Woike

Cristal·loquímica

- *Estructura d'un estat excitat*

Primera publicació d'una recerca cristal·logràfica en què s'apliquen mètodes d'estat estacionari foto-induït per a observar canvis estructurals en el nitroprussiat de sodi emprant difracció de neutrons. M. Rüdinger, J. Schefer, G. Chevrier, N. Furer, H. U. Güdel, S. Haussühl, G. Heger, P. Schweiss, T. Vogt, T. Woike, H. Zöllner, "Light-induced structural changes in sodiumnitroprusside ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{D}_2\text{O}$) at 80 K", *Z. Phys. B Condens. Matter*, **83**, 125–130 (1991). L'interpretació correcta d'aquest procés l'establiria més tard Coppens.



1994 – PDB

Cristal·loquímica

– *Base de dades estructurals per Internet*

El [Protein Data Bank](#) (PDB) estableix una web mitjançant el protocol http de la xarxa www i permet accés gratuït a les dades cristal·logràfiques de més de 130.000 proteïnes.

1997 – Phillip Coppens (1930-2017)

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

Cristal·loquímica

- *Fotocristal·lografia i fotoisomerització*

Si una espècie fotoinduïda té una vida mitja més curta que uns pocs milisegons, es pot realitzar un experiment estroboscòpic en què es combina una font làser de polsos amb una font de polsos de raigs X per obtenir dades de difracció amb resolució temporal. P. Coppens, "Time-resolved diffraction in chemistry and materials science: The developing field of photocrystallography", *Synchr. Rad. News*, **10**, 26 (1997).

Coppens també demostra que el procés estudiat inicialment per Woike és en realitat una fotoisomerització del lligand NO, de Fe-NO a Fe-ON, no pas una simple variació de distàncies d'enllaç: M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, "Diffraction Studies of Photoexcited Crystals:

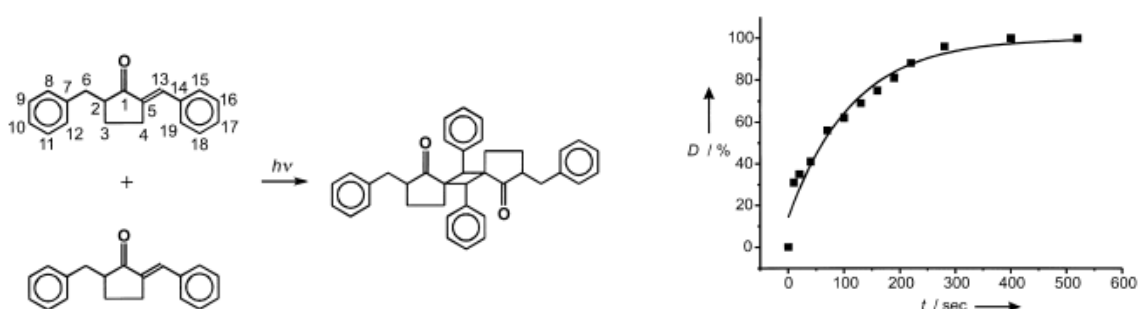
Metastable Nitrosyl-Linkage Isomers of Sodium Nitroprusside", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2669–2678 (1997).

2001 – Ilona Turowska-Tyrk

Cristal·loquímica

- *Seguiment d'una reacció per raigs X*

Es monitoritzen per primera vegada per difracció de raigs X els moviments atòmics que tenen lloc durant una reacció fotoquímica en fase cristal·lina, la fotodimerització [2+2] de la 2-benzil-5-benzilidènciclopentanona: I. Turowska-Tyrk, "Structural Transformations in a Crystal during the Photochemical Reaction of 2-Benzyl-5-benzylidenecyclopentanone", *Chem. Eur. J.*, **7**, 3401 (2001).

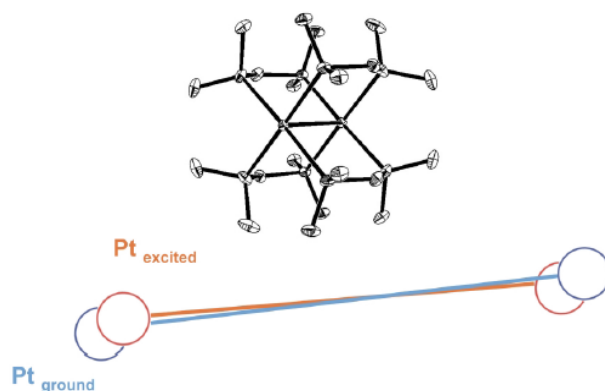


2002 – Phillip Coppens (1930-2017)

Cristal·loquímica

- *Fotocristal·lografia amb resolució temporal*

Primer experiment de difracció de monocristall en l'estat excitat, realitzat pel grup de Phillip Coppens al Brookhaven National Laboratory. Els resultats mostren que compostos de platí i de rodi de tipus "roda de molí" experimenten un escurçament pronunciat de l'enllaç metall-metall en l'estat excitat. En aquest experiment es sincronitzen un làser de pulsos que genera l'estat excitat i els pulsos de raigs X que s'obtenen d'un sincrotró que proporciona les dades estructurals per difracció. Els experiments fotocristal·logràfics anteriors tan sols permetien veure les molècules abans i després de la fotorreacció, mentre que amb aquesta tècnica es poden veure instantànees durant la reacció. C. D. Kim, S. Pillet, G. Wu, W. K. Fullagar, P. Coppens, "Excited-state structure by time-resolved X-ray diffraction", *Acta Crystallogr. A*, **58**, 133 (2002). ICSD 281104-281107



2005 – FLASH

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Làzers de raigs X tous*

Comença a operar la primera font XFEL (X-ray free electron laser) de raigs X tous, **FLASH**. La radiació d'aquestes fonts és tan intensa que destrueix les molècules i els cristalls. Això no obstant, com els pulsos de raigs X són tan curts (duren tan sols 1 femtosegon, o 10^{-15} s) permeten obtenir un diagrama de difracció abans que es destrueixi la mostra. Aquestes fonts de radiació permetran determinar estructures de cristalls de mida nanomètrica, formats per tan sols uns centenars de molècules, que són més fàcils d'obtenir i tenen menys defectes que els cristalls macroscòpics emprats en la cristal·lografia de raigs X convencional.

2009 – SLAC

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Làzers de raigs X durs*

Comença a operar el primer làser XFEL de raigs X durs al SLAC National Accelerator Laboratory, al Silicon Valley. P. Emma i 38 autors més, "First lasing and operation of an Ångstrom-wavelength free-electron laser", *Nature Photon*, **4**, 641-647 (2010).

2013 – Henry N. Chapman, Christian Betzel, i 47 col·laboradors

Cristal·loquímica

- *Estructura d'una proteïna amb XFEL*

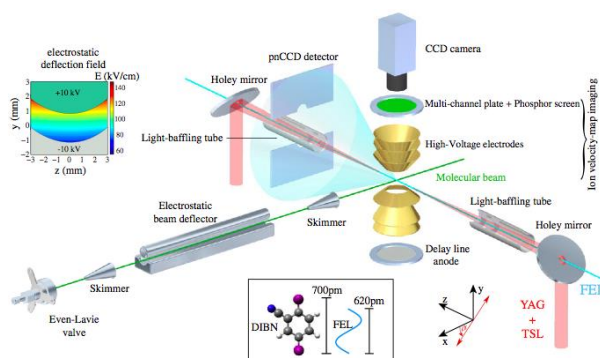
Determinació de l'estructura de la proteïna cathepsin B (que produeix la malaltia de la son) en un complex amb un pèptid inactivant, a partir d'un cristall de mides micromètriques mitjançant radiació XFEL: L. Redecke et al., "Natively Inhibited *Trypanosoma brucei* Cathepsin B Structure Determined by Using an X-ray Laser", *Science*, **339**, 227-230 (2013).

2014 – Jochen Küper i 54 co-autors

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

- *Difracció de raigs X per molècules en fase gas*

Demostració que les molècules en fase gas poden difractar raigs X, primer pas cap a la determinació estructural de molècules independents en fase gas per difracció de raigs X. Els autors han fet interactuar un feix de molècules de 2,5-diòdebenzoni-tril amb un pols làser de raigs X (XFEL), i han observat els diagrames d'interferència dels raigs difractats pels dos àtoms de iode. Han pogut així determinar que aquests àtoms es troben a una distància de 800 pm (0.800 Å): J. Küper et al., "X-Ray Diffraction from Isolated and Strongly Aligned Gas-Phase Molecules with a Free-Electron Laser", *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 083002 (2014).



TEMES

Abans del cristall

Àtoms, empaquetament, enllaços

Forma, geometria i estructura cristal·lina

Instrumentació, difracció i fonts de radiació

La llum i els cristalls

Simetria

De les xarxes als grups espacials

Cristal·loquímica

Cristal·lofísica