

William Lawrence Bragg: der Wegbereiter der Röntgenkristallographie und sein tiefgreifender Einfluss

John Meurig Thomas*

Bragg, William Lawrence · Geschichte der Chemie ·

Kristallographie · Röntgenbeugung ·

Strukturaufklärung

Vor hundert Jahren führten mehrere Ereignisse an den Universitäten von München, Würzburg, Leeds und Cambridge zur Geburtsstunde einer der wichtigsten wissenschaftlichen Entwicklungen des 20. Jahrhunderts. Diese Ereignisse werfen ein Licht auf die Art, wie Wissenschaftler dieser Epoche gearbeitet haben, und sie geben auch Aufschluss über die soziologischen und emotionalen Faktoren, von denen kreative Wissenschaftler oft angetrieben sind. Der Protagonist dieser Geschichte, W. L. Bragg, graduierte in Mathematik, sein Herangehen an die Wissenschaft war indes von einer künstlerischen, imaginativen Art. In den Worten eines seiner Schüler, Max Perutz, war „sein Denken eher visuell denn mathematisch, im Sinne konkreter Modelle. ... Seine künstlerischen Begabungen traten in seinen grazilen Skizzen und Wasserfarben zu Tage, und sogleich auch in seiner klaren Prosa.“

1. 1912: Laues spektakulärer Durchbruch und Braggs grundlegende Veröffentlichung

Obwohl 1913 das Jahr war, in dem die Röntgenkristallographie erstmals so bemerkenswert in Erscheinung getreten ist – durch die Bestimmung der Strukturen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid^[1,2] und Diamant^[3] –, fanden zwei entscheidende Ereignisse schon 1912 statt. Das erste ereignete sich im Mai jenes Jahres, als Max Laue, Walter Friedrich und Paul Knipping eine Arbeit^[4] bei der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München einreichten, in der sie den experimentellen Beweis erbrachten, dass Röntgenstrahlen Wellen und keine Teilchen sind und damit eine Kontroverse beendeten, die 17 Jahre, seit Röntgens Entdeckung, angehalten hatte.

Das zweite ereignete sich im Herbst 1912, als der damals 22-jährige Student William Lawrence Bragg (fortan WLB) beim Spazierengehen in den Backs in Cambridge eine Idee hatte,^[5] die, nach den Worten seines Biographen Sir David Phillips,^[6] „unmittelbar zu einem dramatischen Fortschritt der Physik führte“ und die Chemie, Mineralogie, Metallurgie und

zuletzt auch die Biologie grundlegend verändern sollte. Er erkannte, dass die Beobachtung der Röntgenstrahlbeugung durch einen Kristall, über die Laue und Kollegen früher im Jahr berichtet hatten,^[4] sehr einfach so interpretiert werden kann, dass die Strahlen an Netzebenen von Atomen im Kristall reflektiert werden und dass die gebeugten Strahlen somit Informationen enthalten, anhand derer sich die Anordnung von Atomen im Kristall bestimmen lässt. Einige Wochen intensiver Arbeit an einfachen anorganischen Verbindungen genügten, um die Richtigkeit dieser Ideen zu bestätigen. Die vollständige Ausarbeitung der Methode, anfangs in Zusammenarbeit mit seinem Vater (William Henry Bragg, fortan WHB), später als Leiter einer beträchtlichen Arbeitsgruppe, war indes ein Lebenswerk.

Als WLB im Juli 1971 starb, hatte die Röntgenkristallographie die Anordnung von Atomen in Materie jeglicher Art entschlüsselt – von den einfachsten Salzen und Mineralien bis hin zu jenen Makromolekülen, einschließlich Enzymen, und genetischen Bestandteilen der lebenden Zelle.

Bis heute können rund zwei Dutzend Nobelpreise in der einen oder anderen Art mit der Röntgenkristallographie in Zusammenhang gebracht werden, beginnend mit dem Nobelpreis in Physik 1914 an Laue „für die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen“ und im Jahr darauf für die Braggs (Vater und Sohn), und vorerst endend mit dem Chemie-Nobelpreis 2009 für V. Ramakrishnan, T. A. Seitz und A. E. Yonath für ihre „Studien über die Struktur und Funktion des Ribosoms“^[8] sowie D. Shechtmans Preis 2011 für die Struktur von Quasikristallen. Gegenwärtig ist die Röntgenkristallographie ohne Zweifel die leistungsfähigste Analysemethode, die Physikern, Biologen, Materialwissenschaftlern, Medizinern, Geologen und Ingenieuren zur Verfügung steht. Die Röntgenkristallographie bildet in diesen Disziplinen nach wie vor die Spitze der Innovation. Nicht zu vergessen sind außerdem auch die mathematischen Aspekte der Kristallographie (siehe Abbildung 1).

2. Wie erfuhren die Braggs von Laues Entdeckung?

„Es ist nicht recht klar“, so schrieb^[9] Paul Ewald, Physiker in München zur Zeit Laues, Friedrichs und Knippings,^[8] „wie die Nachricht von Laues Entdeckung nach England gelangte und wie insbesondere W. H. Bragg davon erfuhr“. Laue selbst

[*] Prof. Sir J. M. Thomas

Department of Materials Science, University of Cambridge
Cambridge, CB2 3QZ (Großbritannien)
E-Mail: jmt2@cam.ac.uk

MINERALOGIE
KRISTALLOGRAPHIE
Chemie Geologie Mathematik
Physik Metallurgie

Material- wissenschaften und Ingenieurfächer **Molekular- biologie und Medizin** **Elektronik und Nano- technologie**

Abbildung 1. Die Röntgenkristallographie spielt eine zentrale Rolle in der Strukturaufklärung; Abdruck mit Genehmigung von Professor Moreton Moore.

dachte, es wären die Nachdrucke der Akademie-Veröffentlichungen gewesen, die er sehr rasch an mutmaßlich interessierte Kollegen verschickte.^[10] Im Juli 1912 feierte die Royal Society in London ihr 250. Jubiläum, und unter den Vertretern aus Deutschland war W. Voigt aus Göttingen. Voigt musste durch E. Madelung sowie eine Vorlesung A. Sommerfelds vor der Physikalischen Gesellschaft Göttingens kurz nach dem 8. Juni (dem Datum, an dem Sommerfeld über die Laue-Friedrich-Knipping-Veröffentlichung an die Bayerische Akademie der Wissenschaften kommuniziert hatte) Kenntnis von Laues Arbeit besessen haben. Nach Ewald^[9] wäre es nur folgerichtig gewesen, dass Voigt mit seinen britischen Kollegen, insbesondere mit J. J. Thomson, über die Arbeit sprach. Aus den WHB-Archiven^[11] ist sicher bekannt, dass der norwegische Physiker Lars Vegard^[12] (der später für seine Arbeiten über das Polarlicht und die Elektronenstruktur von Atomen berühmt wurde) die Person war, die WHB alle Fakten mitteilte. 1912 arbeitete Vegard mit W. Wien in Würzburg und hörte dort eine Vorlesung Laues, der darin in Einzelheiten die Ergebnisse der Beugungsexperimente beschrieb (Vegards Brief an WHB vom 26. Juni 1912 ist in Lit. [12] vollständig abgedruckt).

Laues Idee war wirklich revolutionär. Wie er selbst später einräumte,^[13] „hatten viele schon lange vor Friedrich und Knipping Röntgenstrahlen durch Kristalle gesandt. Aber ihre Beobachtungen beschränkten sich auf den direkt hindurchgehenden Strahl, an welchem außer der Schwächung durch den Kristall nichts Bemerkenswertes zu sehen war; die viel weniger intensiven abgebeugten Strahlen entgingen ihnen. Erst die Hypothese der Raumgitter^[14] brachte die Idee, noch einmal dessen Umgebung zu durchforschen“. Wie an anderer Stelle bemerkt wurde,^[13] ist es dieses Herangehen, das den Unterschied zwischen ideengetriebener Forschung und einer Zufallsentdeckung ausmacht.

Abbildung 2 zeigt eine Röntgenaufnahme des Minerals Zinkblende, eines der elf „Laue-Diagramme“, die in der Laue-Friedrich-Knipping-Veröffentlichung von 1912 enthalten waren;^[15] es demonstriert die Existenz einer inneren atomaren Regelmäßigkeit in Kristallen und ihren Zusammenhang mit der äußeren Symmetrie des Minerals. Wiewohl diese Veröffentlichung einen Meilenstein in der Röntgenphysik und der Kristallographie darstellt, indem sie Wege zur Ableitung quantitativer Informationen über die innere

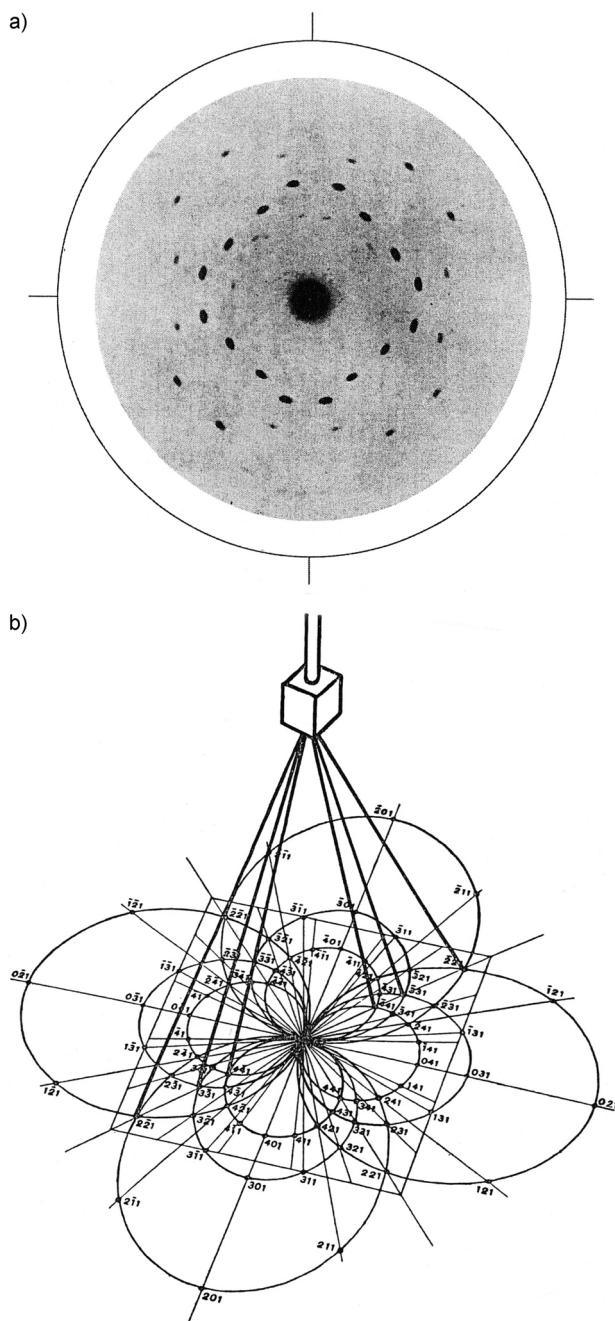
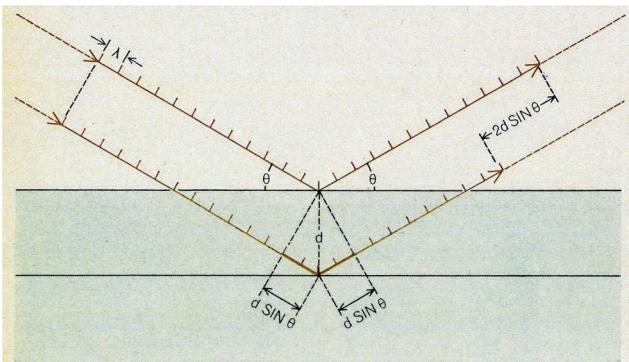


Abbildung 2. a) Photographische Röntgenaufnahme von Zinkblende (ZnS) aus der Veröffentlichung von Friedrich, Knipping und Laue 1912.^[4a] b) Skizze, welche die Entstehung von Laues Röntgenaufnahme erklärt; Abdruck aus W. H. Bragg, *An Introduction to Crystal Analysis*, Bell & Sons, London, 1928.

Struktur kristalliner Festkörper aufzeigt, vermittelte sie ein relativ kompliziertes Verfahren zur Bestimmung der Abstände zwischen Atomen. Laue betrachtete Kristalle als ein dreidimensionales Netzwerk von Reihen von Atomen und gründeten seine Analyse auf der Vorstellung, dass sich ein Kristall wie ein dreidimensionales Gitter verhält. Nach W. L. Braggs Darstellung, die wir unten diskutieren (Abbildung 3), bestand ein Kristall aus Lagen oder Schichten von Atomen, die sich wie reflektierende Ebenen verhielten, d.h. gleiche



BRAGG'S LAW, first formulated by the author in 1912, states the condition for diffraction of an incident beam of monochromatic X rays by the successive sheets of atoms in a crystal. In general terms the law states that if the path difference for waves reflected by successive sheets of atoms is a whole number of wavelengths, the wave trains will combine to produce a strong reflected beam. In more formal geometric terms, if the spacing between the reflecting planes of atoms is d and the glancing angle of the incident X-ray beam is θ , the path difference for waves reflected by successive planes is $2d \sin \theta$. In this diagram the extra path followed by the lower ray (heavy colored line at bottom) is four wavelengths long, which is exactly equal to the path difference of $2d \sin \theta$ between the two diffracted rays (upper right).

Abbildung 3. W. L. Braggs Interpretation der Beugung von Röntgenstrahlen durch Reflexion an atomaren Netzebenen; Abdruck aus Lit. [31].

Ein- und Ausfallswinkel besaßen und starke „reflektierte“ (d.h. gebeugte) Strahlen erzeugten, wenn der Wegunterschied zwischen Streuwellen aufeinanderfolgender Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Diese Idee führte zu der einfachen, wohlbekannten Bragg-Gleichung^[16] (auch bekannt als Braggsches Gesetz; Gl. (1))

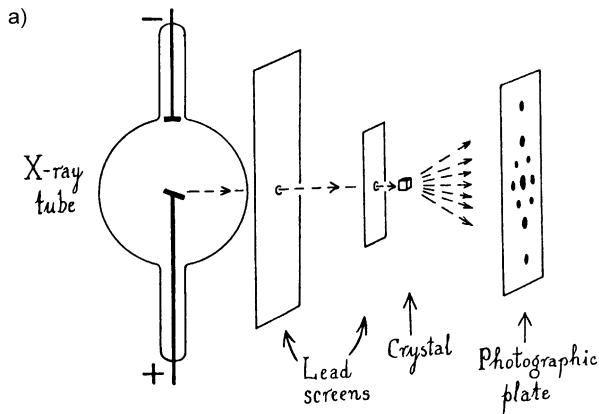
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

λ ist die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls, n ist die Beugungsordnung, d ist der Netzebenenabstand und θ ist der Einfallswinkel des Strahl auf den Netzebenen.

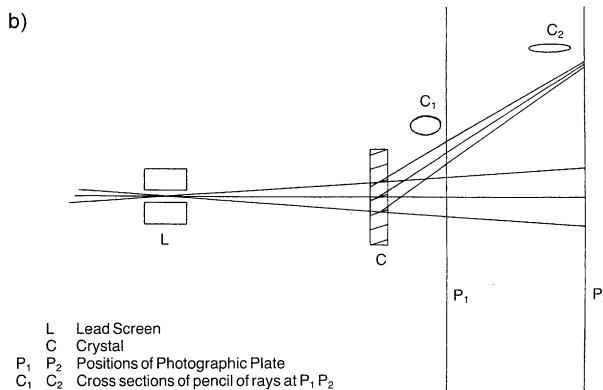
3. Die Kernaussagen in W. L. Braggs Veröffentlichungen von 1912 und 1913

Noch bevor W. L. Bragg 1913 sein denkwürdiges Paper^[1] „Structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays“ sowie, zusammen mit seinem Vater, über die Struktur von Diamant^[3] veröffentlichte, präsentierte er am 11. November 1912 vor der Cambridge Philosophical Society seinen bahnbrechenden Beitrag^[16] „On the diffraction of short electromagnetic waves by a crystal“.^[17] Zu dieser Änderung im Titel kam es deshalb, weil Bragg im Sommer 1912 mit seinem Vater – damals Professor für Physik an der Universität Leeds – über die Möglichkeit diskutierte, Laues Beugungsmuster durch eine andere Annahme als die der Beugung von Wellen zu erklären. WLB konnte sich eigenhändig davon überzeugen, dass das von Laue et al. beschriebene Phänomen tatsächlich so existierte, er fand aber auch, dass Laues Analyse des Phänomens nicht korrekt war.

Um die Kernaussage von W. L. Braggs Verbesserung der Laueschen Interpretation verstehen zu können, zeigen wir in Abbildung 4 ein allgemeines Schema von Laues experimentellem Aufbau und das entscheidende Diagramm in Braggs



Laue's experiment.



Change of shape of the X-ray reflexions as the photographic plate was moved away from the crystal. Reflexions that were round when the plate was near the crystal became drawn out in the horizontal direction further away. Bragg pointed out that reflexion by the lattice planes of an incident cone of X-rays of continuously varying wavelength would come to a focus in the vertical direction, but would spread out in the horizontal direction

Abbildung 4. a) Prinzip des experimentellen Aufbaus für die Erzeugung einer Laueschen Röntgenaufnahme. b) Das von W. L. Bragg 1912 veröffentlichte Diagramm, mit dem er die Reflexion an atomaren Netzebenen als Kernprinzip der Röntgenbeugung vorschlug; Abdruck aus Lit. [16].

Interpretation der Laue-Diagramme, wie dem in Abbildung 2 gezeigten.

W. L. Bragg schrieb:^[2] „Wurde die Photoplatte am Punkt P_1 neben dem Kristall platziert, erschienen die Flecken nahezu kreisrund, wie C_1 ; wurde sie jedoch weiter hinten am Punkt P_2 platziert, erschienen die Flecken stark elliptisch (C_2). Laue hatte nun sein Beugungsmuster damit erklärt, dass bestimmte spezifische Wellenlängen des Röntgenstrahls an dem regelmäßigen Muster des Kristalls gebrochen werden. Gehen wir von einer festen Wellenlänge aus, so besagt die Theorie der Optik, dass die Beugung in einem definierten Winkel stattfinden muss; das bedeutet, dass die abgebeugten Strahlen, die in das Beugungsbild eingezeichnet sind, alle parallel gewesen sein sollten. Ich habe nun abgeleitet, dass solcherlei Pulse, die keine definierte Wellenlänge besitzen, nicht bloß in bestimmte Richtungen abgebogen werden sollten, sondern vielmehr in sämtlichen Winkeln, in denen sie auf den Schichten von Atomen im Kristall auftreffen, reflektiert werden, so als wären diese

Schichten Spiegel.“ In der in Abbildung 4 gezeigten Geometrie (aus Braggs Paper von 1912) werden die Strahlen reflektiert und laufen außerdem in vertikaler Richtung zusammen, während sie in horizontaler Richtung aufspreizen; dies erklärt somit, weshalb die Flecken elliptischer erscheinen, wenn die Platte weiter entfernt angebracht wurde (man beachte die Elliptizität der Flecken in Laues Aufnahme in Abbildung 2).

In seiner Veröffentlichung von 1912 fährt Bragg fort:^[16] „Es blieb zu klären, weshalb bestimmte dieser atomaren Spiegel in der Zinkblende stärker reflektierten als andere, ein Problem, das Laue dazu brachte, [in seiner Röntgenquelle] eine Gruppierung definierter Wellenlängen zu postulieren.“ WLB zeigte, dass ZnS in einem kubisch-dichtgepackten Gitter kristallisiert, in dem sich Atome in den Zentren der Würfelflächen befinden, und nicht nur an den Eckpunkten (wie Laue angenommen hatte). Er konnte damit erklären, weshalb bestimmte der atomaren Spiegel im ZnS-Kristall stärker reflektieren als andere. Auch „Abwesenheiten“ in den Fleckenmustern konnte er begründen.

Während des Sommers 1912 arbeitete WLB fieberhaft^[18] (mit seinem Vater) und reproduzierte unter anderem die Arbeiten von Laue und Kollegen. Die Bedeutung dieser Veröffentlichung^[16] für die weitere Entwicklung des Gebiets der Röntgenkristallographie, zu dem Laue den Zugang gefunden hatte, kann nach Ewald „kaum überschätzt werden“.^[9] Sie enthält drei Hauptpunkte:

- 1) die Idee, Laues Beugungsflecken als Reflexion des einfallenden Strahls an inneren Netzebenen zu erklären;
- 2) die Annahme eines kontinuierlichen Spektrums (d.h. „weißer“ Röntgenstrahlen) des einfallenden Strahls und die selektive Wirkung des Satzes reflektierender Ebenen, die nur jene Wellenlängen verstärken, die zum Abstand der Netzebenen passen;^[19] und
- 3) der Beweis, dass das Gitter von ZnS kein einfaches kubisches Gitter ist (wie es Laue angenommen hatte), sondern ein flächenzentriertes kubisches Gitter.

Das Konzept der internen Reflexion widerspricht nicht Laues Beugungskonzept, vielmehr drückt es dieselben Ergebnisse nur in einer anderen Form aus, ist aber weitaus einfacher darzustellen. Ewald zeigte bereits 1915 (in der Folge seiner Einführung des wichtigen Konzepts des reziproken Gitters),^[9] dass Laues und Braggs Methoden zur Bestimmung von Kristallstrukturen im Wesentlichen äquivalent sind.

Die berühmte Bragg-Gleichung erschien erstmals in der Veröffentlichung von 1912, wenngleich auch in der weniger vertrauten Form $n\lambda = 2d \cos\theta$, wobei in diesem Fall θ der Einfallswinkel gegen die Ebenen-Normale ist. Während uns Braggs Gleichung gut vertraut ist, kennen nur wenige das zweite Braggsche Gesetz, das ein menschliches Attribut

W. L. Braggs einbezieht (siehe Abschnitt 9). In der auf Braggs Veröffentlichung folgenden Diskussion in Cambridge postulierte C. T. R. Wilson^[20] am 11. November 1912, dass in dem Fall, dass die inneren Netzebenen reflektieren, die äußeren Kristallflächen ebenfalls reflektieren sollten, sofern ihre Rauigkeit genügend gering ist. WLB führte rasch ein solches Reflexionsexperiment an Glimmer durch – von dem bekannt ist, dass er perfekt gespaltene Flächen besitzt –, und als er einen Röntgenstrahl in einem Winkel von ungefähr 10° auf eine solche Oberfläche auftreffen ließ, sah er den spektakulär reflektierten Strahl auf seiner photographischen Platte.

Der erste Wissenschaftler, der von W. L. Braggs brillanten Studien in den Bann gezogen wurde, war sein Vater, WHB, dem es gelang, die reflektierten Strahlen in einer Ionisationskammer und auch photographisch aufzunehmen. Dieses Experiment muss der endgültige Auslöser für WHB gewesen sein, das so genannte Röntgenspektrometer zu konstruieren (Abbildung 5), jenes Instrument, das für Jahrzehnte das Hauptwerkzeug für die Kristallstrukturanalyse in ganz Großbritannien und vielen anderen Ländern sein sollte.

WLB benutzte noch als Student am Cavendish Laboratory das Röntgenspektrometer seines Vaters sowie auch seine im Eigenbau nachkonstruierte Laue-Anordnung. Bereits zu dieser Zeit veröffentlichte er seine bahnbrechende Arbeit,^[1] deren erste Absätze in Anbetracht ihrer historischen Bedeutung und eleganten Klarheit in Abbildung 6 abgedruckt sind. In dieser Veröffentlichung beschrieb er sowohl Laue-Aufnahmen als auch Röntgenspektrometerspuren – genauer gesagt diffraktometrische Spuren – der Mineralien Sylvan (KCl), Steinsalz (NaCl), Zinkblende (ZnS), Flußspat (CaF₂), Calcit (CaCO₃) und Eisenpyrit (FeS₂).

Die Analyse dieser Kristallstrukturen durch WLB „wurde anfänglich in der Absicht durchgeführt, die absolute Wellenlänge in Zentimetern der homogenen, von der Röntgenröhre ausgesandten Abstrahlungen zu entdecken. Die Lage auf der Kurve (des ‘Spektrometers’) ergab die Wellenlänge der zuge-

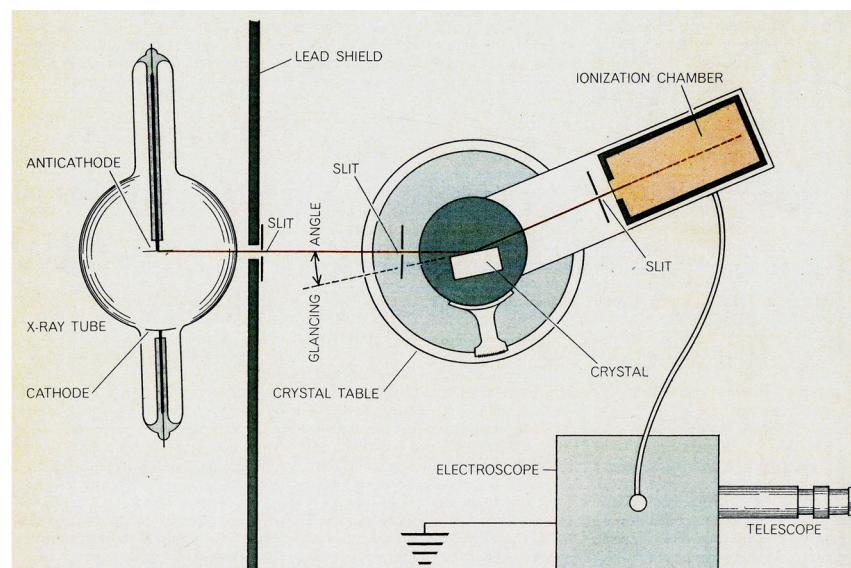


Abbildung 5. W. L. Braggs Skizze des von seinem Vater W. H. Bragg entwickelten Röntgenspektrometers.

The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays

W. L. Bragg

Proc. R. Soc. Lond. A 1913 **89**, 248-277
doi: 10.1098/rspa.1913.0083

(Communicated by Prof. W. H. Bragg, F.R.S. Received June 21,—Read June 26, 1913.)

[PLATE 10.]

A new method of investigating the structure of a crystal has been afforded by the work of Laue* and his collaborators on the diffraction of X-rays by crystals. The phenomena which they were the first to investigate, and which have since been observed by many others, lend themselves readily to the explanation proposed by Laue, who supposed that electromagnetic waves of very short wave-lengths were diffracted by a set of small obstacles arranged on a regular point system in space. In analysing the interference pattern obtained with a zincblende crystal, Laue, in his original memoir, came to the conclusion that the primary radiation possessed a spectrum consisting of narrow bands, in fact, that it was composed of a series of six or seven approximately homogeneous wave trains.

In a recent paper† I tried to show that the need for assuming this complexity was avoided by the adoption of a point system for the cubic crystal of zincblende which differed from the system considered by Laue. I supposed the diffracting centres to be arranged in a simple cubic space lattice, the element of the pattern being a cube with a point at each corner, and one at the centre of each cube face. A simpler conception of the radiation then became possible. It might be looked on as continuous over a wide range of wave-lengths, as a series of independent pulses, and there was no longer any need to assume the existence of lines or narrow bands in its spectrum.

* W. Friedrich, P. Knipping, and M. Laue, 'Münch. Ber.', June, 1912.

† 'Camb. Phil. Soc. Proc.', November, 1912.

Abbildung 6. Erste zwei Absätze aus W. L. Braggs grundlegender Veröffentlichung; Abdruck aus Lit. [1].

hörigen Strahlung bezogen auf die Abmessungen des Raumgitters des Kristalls. Solange die Komplexität der mit jedem Gitterpunkt verbundenen kristallinen Einheit unbekannt ist, kann die absolute Wellenlänge nicht berechnet werden. Wenn die hier den Alkalihalogeniden zugewiesene Atomanordnung richtig ist, so können die Abmessungen des Gitters in Zentimetern angegeben werden, da sich die zu jedem Gitterzentrum gehörende Masse aus der bekannten Masse in Gramm des Wasserstoffatoms berechnen lässt.“ WLB fährt fort,^[1] dass für Kochsalz die Masse eines Moleküls NaCl $58.5 \times 1.64 \times 10^{-24}$ g beträgt, woraus folgt:

$$58.5 \times 1.64 \times 10^{-24} = V_p = 33.3 \times 2.15 \lambda^3 \quad (2)$$

$$\lambda^3 = 1.34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3, \lambda = 1.10 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad (3)$$

Aus dem Wert für λ und dem Wert für d/λ , der in Tabelle X in Braggs Veröffentlichung^[1] angegeben ist, können die Abmessungen des Gitters jedes Kristall in der Tabelle berechnet werden. Um die Wellenlänge des Röntgenstrahls zu bestimmen, muss man die Avogadrosche Zahl und die Dichte des Kristalls kennen.

4. W. L. Braggs persönliche Gedanken zu seinem Durchbruch und dem seines Vaters

Auf der ersten Konferenz „X-ray Analysis in Industry“ (unter der Schirmherrschaft des Institute of Physics), die 1942 stattfand,^[2] trug WLB vor:

„Das Röntgenspektrometer erschloss eine neue Welt. Es erwies sich als ein weitaus mächtigeres Werkzeug für die Analyse von Kristallstrukturen als jene Aufnahmen, die ich benutzt hatte. Man konnte die verschiedenen Flächen eines Kristalls nacheinander untersuchen, und wenn man die Winkel und die Intensität bestimmte, mit denen sie die Röntgenstrahlen reflektierten, ließ sich die Art und Weise ableiten, wie die Atome in den Schichten parallel zu diesen Flächen angeordnet sind. Die Querschnitte dieser Schichten ergaben die Positionen der Atome im Raum. Auf der anderen Seite konnte eine geeignete Kristallfläche benutzt werden, um die Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlen, wie sie von verschiedenen Elementen ausgesandt werden, zu bestimmen. Es war so, als stieße man auf ein Goldfeld voller Nuggets, die nur darauf warteten, aufgehoben zu werden. An diesem Punkt taten sich mein Vater und ich zusammen, und wir arbeiteten während des ganzen Sommers

1913 in wildem Tempo mit seinem Röntgenspektrometer. Obwohl die Beschreibung dieses Instruments in unserer beiden Namen veröffentlicht wurde, hatte ich keinen Anteil an seinem Entwurf. Das von mir in das Familienunternehmen eingebrachte Kapital war mein Konzept der Reflexion und die allgemeine Anwendung der optischen Prinzipien der Beugung, sowie auch mein Erfolg in der Analyse der ersten Kristalle durch die Laue-Methode. Es war eine glorreiche Zeit, in der wir oft bis spät in die Nacht arbeiteten und in der Stille des Laboratoriums erleben durften, wie sich neue Welten vor uns auftaten. Mein Vater war zuerst mehr an Röntgenstrahlen denn an Kristallen interessiert und überließ mir die Bestimmung der Kristallstrukturen; eine Ausnahme war die Veröffentlichung der Diamantstruktur, welche die Leistungsfähigkeit des von ihm entwickelten Instruments zeigte. Er maß die Wellenlängen der Röntgenspektren, die von den Elementen Platin, Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Nickel erzeugt wurden. Er erkannte sie als Barklas K- und L-Strahlungen. Er berechnete ihre Energiequanten nach der Planckschen Beziehung und zeigte, dass diese mit der Energie der Kathodenstrahlen, die zu ihrer Anregung nötig waren, übereinstimmten. Er zeigte, dass die kürzesten Wellenlängen (K α und K β), die verschiedene Elemente aussandten, ähnlich waren, und dass sie ungefähr umgekehrt proportional zum Quadrat des Atomgewichts waren. Dies war in der Tat der erste Hinweis für die anschließende brillante Verallgemeinerung dieses Prinzips durch Moseley,^[2] der es zur Bestimmung der Atomzahlen nutzte. Tatsächlich schuf er die Grundlagen der Röntgenkristallographie, die später auf so brillante Weise von Moseley und

Siegbahn ausgearbeitet wurde.^[22] Ich blieb meiner ersten Liebe treu, der Bestimmung von Kristallstrukturen. Durch Messungen an Kristallen mittels des Röntgenspektrometers vermochte ich die Strukturen von Flussspat, Cuprit, Zinkblende, Eisenpyriten, Natriumnitrat und Calciten zu lösen. KCl und NaCl hatte ich bereits gelöst. Diese Ergebnisse wurden in nur einem Jahr (1913) konzentrierter Arbeit produziert, bevor der Krieg 1914 unserer Forschung ein Ende setzte.“

5. Ein kurzes Resümee nachfolgender Entwicklungen

Die beiden Veröffentlichungen der Braggs im Jahr 1913 lösten Erschütterung und Hochgefühl zugleich aus. Erschütterung, weil unbestreitbar nachgewiesen wurde, dass es keine Natriumchlorid-Moleküle im Inneren eines Kochsalzkristalls gab, sondern einfach nur abwechselnd angeordnete Natrium- und Chlorid-Ionen. Hochgefühl, weil die Struktur von Diamant die tetraedrische Koordination des Kohlenstoffs bestätigte, wie sie van 't Hoff und andere 40 Jahre früher vorausgesagt hatten.

Ab 1913 waren also zwei Methoden verfügbar, um mittels Röntgenstrahlen die Details von Kristallstrukturen aufzuklären: Die Laue-Methode, bei der polychromatische Röntgenstrahlen den Kristall durchdringen und ein Fleckenmuster auf einer photographischen Platte oder einem Film erzeugten, und die Bragg-Methode, bei der monochromatische Röntgenstrahlen von einem Satz paralleler Netzebenen reflektiert werden. Die Bragg-Methode war über mehrere Jahrzehnte das bevorzugte Verfahren, weil die Ergebnisse anhand der Intensität der Beugungslinien einfacher in Strukturinformationen übersetzt werden konnten, und weil die Braggs (insbesondere WHB) geschickt im Gebrauch von Ionisationsdetektoren waren. Einige Forscher, unter anderem Linus Pauling, benutzten Laue-Aufnahmen und Röntgenspektrometerdaten zur Bestimmung von Kristallstrukturen (siehe z.B. die Arbeiten Paulings über Hämatit (Fe_2O_3) und Korund (Al_2O_3),^[23] Barit (BaSO_4),^[24] Brookit (TiO_2),^[25] Topas ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$)^[26] und Glimmer^[27]).

Da es die vorrangige Absicht dieses Essays ist, das 100-jährige Jubiläum der Arbeiten W. L. Braggs aus dem Jahr 1913 zu würdigen, die zu seinem Nobelpreis in Physik 1915 geführt haben (Abbildung 7),^[28] soll hier nur eine kurze Übersicht über die nachfolgenden Entwicklungen in der Röntgenkristallographie gegeben werden. Die Ereignisse und Entwicklungen sind in mehreren Texten dargestellt worden, unter anderem in Ewalds klassischem Text (bis 1962),^[9] in einer Übersicht von WLB selbst in *Science*^[29] (1960), in einem Artikel in *Nature*^[30] zum 80. Jubiläum von WLBs bahnbrechenden Arbeiten und in einem anschaulichen, semipopulären Artikel im *Scientific American*,^[31] ebenfalls von WLB selbst.

In einem Artikel „Architecture of the Invisible“^[30] habe ich die hauptsächlichen Errungenschaften der Röntgenkristallographie bis 1993 zusammengefasst; und im Januar-Heft 2012 der *Acta Crystallographica* resümiert D. Schwarzenbach^[32] die Erfolgsgeschichte der Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung, mit besonderem Augenmerk auf den Auswirkungen von Computern und Datenbanken sowie

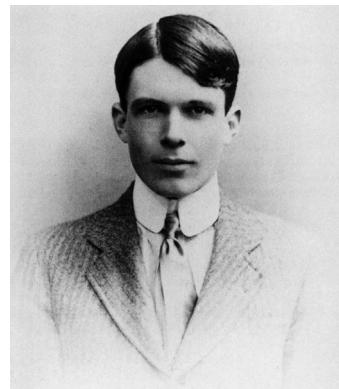


Abbildung 7. William Lawrence Bragg 1915, dem Jahr seines Nobelpreises. Zur Verfügung gestellt von Dr. Stephen Bragg.

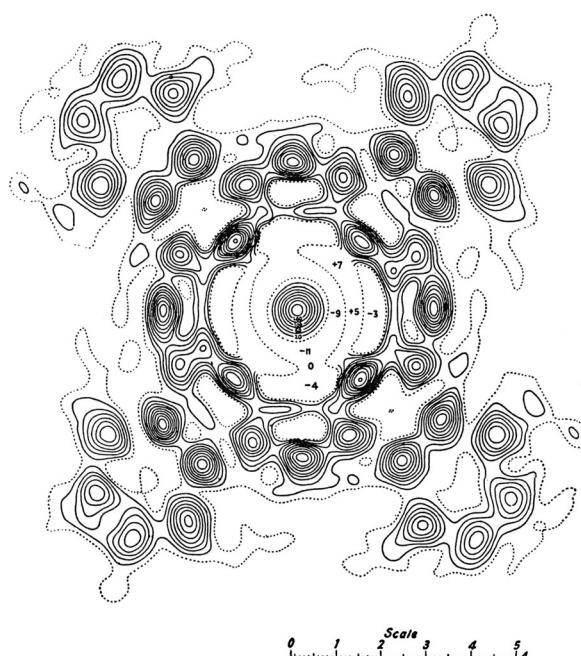
der Untersuchung ungeordneter Strukturen und thermischer Bewegung.

Nachdem nun seit einigen Jahren der Zugang zu Synchrotrons fast schon routinemäßig verfügbar ist,^[33] wird die Laue-Methode mittlerweile wieder ausgiebig verwendet, insbesondere zur Kartierung zeitaufgelöster Strukturänderungen in Pikosekunden- und Femtosekundenauflösung.^[34] Im Jahr 2009 wurde spekuliert,^[35] dass mit der Verfügbarkeit von Freie-Elektronen-Lasern (und ihren enormen Photonenflüssen), wie etwa dem in Stanford betriebenen, die erforderliche „Kristallgröße“ von Probekörpern bis auf einzelne Moleküle geschrumpft werden kann; dreidimensionale Filme der Konformationsdynamik und chemischer Prozesse wären damit möglich, sowie auch die Abbildung schwer kristallisierbarer Makromoleküle. J. H. C. Spence und Mitarbeiter^[36] haben einen neuartigen Ansatz für die Röntgenstrukturanalyse eingeführt (bezeichnet als serielle Femtosekundenkristallographie; SFX), bei dem Synchrotron-Femtosekundenpulse an einem Strom von Tröpfchen mit biologisch signifikanten Makromolekülen auftreffen. In einem auf den Monat genau 100 Jahre nach Laues revolutionärer Arbeit erschienenen Paper konnte das aus 19 Arbeitsgruppen bestehende XFEL-Konsortium (XFEL = X-ray free-electron laser) überzeugend darlegen, dass es nicht länger nötig ist, Kristalle auf kryogene Temperaturen herabzukühlen (wie in der konventionellen Röntgenkristallographie üblich), um die üblicherweise auftretenden Strahlenschäden an der Probe aufgrund des hohen Photonenfluxes der Röntgenstrahlen zu minimieren. Stattdessen nutzt man durch die Anwendung ultrakurzer Pulse (ca. 70 fs) das bequeme Prinzip von „beugen, dann zerstören“. Diese Methode nutzt Röntgenpulse, die hinreichend intensiv sind, um eine qualitativ hochwertige Beugung zu erzeugen, und die zugleich kurz genug sind, damit substanzelle Strahlenschäden und die Zerstörung der Probe ausbleiben. (Röntgenpulse von nur 70 fs Dauer brechen ab, bevor chemische Schäden und Zerstörungsprozesse der Probe auftreten können.)

W. L. Braggs Artikel im *Scientific American*,^[31] den er im Alter von 78 Jahren schrieb, fasst in großer Klarheit alle wichtigen Techniken und gelösten Probleme (bis zur damaligen Zeit) der Röntgenkristallographie zusammen – Rotations- und Weissenberg-Aufnahmen, Pulverbeugung, die

Schweratommethode, die Bestimmung von Röntgenphasen und stereochemischen Konfigurationen und Ordnungs-Fehlordinungs-Phänomene. Bragg präsentierte auch eine schöne Analyse der 1915 von seinem Vater vorgeschlagenen Idee,^[37] dass die periodische Wiederholung atomarer Muster in Kristallen durch Fourier-Reihen repräsentiert werden könne: „*Sobald wir die Natur der periodischen Dichteänderung des Mediums kennen, können wir diese durch Fouriers Methode als Reihen harmonischer Terme darstellen. ... Es könnte sogar die Möglichkeit bestehen, aus den Intensitäten die Verteilung der Beugungszentren, Elektronen und Atomkerne zu bestimmen.*“ Ohne Zweifel war diese Erkenntnis WHBs von Ewalds Arbeiten stimuliert, der das Konzept des reziproken Gitters eingeführt hatte.^[9]

Die Fourier-Methode, die WLB als die „vollständige Umkehrung“ seiner eigenen früheren Methode zur Lösung von Kristallstrukturen bezeichnete, wurde bereits Mitte der 30er Jahre zu einer Standardtechnik. Tatsächlich wurde J. M. Robertsons Darstellung der Fourier-transformierten Elektronendichteverteilung in einem Molekül Platinphthalocyanin (Abbildung 8) zu einem populären Beispiel für die neue Methode. Die Einführung von Computertechniken durch Bennett und Kendrew^[38] zur Berechnung von Fourier-Synthesen erlaubte es schließlich, Beugungsdaten bestehend aus hunderttausenden gemessener Röntgenbeugungsintensitäten zu verarbeiten.



An electron density map showing the structure of the molecule of platinum phthalocyanine. The peak at the center (the platinum atom) is really very much higher than any of the others.

Abbildung 8. Elektronendichtekarte von Platinphthalocyanin, konstruiert aus beobachteten Röntgenbeugungsintensitäten mittels Fourier-Synthesen. In dieser frühen Darstellung (erzeugt von J. M. Robertson in den späten 30er Jahren) ist es nicht möglich, die Wasserstoffatome nachzuweisen. (Heutige Methoden nutzen Computerprogramme, die die Positionen der Atome direkt aufdecken.) Abdruck aus J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, 1953.

WLBs Artikel im *Scientific American*^[31] ruft auch viele andere Fortschritte ins Gedächtnis, die mittels der Röntgenkristallographie erzielt wurden. Er enthält eine stattliche Huldigung an seinen Rivalen Linus Pauling, der in brillanter Weise aus seiner und Braggs Arbeiten über Silicate die enorme Vielfalt der Silicatstrukturen vereinheitlichte, sowie insbesondere die Nennung der Paulingschen Regeln. Der Artikel hebt auch die überaus wichtige Arbeit Debyes hervor, der den Einfluss der Temperatur auf die Röntgenintensitäten aufzeigte und, zusammen mit Scherrer, die weit verbreitete Debye-Scherrer-Methode der Röntgenbeugung für die Analyse von Pulverproben einführte. Er beleuchtet ferner die dramatische Bedeutung von Dorothy Hodgkins Arbeit über die Kristallstrukturanalyse von Vitamin B₁₂. Ihre Entdeckung, dass ein Cobaltenzym (Vitamin B₁₂) eine Adenosylgruppe enthält, die über eine direkte Co-C- α -Bindung an Cobalt koordiniert, war eine beträchtliche Überraschung. Ihre Arbeiten deckten außerdem ein Strukturmotiv auf, das Ligandsystem der Corrinide, das bis dahin in der Naturstoffchemie unbekannt war.

WLB beschrieb auch, wie durch Röntgenstrukturanalyse fasriger Materialien die DNA-Struktur ihre Geheimnisse preisgab, ein sensationeller Fortschritt, der einen überzeugenden Mechanismus für den Prozess der Vererbung offlegte und auch extreme Auswirkungen auf das gesamte Gebiet der Molekularbiologie und Genetik hatte. Mit Blick auf Perutz' brillante Entdeckung, dass bestimmte Schweratome wie Hg, I oder Au durch chemische Methoden an spezifischen Stellen von Makromolekülen, wie Proteinen, angebracht werden können, ohne die Kristallstruktur zu stören – eine Entdeckung, die wiederum zur Bestimmung der Molekülstruktur von Myoglobin und Hämoglobin führte –, bemerkte WLB, dass komplexe Makromoleküle weniger von der isomorphen Anbindung eines Schweratoms spüren als „*der Elefant eines Maharadschahs den goldenen Stern, der auf seine Stirn gemalt wurde.*“^[31]

WLB schließt seinen Artikel im *Scientific American* mit den Arbeiten seines Kollegen David C. Phillips an der Royal Institution, dem die erstmalige Strukturbestimmung des Enzyms Lysozym gelungen war. Dieses Enzym wies nicht nur β -Faltblätter und α -Helices auf, deren Vorliegen Pauling vorhergesagt hatte, sondern lieferte auch den überzeugenden Beweis für die chemische Wirkungsweise des Enzyms.

Ein Beispiel für Braggs Scharfsinn offenbart sich im letzten Absatz seines *Science*-Papers von 1960,^[29] wo er der Frage nach dem Sinn der Bestimmung von Molekülstrukturen nachgeht: „*Die Funktion dieser Moleküle muss von ihrer Geometrie abhängen. Sie müssen so zueinander passen, dass die richtigen Teile in Verbindung kommen und chemisch wechselwirken können. Wir hoffen, solche Prozesse zu verstehen, sobald wir die Struktur kennen; wir wollen verstehen, wie Enzyme ihre Funktion verrichten, warum Vitamine gebraucht werden, was Hormone tun, warum bestimmte Substanzen giftig sind.*“

Er schrieb diese Worte 45 Jahre nach der Verleihung des Nobelpreises. Wie andere bezeugten (siehe Abschnitt 6), war WLB von einer unstillbaren wissenschaftlichen Neugier durchdrungen.

6. WLB aus der Sicht seiner Zeitgenossen und Mitarbeiter

Die Ansichten dreier seiner Kollegen, die alle den Nobelpreis 1962 erhielten, sowie einiger Weggefährten sollen dazu dienen, den Charakter W. L. Braggs und seinen wissenschaftlichen Ansatz zu veranschaulichen. Nach Max Perutz^[39] „vereinte Bragg C. P. Snows zwei Kulturen, denn sein wissenschaftlicher Ansatz war von einer künstlerischen, imaginativen Art. Sein Denken war eher visuell denn mathematisch, im Sinne konkreter Modelle, die statisch sein konnten, wie seine Kristallstrukturen, oder aber dynamisch, wie bewegliche Versetzungen in Metallen. Seine künstlerischen Begabungen traten in seinen grazilen Skizzen und Wasserfarben zu Tage, und sogleich auch in seiner klaren Prosa.“ (Abbildung 9).

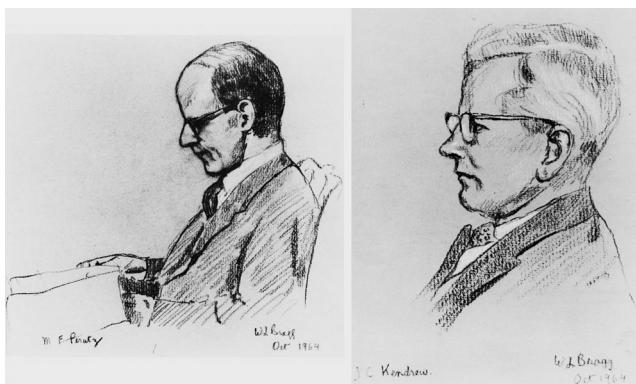


Abbildung 9. Portraitzeichnungen W. L. Braggs von Max Perutz (links) und John Kendrew (rechts); Abdruck aus Lit. [39].

Sir John Kendrew, der gemeinsam mit Perutz den Chemie-Nobelpreis 1962 erhielt, schrieb über WLB:^[40] „Im Grunde war er ein Rätsellöser; was ihn überaus faszinierte, war das Zusammenfügen der komplizierten Beugungsmuster, etwa eines Proteinkristalls, zu einer dreidimensionalen Struktur. ... Bragg war einer der letzten der klassischen Physiker, der sich kaum einmal mit den Ideen der Quantentheorie oder der Teilchenphysik eingelassen hat.“

Francis Crick erinnert sich:^[41] „Ich traf Bragg zum ersten Mal als ich 33 war. Ich hatte große Ehrfurcht vor ihm, und als der Begründer der Röntgenkristallographie war er längst eine legendäre Gestalt. Er erhielt den Nobelpreis für seine Pionierarbeiten ein Jahr bevor ich geboren wurde. Als Direktor des Cavendish war er der ranghöchste Physiker Großbritanniens. Er war außerdem der Vorgesetzte meines Doktorvaters, Max Perutz,^[42] und zeigte stets eifriges Interesse an Perutz' und Kendrews Versuchen, die dreidimensionale Struktur eines Proteins zu lösen.“

Dank Jim Watsons beredter Schilderungen^[43] unserer Erfahrungen am Cavendish zwischen 1951 und 1953, ist allgemein bekannt, dass Bragg meine Gesellschaft nicht immer ganz angenehm war. Er hielt mich für zu kritisch, teils wegen meiner ausführlichen Anmerkungen zur aktuelle Arbeit in der Gruppe, vor allem aber, weil ich auf einer ziemlich öffentlichen Sitzung vorgebracht hatte, die meisten jener Bemühungen

hätten kaum Chancen auf Erfolg. ‘Crick’, sagte er zu mir, ‘Sie verursachen Aufruhr’.

Er meinte auch, dass ich zu viel und, das vermute ich, auf eine zu schnelle und komplizierte Art redete, zumal oft über wissenschaftliche Themen, die nach seiner Meinung wohl wenig mit Röntgenkristallographie zu tun hatten. Dennoch lernte ich viel von Bragg. Er hatte einen großen Einfluss auf meine wissenschaftliche Laufbahn. Die vielleicht nützlichste und bleibendste Lektion war, wie man auf ein wissenschaftliches Problem zugehen sollte. Ein Beispiel wird erklären, was ich meine. Ich hatte versucht, hauptsächlich aus Perutz' Daten, die ungefähre Gesamtform des Hämoglobinmoleküls abzuleiten. Ich hatte auf die richtige Weise angefangen, verzettelte mich aber in Einzelheiten. Auch schaute ich mich nicht nach anderen Hinweisen um. Bragg nahm sich des Problems unabhängig von mir an, machte einige mutige, vereinfachende Annahmen, sah die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten weniger pingelig als ich, und präsentierte, zusammen mit Perutz, eine erste gute Näherung der Form, die mit mehreren verschiedenen Elementarzellen in Übereinstimmung war. Es war eine Lektion, die ich nie vergessen habe.“

In einem Brief vom Mai 1990 an mich äußerte sich Linus Pauling über Bragg (siehe Abbildung 10).^[44] Er berichtete mir außerdem, dass er, seine Frau und sein ältester Sohn, Linus, Jr., im Frühjahr 1930 einen Monat bei WLB in Manchester verbrachten und von Braggs Familie mit großer Hilfsbereitschaft empfangen wurden. Trotzdem war Pauling^[45] enttäuscht von seinem Aufenthalt: „Bragg bat mich nie darum, wissenschaftliche Dinge mit ihm zu diskutieren, und ich – elf Jahr jünger wie er – hatte nicht genug Mut, ihn um eine solche Unterredung zu bitten oder etwa den Vorschlag zu machen, dass ich ein Seminar geben könne. ... Ich hatte, ebenso wie Bragg und seine Mitarbeiter, die Strukturen einiger Silicatminerale bestimmt. ... Im Frühjahr 1948, als ich Eastman-Professor in Oxford war, besuchten wir Cambridge und wurden von Bragg und Lady Bragg großzügig empfangen. ... Auch bei diesem Anlass führten Bragg und ich keine ernsthafte Unterredung über Wissenschaftliches, während es etwa bei meinen Begegnungen mit Bernal immer sogleich zu einem lebhaften Ideenaustausch kam. Wie ich einige Jahre später erfuhr, nahm Bragg es mir übel, dass ich in das Gebiet der

My Indebtedness to and My Contacts with Lawrence Bragg

Linus Pauling

Linus Pauling Institute of Science and Medicine
440 Page Mill Road, Palo Alto, California 94306, USA

I regret that I never expressed to Lawrence Bragg my feeling of great personal indebtedness to him. A number of years ago I recognized that my own scientific career has been based on the work that I did in the determination of the structure of crystals by x-ray diffraction, beginning in 1922, and that I was accordingly indebted to Lawrence Bragg for having discovered the Bragg equation, a few years earlier, and applied it in the determination of a few simple crystal structures. As the years have gone by and I have continued to think about these matters, my feeling of indebtedness to him has grown stronger. Of course, if Lawrence Bragg had not discovered the Bragg equation when he did, it probably would have been discovered within a few years, perhaps, however, too late to have led to my introduction to x-ray crystallography in 1922.

Abbildung 10. Erster Absatz eines maschinengeschriebenen Schriftstücks, das Linus Pauling dem Autor zusandte (Juni 1990).

Kristallographie und Mineralogie eingedrungen war, und er betrachtete mich als Konkurrenten. ... Ohne dies stichhaltig beweisen zu können, vermute ich doch, dass gewisse Umstände während der zweiten Hälfte der 1920er Jahre Einfluss auf Braggs Leben genommen haben. Zu dieser Zeit, obwohl noch jung an Jahren, besaß er schon einen wichtigen Rang und war stark durch administrative und Lehrtätigkeiten eingebunden. Als die Quantenmechanik entdeckt wurde, vermochte er daher nicht genügend Zeit aufzubringen, um dieses recht komplizierte und schwer verständliche Fach zu meistern. Vielleicht fühlte er sich durch diese fehlenden Kenntnisse benachteiligt und scheute darum die lebendige wissenschaftliche Diskussion.“

Die Erinnerungen dreier anderer Kristallographen, die alle mit Bragg arbeiteten, verdienen Erwähnung. H. S. Lipson^[46] schrieb: „Ich behaupte, dass W. L. Bragg der erfolgreichste Wissenschaftler in der Geschichte ist. Ich mag einsehen, dass Newton und Einstein ein höheres Renommee haben; aber obwohl alle drei ihre genialsten Arbeiten mit Anfang 20 ausführten, verbrachten Newton und Einstein den Rest ihres Lebens mit dem Verfeinern ihrer Ideen. Bragg fuhr sein Leben lang damit fort, in den verschiedensten Wissenschaften bahnbrechende Änderungen zu bewirken. Als erstes revolutionierte er die Chemie, dann die Mineralogie, dann die Metallurgie und zum Schluss die Biologie.“

Lord Phillips of Ellesmere (D. C. Phillips), der zusammen mit seiner damaligen Doktorandin Louise Johnson die genaue Wirkungsweise der Lysozyme aufdeckte – des ersten Enzyms, dessen Struktur jemals bestimmt wurde (unter Braggs Ägide an der Royal Institution)^[47] – berichtet:^[6] „Bragg war zweifellos einer der kreativsten Wissenschaftler; was ihn dennoch beunruhigte, war sein verhältnismäßiger Mangel an weltlichen Begabungen. Er vergaß Namen, fühlte sich unwohl vor Ausschüssen, vermied es, sich persönlicher Probleme oder unschöner Vorgänge anzunehmen und übertrug viele dieser Dinge auf seine Frau, die ihm während all der Triumphe und Schwierigkeiten eines langen öffentlichen Lebens zur Seite stand.“

Jack Dunitz,^[48] der Altmeister unter den heutigen Röntgenkristallographen, schrieb 1990: „Ich habe in meinem Leben viele wissenschaftliche Größen des 20. Jahrhunderts getroffen. In jenem vieldimensionalen Raum, der die verschiedenen Qualitäten, Begabungen und Talente beschreibt, wird jeder Vergleich unmöglich. Sir Lawrence Bragg ragt unter ihnen heraus, durch die Einfachheit und Direktheit seiner Anschauung von der Physik, und noch durch etwas anderes: Er war einer der letzten einer verschwindenden Sorte Mensch – er war ein Gentleman.“

7. Forschung und die Popularisierung von Wissenschaft an der Royal Institution

WLB legte seine Professur in Cambridge am Cavendish 1953 nieder und übernahm den Posten des Direktors und Fullerian-Professors an der Royal Institution in London sowie die Leitung des Davy-Faraday Research Laboratory (DFRL). Am DFRL baute er ein neues Forschungsteam auf, das sich der Proteinkristallographie verschrieben hatte. Er

wollte, dass Max Perutz und John Kendrew ihn von Cambridge nach London begleiteten. Beide lehnten ab, erklärten sich aber einverstanden, einen Tag pro Woche als Honorary Reader an das DFRL zu kommen. Dieses taten sie 13 Jahre lang, bis WLB durch George Porter abgelöst wurde. Es war ein bewundernswerter Kompromiss, der zudem mit Braggs übrigem Wirken harmonisierte, nämlich der Berufung von Dr. David C. Phillips, den er von Kanada an das DFRL holte. (Phillips erwarb ursprünglich einen Abschluss in Physik, Mathematik und Nachrichtentechnik am University College of South Wales in Cardiff, bevor er seine Promotion bei dem bedeutenden Kristallographen A. J. C. Wilson anfertigte.) Uli Arndt, gebürtiger Deutscher mit Studium in Cambridge, trat zur gleichen Zeit ebenfalls dem DFRL bei; weitere sollten folgen, wie J. D. Dunitz (vormals Glasgow, Caltech und Oxford) und Tony North vom King's College, London.

Auf Initiative Braggs konstruierten Phillips und Arndt ein lineares automatisches Röntgendiffraktometer, das erste in der Welt. Dieses Instrument, das in der Lage war, mehrere simultane Messungen von Beugungsintensitäten vorzunehmen, sollte gewichtige Auswirkungen haben. Mithilfe des Diffraktometers gelang es Phillips und seinem Team, darunter der Doktorandin Louise Johnson, Daten höchster Genauigkeit zu sammeln, die wiederum zu präzisen Proteinstrukturen führten. Das Instrument wurde zuerst genutzt,^[47] um die Daten eines Myoglobinkristalls mit 1.4 Å Auflösung zu gewinnen – eine bemerkenswerte Errungenschaft. Myoglobin, dessen Struktur erstmals durch John Kendrew gelöst wurde,^[49] sollte das erste Protein sein, dessen Struktur im atomaren Detail bestimmt wurde. Es war eine Arbeit von nobelpreiswürdiger Bedeutung.

Phillips' Arbeiten am Lysozym^[47,50] begannen 1961 am DFRL. Die Lösung der Röntgenstruktur des Lysozyms gelang 1965, gerade rechtzeitig zu Braggs 75. Geburtstag und dem 50. Jahrestag seines Nobelpreises. Die Struktur offenbarte den vollständigen Gang der Polypeptidkette (aus 129 Aminosäuren), deren Faltung sowohl α -Helices (die zuvor auch im Myoglobin identifiziert worden waren) als auch β -Faltblätter enthielt (ein Merkmal, das Linus Pauling vorhergesagt hatte, das aber bis dahin nicht in drei Dimensionen beobachtet wurde). Phillips' Arbeiten unter Braggs Ägide waren von enormer Wichtigkeit für die Biologie: Sie trugen zum Wissen über die Proteinfaltung bei (nach wie vor ein Thema großen Interesses) und belegten auf eindeutige Weise die Existenz eines katalytisch aktiven Zentrums bestehend aus Asparaginsäure (an Position 52) und Glutaminsäure, die sich, an Position 35, in einer hydrophoben Tasche befindet. Die Studie stellte das erste Beispiel dafür dar, wie die Struktur direkten Aufschluss darüber geben kann, wie ein Enzym eine chemische Reaktion beschleunigt.^[47]

George Porter gab eine faszinierende Schilderung davon,^[51] wie WLB ihn eines Nachts im Jahr 1965 in den so genannten Model Room im Keller der Royal Institution mitnahm. Auf dem Tisch in der Mitte des Raums befand sich, angeleuchtet von einer einzelnen Glühbirne, ein Stapel Plexiglasplatten, auf deren jeder der Elektronendichtequerschnitt eines sehr großen Moleküls gezeichnet war. Es war Lysozym. WLB brachte diese Errungenschaft von Phillips und seinem Team regelrecht ins Schwärmen.

Wiewohl sich WLB in der Hauptsache mit der Anwendung der Röntgenkristallographie auf biologische Probleme beschäftigte, verfasste er auch zusammen mit C. F. Claringbull, dem Direktor der Abteilung für Mineralogie am British Museum, das Buch *Crystal Structures of Minerals*,^[52] das bis heute ein unverzichtbarer Leitfaden für Mineralogen und Festkörperchemiker ist.

An der Royal Institution setzte WLB auch enorme Bemühungen daran, exzellente Redner für die Friday Evening Discourses zu gewinnen, um damit eine von Michael Faraday begründete Tradition fortzusetzen.

Max Perutz schrieb:^[39] „Braggs überragende Fähigkeit, Einfachheit mit Genauigkeit zu vereinen, sein Enthusiasmus und Charme, seine Lebendigkeit und seine eleganten Vorführungen machten ihn zu einem der besten Dozenten in der Wissenschaft, die je gelebt haben.“

Wie sein Vater, der ebenfalls der Royal Institution vorgestanden hatte (1923–1942), und ebenso wie auch schon Faraday selbst, nahm WLB seine Vorträge vor Laienpublikum und Schulkindern sehr ernst (Abbildung 11). Sein „Advice to Lecturers“, eine aus den Schriften Michael Faradays und Lawrence Braggs zusammengeführte Anthologie,^[53] gibt Ratschläge, wie eine erinnerbare Vorlesung zu halten ist. Ein Ausschnitt aus diesem Buch soll genügen: „Eine gute Vorlesung ist ein Parforcerit; ein guter Dozent sollte vor dem Vortrag nervös gespannt und hinterher erschöpft sein ... Soll ein empfindsamer Dozent sein Bestes geben, muss er eine zeitlang vor Beginn des Vortrages in Ruhe gelassen werden. Es wäre die Vervollkommenung von Grausamkeit, würde man ihm soziale Pflichten abverlangen, ihn mit Leuten bekanntmachen, die er vorher nie getroffen hat und denen er höflich begegnen muss...“

Ein beliebtes Motto Braggs, dessen sich Enrico Fermi gelegentlich bediente, war: „Unterschätze nie das Vergnügen, das Menschen haben, wenn sie von Dingen hören, die sie bereits kennen.“ Ein weiterer wertvoller Ratschlag Braggs an Dozenten war: „Ein Vortrag gelingt oder wird ruiniert in den ersten zehn Minuten. Dies ist der Zeitpunkt, um die Grund-

lagen ins Gedächtnis zu rufen, die dem Publikum zur Hälfte geläufig sein sollten, und die Begriffe zu definieren, die man benutzen wird.“

8. Biographischer Abriss

WLB wurde 1890 im australischen Adelaide geboren. Er schrieb sich mit 15 an der Universität Adelaide ein und erwarb einen Abschluss in Mathematik mit excellenten Zensuren, bevor er 1909 mit seiner Familie nach England zog. Sein Vater, WHB, hatte einen Ruf als Direktor des Physikinstituts an die Universität Leeds angenommen. WLB studierte zunächst weiter Mathematik am Trinity College, Cambridge, und hörte Vorlesungen bei G. H. Hardy und A. N. Whitehead. Anschließend wechselte er in die Naturwissenschaften, wo er, ebenfalls mit sehr guten Zensuren, 1912 seinen B.A. erwarb. 1914 erhielt er eine Anstellung als Dozent im Fach Naturwissenschaften am Trinity College und begann seine Forschungen am Cavendish Laboratory unter der Anleitung von J. J. Thomson. Über diese Zeit schrieb er später in seiner Autobiographie:

„Es war ein trauriger Ort damals. Es gab zu viele junge Forscher, ... zu wenige Ideen, worüber sie arbeiten könnten, zu wenig Geld und zu wenig Apparaturen. Wir mussten praktisch alles selbst machen; ... wir mussten die Laborgläser selbst blasen, und es gab nur eine einzige Fußpumpe für das Anblasrohr. J.J. ließ mich untersuchen, wie sich die Beweglichkeit von Ionen mit der Sättigung des Wasserdampfes änderte ..., aber mit meiner selbstgebauten, plumpen Apparatur blieben die Ergebnisse ohne Sinn. ... Nach einem Jahr mit dieser Beschäftigung sollte jedoch meine Gelegenheit kommen. Von Laue veröffentlichte seine Arbeit über die Beugung von Röntgenstrahlen durch Zinkblende und andere Kristalle, und mein Vater sprach mit mir darüber, als wir zum Urlaub bei Freunden in Cloughton waren.“

Das war der Sommerurlaub 1912. Der erste Durchbruch gelang WLB nach seiner Rückkehr nach Cambridge, als er bemerkte, dass die Flecken in Laues Photographien eine elliptische Form hatten (siehe Abbildung 2a). Wie oben beschrieben, arbeiteten die Braggs mit fieberhafter Intensität bis 1913 und veröffentlichten dann ihre wegbereitende Studie.

Bei Ausbruch des Ersten Weltkriegs verpflichtete sich WLB bei der Royal Artillery und wurde im August 1915 als Spezialist für „Schallmessung“ nach Frankreich beordert. Mit dieser von ihm selbst entwickelten Technik ließ sich feindliches Gewehrfeuer orten, indem die Zeit gemessen wurde, die der Schall bis zu seinem Auftreffen an strategisch verteilte Detektoren benötigte. Braggs persönliche Lebensumstände wurden im Herbst 1915 durch den Tod seines Bruders Bob in Gallipoli tief getroffen.^[54] Neugkeiten anderer Art, die Zuverkennung des Nobelpreises 1915 an ihn und seinen Vater, erreichten WLB nur wenig später, als er mit der Installation der ersten Schallmessstation nahe der Frontlinie bei Ypern beschäftigt war. (Der Dorfpfarrer, bei dem er zu Quartier wohnte, holte eine Flasche Lacryma Christi hervor.)

1919 wurde WLB als Nachfolger Ernest Rutherford's auf die Langworthy-Professur an die Universität Manchester berufen – damals die zweitwichtigste Professur nach der

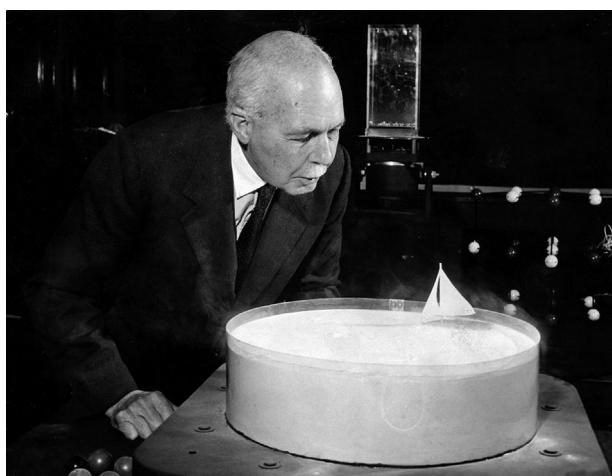


Abbildung 11. William Lawrence Bragg hielt brillante öffentliche Vorträge. Hier demonstriert er die Fahrt eines Spielzeugbootes auf einem fludisierten Bett aus Sand. Zur Verfügung gestellt von Dr. Stephen Bragg.

Cambridge-Professur, auf der Rutherford selbst J. J. Thomson nachfolgte. 1921 wurde er zum Fellow der Royal Society gewählt und heiratete auch im gleichen Jahr. Seine Arbeiten in Manchester bewirkten einen grundlegenden Wandel des Wissens über Minerale und Legierungen, wobei er sich in diesen Unternehmungen ein Kopf-an-Kopf-Rennen mit Pauling lieferte. WLB machte prächtige Fortschritte bei der Strukturlösung von Quarz und zahlreichen Silicatmineralien, einschließlich der außerordentlich schwierigen Aufklärung der Diopsidstruktur ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) zusammen mit B. Warren.^[55] Er benutzte Fourier-Reihen, um die Struktur vieler Festkörper zu bestimmen und veröffentlichte mit E. J. Williams eine Serie von Arbeiten über Ordnungs- und Fehlordnungsphänomene in Legierungen.^[57] Eine exzellente Übersicht über die Arbeiten Braggs in Manchester findet sich bei Helliwell.^[58]

1937 verließ WLB Manchester und wurde Direktor des National Physical Laboratory in Teddington, allerdings war diese Anstellung nur von kurzer Dauer. Als Rutherford 1937 starb, übernahm Cambridge Schritte zur Berufung von WLB, eine Entscheidung, die von den Kern- und Teilchenphysikern am Cavendish Laboratory nicht gut aufgenommen wurde. Jedoch brach schon bald nach seinem Amtsantritt der Zweite Weltkrieg aus, und WLB war nun wieder vorwiegend mit Kriegsangelegenheiten befasst. Trotzdem nahm er deutlich Notiz von den augenscheinlich komplizierten Unternehmungen Max Perutz', der aus Wien in die Gruppe von J. D. Bernal in Cambridge gekommen war, um, wie er später erklärte, ein großes Problem der Biochemie zu lösen. Braggs Unterstützung der Arbeiten von Perutz und Kendrew führten 1947 zur Einrichtung einer medizinischen Forschungsgruppe, die sich der molekularen Struktur biologischer Makromoleküle widmete. Andere Arbeiten, die er am Cavendish ebenfalls stark unterstützte, waren die von Martin Ryle und Anthony Hewish über Radioastronomie. (Alle vier Forscher errangen natürlich den Nobelpreis.) WLB selbst experimentierte mit optischen Analoga der Röntgenbeugung und konzipierte, zusammen mit seinen Studenten J. F. Nye und W. M. Lomer,^[59] „Bläschenbündel“ auf der Oberfläche von Wasser, um Versetzungen, Korngrenzen und andere Merkmale kristalliner Defekte zu simulieren. Währenddessen wurde die Perutz/Kendrew-Gruppe immer größer und lockte unter anderem James Watson, Francis Crick und Hugh Huxley an.

Bragg legte 1953 seiner Professur in Cambridge nieder und übernahm die Leitung der Royal Institution in London. Dort schrieb er, auch noch nach seiner Pensionierung im Jahr 1966, eine Reihe exzellenter populärer Artikel, wie „The Art of Talking about Science“,^[60] „The Spirit of Science“^[61] und „What Makes a Scientist“^[62] sowie sein berühmtes Vorwort zu Watsons *The Double Helix*.^[43] Darin warnt er, Watson schreibe „mit einer Pepys würdigen Offenheit. Von wem immer in dem Buch die Rede sein mag, muss es im Geiste der Vergebung lesen.“

In seiner Laufbahn veröffentlichte WLB 257 Artikel und 13 Bücher, von denen viele in andere Sprachen übersetzt wurden – am häufigsten die Abschrift seiner Weihnachtsvorlesung an der Royal Institution mit dem Titel *Electricity* aus dem Jahr 1936, die in Schwedisch (1937), Polnisch (1939), Tschechisch (1940), Ungarisch (1948), Finnisch (1950),

Deutsch (1951), Japanisch (1951) und Italienisch (1953) erschien.^[63]

9. Das zweite Braggsche Gesetz

Die Einzigartigkeit des Braggschen Beugungsgesetzes ist so weithin anerkannt, dass der Hinweis auf die Existenz eines zweiten Gesetzes gleichen Eponyms zwangsläufig Neugier hervorruft. Kurz vor Fertigstellung dieses Essay riet mir ein alter Freund, Jack Dunitz, auch die Geschichte des zweiten Braggschen Gesetzes zu erzählen. Alle Einzelheiten dazu sind aus erster Hand in E. W. Hughes' (EWH)^[64a] Buch *Patterson and Pattersons* von 1987 nachzulesen.^[64b]

Alljährlich lädt das Chemie-Institut der Cornell University in Ithaca einen weltberühmten Wissenschaftler für die sogenannten Baker Lectures ein. Absicht dieser Vorlesungsreihe ist es, wichtige Fortschritte in den Naturwissenschaften mit zentralem Interesse für Chemiker zu vorzustellen. Der eingeladene Redner gastiert für ein Semester oder länger als Visiting Professor am Baker Laboratory der Universität, und es ist üblich, ihm in dieser Zeit einen dynamischen jungen Assistenten aus dem Institut zur Seite zu stellen.

Im Spätwinter 1933 hielt sich WLB als Baker Lecturer in Ithaca auf, und Hughes war sein Assistent. An einem Wochenende reiste WLB zu A. L. Patterson am Massachusetts Institute of Technology, wo er, noch vor der Veröffentlichung, von der Patterson-Methode erfuhr.^[65,66] Hughes erzählt die Geschichte:^[64b]

„Er kehrte frühmorgens nach Ithaca zurück, an einem sehr argen Wintertag; in der Nacht gab es Schneeregen, der später gefror und die Straßen mit Eis überzog. Ein Taxi hatte ihn sicher zum Institut gebracht, und er bat mich nun, ihn zu einer örtlichen Verabredung zu chauffieren. Mein Ford hatte die ganze Nacht im Freien geparkt und wollte nicht anspringen. Ich bat ihn einzusteigen und zu lenken, während ich den Wagen die Straße hinunterschieben würde. Er wandte ein, mit amerikanischen Wagen nicht vertraut zu sein und bestand darauf, ich solle lenken und er schob. Zu unserem Glück sprang der Wagen an, und so steuerten wir auf der East Avenue nach Süden. Die Streuwagen der Universität hatten Asche auf die andere Straßenseite gestreut, nicht aber auf unsere Seite.

Er begann, mit Begeisterung von der Patterson-Methode zu erzählen und meinte, es sei der wichtigste Fortschritt seit der Einführung der Fourier-Reihen durch seinen Vater, WHB. Mit den Fingern einer Hand stellte er die atomaren Positionsvektoren dar, mit den Fingern der anderen ihre Differenzen, und bald vergaß ich das Eis. An der Kreuzung Central Avenue fuhr ich zu schnell auf eine rote Ampel zu, gerade als auf der Central ein Lastwagen die Kreuzung querte. Auf beiden Fahrbahnen der Central war Asche gestreut. Wir schleuderten entsetzlich, kamen aber durch reines Glück mitten auf der Kreuzung noch zu stehen. Der Lastwagen konnte im letzten Augenblick ausweichen und verfehlte uns um einen halben Meter. Meine Ampel wurde grün, und ich setzte die Fahrt fort, sehr vorsichtig nun. Während all dessen schwenkte Bragg weiter seine Hände und dozierte über Pattersons Vektoren – nun aber vor einem tauben Publikum! Als er fertig war, machte er eine kurze Pause und meinte plötzlich, ‘Ich sage! Wir sind

dort hinten ein bisschen gerutscht, oder?“ Später, in der Sicherheit seines Büros, wiederholte er mir seinen Vortrag.

Im darauffolgenden Jahr war ich in England, mit Proofs für die Abbildungen seiner Baker-Monographie. Als wir einmal zu seinem Büro fuhren (in seinem Auto) kamen wir an einem schweren Unfall vorbei, der mir ins Gedächtnis rief, was in Ithaca hätte passieren können. Ich fragte ihn, ob er sich an den Vorfall erinnere. Als er bejahte, entgegnete ich, wie beeindruckt ich von seiner ruhigen Lässigkeit im Angesicht einer sehr realen Gefahr war. Er erklärte dann das, was ich später das ‘zweite Braggsche Gesetz’ nennen sollte:

‘Wenn ich in einem fremden Land reise, ist es für mich eine Sache der persönlichen Ehre, bei allem was passiert und für die Einheimischen nicht ungewöhnlich zu sein scheint, weder Angst, Ärger, Fröhlichkeit oder Überraschung zu zeigen.’

‘Und’, fügte er hinzu, ‘Du scheinst Dich nicht geängstigt zu haben, ich war also gründlich entschlossen, ebenfalls nicht geängstigt zu sein.’

Hughes schließt seine persönlichen Erinnerungen über WLB mit der Bemerkung, er halte sein „Gesetz“ für einen exzellenten Ratschlag, den er „stets versuchte zu befolgen, auch wenn eine Sache klar ist; an diesem Wintermorgen in Ithaca war er nicht gut darin, die Reaktion des Einheimischen richtig einzuschätzen.“^[64b]

Ich danke Christopher Hammond (Leeds), Jack Dunitz (Zürich), John Helliwell (Manchester), Moreton Moore (London), John Spence (Arizona), John Davies (Cambridge), Kenneth Harris (Cardiff), Louise Johnson (Oxford) und Stephen Bragg (Cambridge) für konstruktive Hilfe.

Eingegangen am 6. August 2012

Online veröffentlicht am 5. Dezember 2012

- [1] „The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays“: W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1913**, 89, 248.
- [2] W. L. Bragg, Anmerkungen bei der First Conference on X-ray Analysis in Industry, Cambridge 1942. Vollständige Wiedergabe in Lit. [9].
- [3] „The structure of diamond“: W. L. Bragg, W. H. Bragg, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1913**, 89, 277.
- [4] „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“: a) W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Münch. Ber.* **1912**, 303; b) „Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“: M. Laue, *Münch. Ber.* **1912**, 36.
- [5] a) Irgendwo auf der Strecke zwischen dem St. John’s College und dem Darwin College. b) Es ist bemerkenswert, dass sich Laue in seiner Autobiographie sehr genau an die Zeit und den Ort erinnert, als ihm eine mathematische Erklärung für die Flecken in den von Friedrich und Knipping aufgenommenen Photographien in den Sinn kam. Er befand sich nicht weit weg von seiner Wohnung in der Bismarckstraße 22, genau vor dem Haus Siegfriedstraße 10 in München.
- [6] „William Lawrence Bragg“: D. C. Phillips, Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, **1979**, 25, 1.
- [7] Laue war der Ansicht, seine beiden Mitarbeiter hätten ebenfalls den Nobelpreis erhalten müssen, und er teilte das Preisgeld zu gleichen Teilen zwischen den dreien auf.^[8]
- [8] „Laue centennial“: W. W. Schmidt, W. Steurer, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2012**, 68, 1.
- [9] *Fifty Years of X-ray Diffraction* (Hrsg.: P. P. Ewald), International Union of Crystallography, Utrecht, **1962**, siehe vor allem die Abschnitte I und II. Siehe auch „Paul Peter Ewald“: H. A. Bethe, G. Hildebrandt, Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, **1988**, 34, 134, insbesondere S. 153–155.
- [10] Im 19. Jahrhundert war es gängige Praxis unter Physikern – und wahrscheinlich auch anderen Wissenschaftlern – Nachdrucke ihrer wichtigen Veröffentlichungen an Kollegen rund um den Globus zu verteilen. Zum Beispiel schickte Willard Gibbs (Yale) eine Kopie seiner berühmten Arbeit über die Phasenregel an James Clerk Maxwell in Cambridge.
- [11] Royal Institution of Great Britain Archives: RI MS WHB 7A/3.
- [12] a) J. Jenkin, *William and Lawrence Bragg, Father and Son: The Most Extraordinary Collaboration in Science*, Oxford University Press, Oxford, **2008**, S. 326; b) „L. Vegard, C. R. Bury, and the electronic interpretation of the Periodic Table“: M. Davies, *Arch. Hist. Exact. Sci.* **1990**, 40, 185.
- [13] Zitiert in Lit. [8].
- [14] Eine Tatsache, auf die Laue durch Ewald hingewiesen wurde.
- [15] Siehe Lit. [4].
- [16] „The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal“: W. L. Bragg, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1912**, 17, 43.
- [17] WLB vermeidet den Gebrauch des Wortes „X-rays“ aus Respekt vor seinem Vater, der leidenschaftlich überzeugt war, dass Röntgenstrahlen Teilchen und keine Wellen waren.
- [18] WLB gab einen der fünf Röntgenspektrometer, die in den Werkstätten des Physik-Instituts in Leeds gebaut wurden, nach Cambridge ab; siehe „*The Bragg Notebook: A Commentary and Interpretation*“. <http://www.leeds.ac.uk/library/spcoll/bragg-notebook/> (Dr. Christopher Hammond); siehe auch C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd ed., Oxford Science Publications, Oxford, **2009**.
- [19] Bragg drückte dies in seiner Veröffentlichung^[16] so aus: „*the crystal actually ‘manufactures’ the light of definite wavelength, much as, according to Schuster, a diffraction grating does. The difference in this case lies in the extremely short length of the waves*“.
- [20] C. T. R. Wilson (1869–1959), Nobelpreisträger und Entdecker der „Nebelkammer“. Zeitgenossen beschrieben ihn als „...überaus höflich und gelassen und gänzlich desinteressiert an Ruhm und Ehre.“ WLB meinte, Wilsons Grundvorlesungen in Optik seien herausragend gewesen.
- [21] H. G. Moseley (1887–1915). Er untersuchte die Element-spezifischen Röntgenspektren, um die positive Ladung an Atomkernen zu erforschen.
- [22] K. M. G. Siegbahn (1886–1978), ein Wegbereiter der Röntgenspektroskopie (Nobelpreis in Physik 1924).
- [23] „The crystal structures of hematite and corundum“: L. Pauling, S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 781.
- [24] „The crystal structure of barite“: L. Pauling, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 1026.
- [25] „The crystal structure of brookite“: L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 239.
- [26] „The crystal structure of topaz“: L. Pauling, *Proc. Natl. Head. Sci. USA* **1928**, 14, 603.
- [27] „The structure of the micas and related minerals“: L. Pauling, *Proc. Natl. Head. Sci. USA* **1930**, 16, 123.
- [28] Die Braggs sind die einzigen, die als Vater und Sohn gemeinsam den Nobelpreis erhielten, und WLB ist der jüngste Mensch, der, im Alter von 25 Jahren, den Preis zuerkannt bekam.
- [29] „British achievements in X-ray crystallography“: W. L. Bragg, *Science* **1960**, 131, 1870.
- [30] „The architecture of the invisible“: J. M. Thomas, *Nature* **1993**, 364, 478.
- [31] „X-ray crystallography“: W. L. Bragg, *Sci. Am.* **1968**, 219, 58.
- [32] „The success story of crystallography“: D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2012**, 68, 57.

- [33] „Multiplicity distribution of reflections in Laue diffraction“: a) D. W. J. Cruickshank, J. R. Helliwell, K. Moffat, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, *43*, 656; „Laue crystallography: coming of age“: b) Z. Ren, D. Bourgeois, J. R. Helliwell, K. Moffat, V. Srajer, B. L. Stoddard, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, *6*, 891.
- [34] „The recording and analyses of synchrotron radiation X-ray Laue photographs“: D. W. J. Cruickshank, J. R. Helliwell, L. N. Johnson, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1992**, *340*, 167.
- [35] „Imaging with X-ray free-electron facilities“: H. N. Chapman, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 299. Siehe hierzu auch: R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, J. Hajdu, *Nature* **2000**, *406*, 752.
- [36] „High-resolution protein structure determination by serial femtosecond crystallography“: S. Boutet, J. C. H. Spence et al., *Science* **2012**, *337*, 362.
- [37] „Bakerian Lecture: X-rays and Crystal Structure“: W. H. Bragg, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1915**, *215*, 253.
- [38] „The computation of Fourier syntheses with a digital electronic calculating machine“: J. M. Bennett, J. C. Kendrew, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 109.
- [39] M. F. Perutz in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 71.
- [40] J. C. Kendrew in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 88.
- [41] F. C. H. Crick in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 109.
- [42] Francis Crick erhielt den Nobelpreis noch vor Abschluss seiner Promotion.
- [43] J. D. Watson, *The Double Helix*, Athenaeum, New York, **1968**.
- [44] L. Pauling, persönliche Mitteilung, **1990**.
- [45] L. Pauling in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 86.
- [46] H. S. Lipson in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 100.
- [47] „Structure of some crystalline lysozyme–inhibitor complexes determined by X-ray analysis“: D. C. Phillips, L. N. Johnson, *Nature* **1965**, *206*, 986.
- [48] J. Dunitz in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**.
- [49] „A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by X-ray analysis“: J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, D. C. Phillips, *Nature* **1958**, *180*, 662.
- [50] „The early history of lysozyme“: See L. N. Johnson, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1998**, *11*, 942. Siehe den Nachruf auf L.N.J. in *Nature*, 25. Okt., 2012.
- [51] G. Porter in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 126.
- [52] W. L. Bragg, C.F. Claringbull, *Crystal Structures of Minerals*, G. Bell & Sons, London, **1965**.
- [53] Advice to lecturers by M. Faraday and Lawrence Bragg (an anthology). Royal Institution of Great Britain, **1974**.
- [54] Bob schrieb nach Hause (siehe Lit. [12]): „Bei der Landung gab es ein heilloses Durcheinander: Die Einteilung hier scheint ein rechter Skandal zu sein ... irgendwer sollte auf der Stelle entlassen werden.“ Mein eigener Vater war bei der Landung auf Gallipoli dabei. Er erzählte mir, dass die Planung so ungeschickt war, dass binnen weniger Stunden ein Drittel der Männer um ihn herum gefallen war.
- [55] „The structure of diopside, $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ “: W. L. Bragg, B. Warren, *Z. Kristallogr.* **1928**, *69*, 168. In seiner Autobiographie schreibt WLB, dass die Strukturlösung des Diopsids ein Wendepunkt in unseren Vorstellungen von den Silicatstrukturen war. Es zeigte sich, dass das „ SiO_3 “, das in der chemischen Formel auftaucht, nicht etwa acidische SiO_3 -Gruppen repräsentiert, sondern eine Kette von SiO_4 -Gruppen, die über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden sind. Es war eine entscheidende Erkenntnis, die zeigte, dass Silicium immer im Zentrum einer tetraedrischen Gruppe von Sauerstoffatomen vorliegt. Obwohl dies weitgehend der Wahrheit entspricht, gibt es Ausnahmen. Das 1964 entdeckte Silicatmineral Stishovit enthält Si^{4+} -Atome in sechsfacher Koordination.^[56]
- [56] „Identifying the coordination for silicon by magic-angle-spinning NMR: Stishovite and quartz“: J. M. Thomas, J. M. Gonzalez-Calbet, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, M. F. Nicol, *Geophys. Res. Lett.* **1983**, *10*, 91.
- [57] „The effect of thermal agitation on atomic arrangements in alloys“: W. L. Bragg, E. J. Williams, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, *145*, 699.
- [58] „X-ray crystal structure analysis in Manchester from W. L. Bragg to the present day (2002)“: J. R. Helliwell, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 385.
- [59] a) „Blowing bubbles with Bragg“: Siehe W. M. Lomer in *Selections and Reflections: The Legacy of Lawrence Bragg* (Hrsg.: J. M. Thomas, D. C. Phillips), Science Reviews, London, **1990**, S. 115; b) „A dynamical model of crystal structures“: W. L. Bragg, J. F. Nye, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1947**, *190*, 474.
- [60] „The art of talking about science“: W. L. Bragg, *Mar. Technol.* **1967**, *4*, 258.
- [61] „The spirit of science“: W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Edinburgh Sect. A* **1967**, *67*, 303.
- [62] „What makes a scientist“: W. L. Bragg, *Proc. R. Inst. G. B.* **1969**, *42*, 397.
- [63] Eine vollständigere Liste findet sich bei: J. M. Thomas, „Picking winners: W. H. and W. L. Bragg at the Royal Institution“, *Notes and Records of R. Soc.* **2011**, *65*, 163.
- [64] a) E. W. Hughes graduierte am Baker Laboratory, Cornell University. Er assistierte WLB bei der Anfertigung des Manuskripts für *Atomic Structure of Minerals* (Ithaca, 1937) sowie auch Linus Pauling, ebenfalls Baker Lecturer, für *The Nature of the Chemical Bond* (Ithaca, 1939). Seine kristallographischen Errungenschaften waren beträchtlich. Er war 1941 der erste, der kristallographische Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auswertete. b) E. W. Hughes in *Patterson and Pattersons* (Hrsg.: J. P. Glusker, B. K. Patterson, M. Rossi), International Union of Crystallography and Oxford University Press, **1987**.
- [65] Die Röntgenmethoden, die WLB zur Lösung der Strukturen von Kochsalz und Diamant benutzte (und die andere zur Lösung von Graphit und Hexachlorbenzol benutzten), beruhten auf einem Verfahren von Trial-and-Error. Das Verfahren von A. L. Patterson bedeutete eine große Vereinfachung der Kristallstrukturbestimmung.
- [66] Patterson zeigte, dass aus den Intensitäten der verschiedenen Beugungen eine Vektorkarte erstellt werden kann, aus der die Abstände zwischen Paaren von Atomen abzulesen sind. Nach Judson^[67] können wir eine Vektorkarte analog zu einer Party beschreiben. Jeder verharrt auf der Stelle, und jeder will jeden anderen treffen! Die Vektoren geben an, in welche Richtung sich jede Person drehen muss, um die Hand eines anderen Gastes zu schütteln, und wie weit er oder sie seine Arme ausstrecken muss. Es ist gerade so, dass die einzige Information, die man über die Party besitzt, der Abstand und Winkel des Handschlags einer jeden Person ist, nachdem sich alle getroffen haben. Ausgerüstet mit diesem komplizierten Wissen sollte man dann herausfinden können, wo jede Person im Raum gestanden hat.
- [67] H. F. Judson, *The Eighth Day of Creation: Makers of the Revolution in Biology*, Simon and Schuster, New York, **1979**.