

Cenni storici sui primi esperimenti di diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli

Memoria del Socio nazionale GERMANO RIGAULT e di FRANCESCO ABBONA*
presentata dal Socio nazionale Giovanni FERRARIS
nell'adunanza dell'8 febbraio 2012 e approvata nell'adunanza del 7 marzo 2012

Abstract. *On the occasion of the centennial of Laue's discovery of X-rays diffraction by crystals, occurred in 1912 in Munich, the scientific situation leading to the discovery is presented and discussed. The criticisms, risen by some science historians, towards the reliability of the accounts by the scientists directly involved in the discovery are also examined. Some topics related to the subject are summarized in the appendices.*

Keywords: Bragg's equation, crystal lattice, Häüy's law, history of crystallography, X-ray diffraction.

Riassunto. *In occasione del centenario della scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli, avvenuta a Monaco di Baviera nel 1912 ad opera di Max von Laue, viene presentata e discussa la situazione scientifica che portò a tale scoperta. Vengono inoltre esaminate le critiche sollevate da alcuni storiografi della scienza, che mettono in discussione la credibilità delle testimonianze degli scienziati coinvolti nella scoperta. Nelle appendici infine sono sviluppati alcuni argomenti inerenti questioni collegate con la scoperta.*

Parole chiave: diffrazione dei raggi X, legge di Häüy, relazione di Bragg, reticolo cristallino, storia della cristallografia.

Introduzione

L'esperimento di Laue del 1912 fu un evento di eccezionale rilevanza scientifica, non solo perché permise di svelare la natura ondulatoria dei raggi X e di confermare l'ipotesi della struttura reticolare dei cristalli e l'ipotesi atomica, ma anche perché dette l'avvio a una serie ininterrotta di ricerche che portarono, e ancora portano, alla determinazione della composizione e della struttura di una qualunque fase cristallina. Le ricadute per tutte le discipline scientifiche sono state enormi, dalle conseguenze imprevedibili, sia applicative sia teoriche, con sviluppo di nuovi settori e indirizzi disciplinari.

I testi tradizionali di Cristallografia e di Mineralogia presentano una versione degli avvenimenti che è diventata tradizionale ed è universalmente accolta dalla comunità scientifica. Essa è qui di seguito succintamente richiamata; una esposizione completa e dettagliata è presentata nel volume

* Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Università di Torino, Via Valperga Caluso 35, 10125 Torino, Italy.

pubblicato nel 1962 in occasione del primo cinquantenario a cura della *International Union of Crystallography*¹.

1. La scoperta della diffrazione dei raggi X

Come è noto, la scoperta dei raggi X avviene a Würzburg nel novembre 1895 da parte di Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) il quale, non riuscendo a conoscerne la natura, li indica con una X, che rimane tale per ben 17 anni, un periodo di tempo così lungo da rappresentare un record in campo scientifico.

Il mistero viene risolto nei primi mesi del 1912 a Monaco di Baviera, nella cui Università vi erano le competenze atte alla soluzione del problema: professore di fisica sperimentale era proprio Röntgen, trasferitosi da Würzburg nel 1900; professore di fisica teorica era Arnold Sommerfeld (1868-1951), nel cui Istituto lavoravano il libero docente Max von Laue (1879-1960) e il dottorando di ricerca Paul Peter Ewald (1888-1985); infine professore di Mineralogia era Paul Heinrich von Groth (1843-1927), autorità mondiale in campo cristallografico e mineralogico.

Tutto ha inizio da un incontro tra Laue ed Ewald per una discussione preliminare sulla tesi di dottorato di quest'ultimo che riguardava le proprietà ottiche di una disposizione anisotropa di risuonatori isotropi. Durante l'esposizione della tesi e delle difficoltà emerse, ad un certo punto Laue domanda «che cosa accadrebbe se lei assumesse la propagazione in un cristallo di onde molto più corte di quelle visibili?». Ewald risponde che la formula da lui ricavata valeva anche per onde molto corte. È a quel punto che, come racconta Laue nella *Nobel lecture*, «*my intuition for optics suddenly gave me the answer: lattice spectra would have to ensue*». Era infatti «sufficientemente noto», come lo stesso Laue riconosce, che le costanti reticolari dei cristalli dovevano essere dell'ordine di 10^{-8} cm, dato che si poteva anche calcolare dalla densità, dal peso molecolare e dal numero di Avogadro, recentemente determinato. D'altronde l'ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X si aggirava secondo Sommerfeld e Koch intorno a 10^{-9} cm. Dunque c'erano le condizioni per l'interferenza. Laue non perde tempo: riesce ad ottenere che Walter Friedrich, assistente di Sommerfeld, e Paul Knipping, ricercatore di Röntgen, si occupino della parte sperimentale. L'apparecchiatura da questi costruita, esposta nel Deutsches Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik di Monaco di Baviera, è rappresentata in fig. 1, mentre nella fig. 2a è riportato il primo spettro di diffrazione, ottenuto fa-

¹ P.P. Ewald (a cura di), *Fifty Years of X-ray Diffraction*, Utrecht, International Union of Crystallography, 1962. Riproduzioni di lavori importanti apparsi negli anni 1912-13 si possono reperire in: J.M. Bijvoet, W.G. Burgers, G. Hagg (a cura di), *Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals*, Utrecht, International Union of Crystallography, vol. I, 1969; vol. II, 1972, e in: G.E. Bacon, *X-ray and Neutron Diffraction*, Oxford, Pergamon Press, 1966.

cendo incidere i raggi X perpendicolarmente a una faccia di un cristallo di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, calcantite). Gli spettri vengono migliorati collimando i raggi X e utilizzando cristalli di sfalerite (ZnS) che ha simmetria cubica, più ricca di elementi di simmetria della calcantite triclina (fig. 2b). L'8 giugno 1912 Sommerfeld presentava all'Accademia di Monaco il lavoro di Friedrich, Knipping e Laue, che dimostrava la natura ondulatoria dei raggi X e la validità della teoria reticolare dei cristalli².

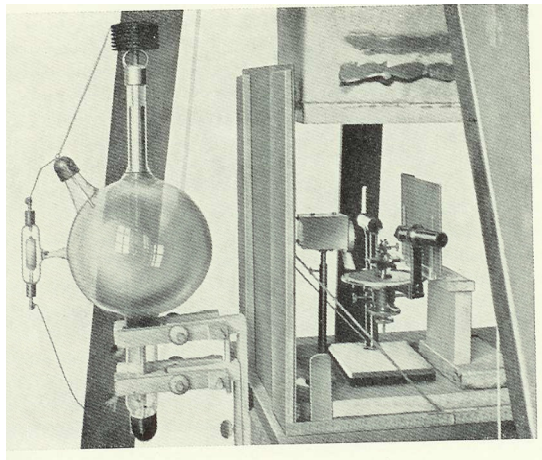


Fig 1: Apparecchiatura usata da Friedrich e Knipping negli esperimenti sulla diffrazione dei raggi X.

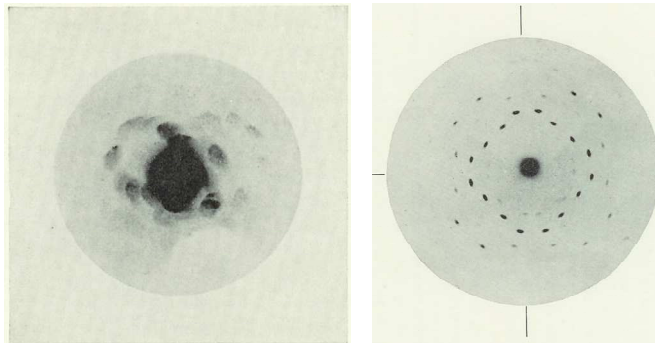


Fig. 2: a) Primo spettro ottenuto nella diffrazione dei raggi X (calcantite); b) Miglioramento dello spettro di diffrazione (sfalerite).

² W. Friedrich, P. Kipping, M. Laue, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, in «Bayerische Akad. Wiss. zu München, Sitzungsber. math.-phys. Kl.», 1912, pp. 303-322.

Nello stesso periodo in cui a Monaco si conducevano ricerche sui raggi X, in Inghilterra, all'Università di Leeds, William Henry Bragg (1862-1942) continuava gli esperimenti, iniziati all'Università di Adelaide, su proprietà ed effetti delle radiazioni ionizzanti (particelle α , raggi X, raggi γ). Furono questi esperimenti a farlo orientare verso l'ipotesi della natura corpuscolare dei raggi X, ma, venuto a conoscenza della scoperta fatta dal gruppo di Laue, accolse l'idea del figlio, William Lawrence (1890-1971), secondo cui i risultati degli esperimenti di Laue si potevano interpretare come dovuti alla riflessione parziale, definita più tardi «selettiva», dei raggi X da parte dei piani reticolari del cristallo. Per verificare la validità di questa ipotesi, Bragg padre costruì il primo diffrattometro a raggi X (fig. 3).

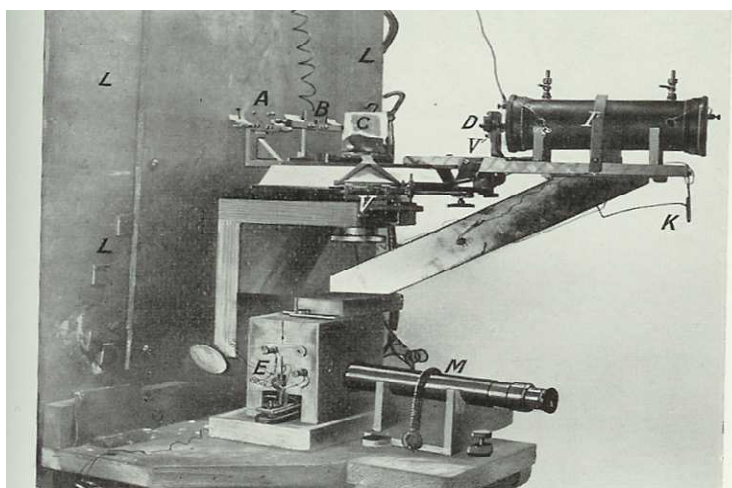


Fig. 3: Diffrattometro costruito da W.H. Bragg.

Con una camera di ionizzazione venivano misurate le intensità delle radiazioni riflesse dal cristallo sotto l'angolo θ , in base alla formula

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

valida per la *riflessione selettiva* di una radiazione monocromatica con lunghezza d'onda λ da parte di piani reticolari con equidistanza d_{hkl} di un cristallo in rotazione (vedi Appendice I).

Un importantissimo, decisivo risultato cui rapidamente si arrivò fu la determinazione del valore della lunghezza d'onda λ , e di qui, grazie all'applicazione del metodo del cristallo rotante, del valore assoluto dei lati della cella elementare, a , b , c , di cui prima si conosceva soltanto il valore relativo, cioè il rapporto $a:b:c$. Essendo la lunghezza d'onda dei raggi X dello stesso

ordine di grandezza delle distanze interatomiche, fu possibile arrivare a «vedere» gli atomi.

Prendevano così inizio, grazie alla collaborazione dei Bragg, la spettrografia dei raggi X e l'analisi strutturale, la prima sviluppata essenzialmente da Bragg padre, la seconda da Bragg figlio. Già nel 1913 erano state risolte le strutture di alcune sostanze cristalline, chimicamente semplici e altamente simmetriche, come diamante, rame, sfalerite, fluorite, NaCl, KCl, KBr, KI. Nasceva così anche la Cristallografia, cioè lo studio dei rapporti tra composizione chimica e struttura cristallina.

Fu quindi in Inghilterra che la scoperta di Laue trovò la massima, e quasi immediata, fecondità di risultati. È indubbio infatti il contributo dato dalla scienza inglese all'avvio della Cristallografia strutturale: non si dimentichi che siamo ancora in era vittoriana, con la massima estensione e potenza dell'Impero britannico, in un contesto animato da passione ed entusiasmo. In questo Paese la ricerca sperimentale, sostenuta da una tecnologia molto avanzata, ha sempre giocato un ruolo determinante nello sviluppo delle Scienze. Altri fattori da prendere in considerazione sono il carattere empirico-sperimentale della mentalità scientifica inglese, il vivo e costante interesse per la tecnica, il senso di apertura per le novità, la rapida circolazione delle idee nelle varie prestigiose sedi universitarie, l'oculata sovrintendenza del «Grande Supervisore», Lord E. Rutherford (1871-1937), l'influenza di personalità geniali come W. Barlow (1845-1934) e W.J. Pope (1870-1939). Illuminante è la confessione di Laue, che dichiara apertamente il suo precipuo interesse per i principi generali della fisica, e la sua indifferenza per la struttura di singoli cristalli, che invece attirano l'attenzione e l'appassionata ricerca dei Bragg. Concludendo, si può affermare che mentre a Laue spetta il merito di avere scoperto la diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli, ai Bragg va il merito di averne dato una interpretazione più semplice e soprattutto più feconda che ha portato alla fondazione della cristallografia strutturale.

Le indagini con i raggi X si dimostrarono prodighe di risultati di rilevanza eccezionale, che furono internazionalmente riconosciuti attraverso il conferimento di premi Nobel a Röntgen (1901), Laue (1914), W.H. e W.L. Bragg (1915), Barkla (1917) – per limitarci ai primi anni. Altri premi Nobel saranno attribuiti negli anni successivi (più di una ventina fino ad oggi) per importanti scoperte collegate all'applicazione dei raggi X.

Gli esperimenti di diffrazione dei raggi X, avendo permesso determinazioni sempre più accurate dei valori delle lunghezze d'onda, aprirono altri campi di ricerca: non si può non citare il lavoro, veramente decisivo per la conoscenza della struttura dell'atomo, di un altro inglese, il giovane ricercatore Moseley, con la scoperta che porta il suo nome (legge di Moseley). In

Appendice II, accanto a brevi cenni biografici, abbiamo ritenuto opportuno riportare alcuni brani tratti dai suoi più significativi e illuminanti articoli.

2. Una contestazione

La versione sopra riportata degli eventi, elaborata dagli autori coinvolti nell'esperimento (Friedrich, Knipping, Laue, 1912; Laue, 1920) e ripresa da Bragg (1933) e Ewald (1962) viene duramente criticata nel 1969 dallo storico della scienza Paul Forman³, che si pone la domanda «*why Munich?*», implicita nella *Nobel lecture* tenuta da Laue nel 1920. Forman contesta le affermazioni di Laue, secondo cui solo in Monaco erano riunite le due condizioni favorevoli: la concezione reticolare dei cristalli e la teoria ondulatoria dei raggi X. Forman sostiene invece, sulla base di estese indagini storiografiche, che la teoria reticolare era nota ai fisici dell'epoca e che la teoria ondulatoria non era necessaria per prevedere esperimenti di diffrazione. Lo storico non si ferma qui, ma facendo leva su evidenti incertezze e anche incoerenze per non dire contraddizioni emerse nel ricordo dei testimoni, afferma «i racconti dei partecipanti o spettatori delle immediate circostanze della scoperta risultarono generalmente inaffidabili». Peraltro, già nella introduzione dell'articolo aveva anticipato che «i principali attori hanno creato ed elaborato un racconto della situazione concettuale in fisica intorno al 1911 che è sotto certi aspetti totalmente mitico».

Immediata la replica di Ewald⁴. Mentre respinge l'accusa di avere voluto creare miti e aneddoti «sovversivi della storia», sostiene che «il fisico in quanto scienziato è un ricercatore della verità» e «tutto quello che rivendico è di avere tentato di dare un racconto particolareggiato della rara esperienza di essere stato testimone della nascita di una delle più feconde idee della scienza moderna». Lamenta che «i fatti siano stati distorti» e osserva, rispondendo in modo analitico alle varie accuse, che «l'interpretazione [di Forman] è possibile solo perché questi trascura di considerare lo stato di indeterminazione in cui si trovavano le informazioni fisiche che aveva incontrato Laue *prima* dell'esperimento». Ewald conclude affermando che «il suo [di Forman] schema è preconstituito, artificiale, e inutile».

La risposta di Ewald, ancorché documentata, non pone fine al dibattito. Infatti, pochi anni dopo, nel 1975, l'argomento viene ripreso da un altro storico, L.D. Gasman⁵, della *London School of Economics*. Questi, ispirandosi a

³ P. Forman, *The Discovery of the Diffraction of X-Rays by Crystals; A Critique of the Myths*, in «Archive for History of Exact Sciences», 6, 1969, pp. 38-71.

⁴ P.P. Ewald, *The Myth of Myths; Comments of P. Forman's paper on "The Discovery of the Diffraction of X-Rays in Crystals"*, in «Archive for History of Exact Sciences», 6, 1969, pp. 72-81.

⁵ L.D. Gasman, *Myths and X-Rays*, in «British J. for the Phil. of Science», 26, 1975, pp. 51-60.

I. Lakatos, fa osservare che la tradizionale storia «interna» della scoperta di fenomeni e teorie scientifiche, narrata dagli scienziati, è insufficiente e deve essere affiancata dalla storia «esterna», cioè dalla storia «empirica (socio-psicologica)» in cui quelle sono nate. A conclusione dell'accurata disamina dell'articolo di Forman e delle risposte di Ewald, Gasman fa notare che la storia tradizionale è certo inadeguata, e che i problemi che Forman cerca di risolvere sono «*the products of a naive methodology, and vanish when the correct reconstruction of the contemporary problem situation is given. In this sense, the case history illustrates the primacy of "internal" over "external" history*». Forman avrebbe infatti applicato «una inadeguata filosofia della scienza; ... una più sofisticata metodologia gli avrebbe permesso di valutare più favorevolmente la storia tradizionale, rendendo superflua la sua spiegazione socio-psicologica esterna».

Nel 1979 l'argomento viene affrontato da un fisico, M.A.B. Whitaker⁶, che mette in guardia dagli scienziati che credono di fare storia della scienza e invece fanno della «quasi-storia» perché non danno alcun valore al fatto storico, tranne la questione della priorità. Tra gli esempi di «quasi storia/mito» che si riscontrano nei testi scolastici, egli riporta proprio la scoperta della cristallografia a raggi X, perché ritiene che le risposte date da Ewald a Forman siano affette da «gradi variabili di plausibilità». Giudica peraltro estremamente difficile decidere dagli scritti successivi quello che si credeva veramente allora.

Recentissimamente, nel quadro della celebrazione del centenario a cura di «*Acta Crystallografica*», l'argomento è stato ripreso da M. Eckert⁷ per la parte relativa a «*Laue's initial idea about the nature of the interference effect*». In questo saggio Eckert analizza in modo minuzioso e documentato il contesto storico-scientifico in cui Laue realizzò il suo esperimento, mettendo in evidenza le difficoltà concettuali, le rivalità e le divergenze di opinione con i colleghi. Conclude che la scoperta fu «*based on misapprehensions*» dello stesso Laue e a cui non sfuggirono inizialmente neppure i Bragg. Questa rievocazione, egli sostiene, proprio nel momento celebrativo non diminuisce i meriti degli scopritori, ma permette una migliore comprensione degli avvenimenti. Misconoscere gli aspetti negativi non solo distorce il racconto storico, ma nasconde il ruolo del dubbio e dell'incertezza nel processo della scoperta. Di questo dovrebbero tenere conto i manuali scolastici per non fornire immagini semplicistiche e solo celebrative.

⁶ M.A.B. Whitaker, *History and quasi-history in physics education – part 1*, in «Phys. Educ.», 14, 1979, pp. 108-112.

⁷ M. Eckert, *Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions*, in «Acta Cryst.», A68, 2012, pp. 30-39.

La questione qui sollevata va in realtà oltre il caso specifico, perché riguarda il rapporto tra storici della scienza e scienziati che scrivono di storia, soprattutto della propria disciplina. Un'analisi approfondita della questione è stata fatta nel 1987 da uno storico, Helge Kragh, nel libro *Introduction to the historiography of science*⁸. Kragh, che dedica tutto un capitolo a «Ideologia e miti nella storia della scienza», sostiene che «la storia della scienza può “funzionare” in modo ideologico ... procurando una base mito-storica per la concezione degli scienziati della loro disciplina e della loro parte nell'evoluzione di essa. ... Questa specie di storia è interna, e di solito è prodotta dagli scienziati stessi. È una forma di storia istituzionalizzata della scienza, ... una “*working history*” degli scienziati. Grazie alla sua funzione pratica nella sociologia della comunità scientifica, la *working history* è mitica». Se molti rilievi critici sono condivisibili, come quando annota: «È vero che lo storico può individuare incoerenze ... e usare in altri modi i metodi della critica storica», alcune affermazioni sono invece discutibili come quando generalizza: «Le narrazioni storiche prodotte dagli scienziati non riflettono i loro contributi scientifici, ma piuttosto le immagini di se stessi e della loro scienza», e anche «Lo storico, contrariamente a quanto accade con lo scienziato, di rado è personalmente coinvolto nella storia in questione ed è perciò più adatto a dare un'analisi imparziale», dimentica cioè che anche lo storico può essere ideologicamente e storicamente condizionato. Dopo aver presentato alcuni casi di «funzionamento» ideologico della storia della scienza, viene al caso in questione, cui riserva un trattamento più esteso per la sua importanza. Dopo avere esposto le critiche di Forman e il pensiero di Ewald, Kragh riconosce che «non sono soltanto gli scienziati che sono capaci di mitizzare la storia» e conclude in modo piuttosto salomonico, utilizzando una espressione di Ewald: «“L'esperienza personale di crescere con la loro materia e conoscere le motivazioni più importanti nel periodo di crescita” non rende gli scienziati testimoni della verità. D'altra parte nemmeno squalifica automaticamente le loro affermazioni come miti».

Come si vede, la questione, ancorché dibattuta, è tuttora aperta.

Intendiamo nel seguito dare un contributo riprendendo in esame le accuse di Forman per discuterne la validità.

Un punto fondamentale della questione è stabilire il grado di verità dell'affermazione di Forman secondo cui molti fisici erano a conoscenza della struttura reticolare dei cristalli. Per rispondere, riteniamo opportuno riportare un nostro breve riesame della storia della Cristallografia nel XIX Secolo (Appendice III).

⁸ H. Kragh, *An Introduction to the Historiography of Science*, Cambridge, Cambridge University Press, 1987; trad. it. *Introduzione alla storiografia della scienza*, Bologna, Zanichelli, 1990.

Da quanto esposto nell'Appendice risulta evidente che ben prima della scoperta dei raggi X la teoria reticolare era stata formalmente definita e a disposizione del mondo scientifico. Ne segue pertanto che non sembrano proprio giustificate le espressioni di Laue secondo cui «*in the form of a questionable hypothesis, it remained a somewhat unknown quantity to physicists*» (Nobel lecture, 1920) e «*elsewhere it was hardly mentioned any more*»¹ (Fifty years, 1962).

Possiamo allora condividere il giudizio di Forman, secondo cui «la teoria era molto ampiamente e quasi universalmente citata» e «i fisici di Monaco non erano gli unici a credere nei reticoli spaziali»? Sembrerebbe di sì. L'ambiente cristallografico-mineralogico sapeva della ipotesi reticolare e difatti Forman cita ben 15 trattati universitari di mineralogia e cristallografia del periodo 1890-1912 in cui viene esposta detta ipotesi. Si tratta in realtà, come risulta dalla consultazione di alcuni di questi volumi⁹, di una descrizione molto differenziata, che va per lo più da pochi sintetici cenni, talora confusi, a una trattazione dettagliata, come nei testi di Viola¹⁰ del 1904 e di Groth¹¹ del 1905. Occorre però distinguere tra trattazione didattica e ricerca scientifica: il fatto che dell'ipotesi reticolare si facesse menzione in testi universitari non significava la sua applicazione nella ricerca. Una conferma di questa ignoranza o trascuratezza viene dalla consultazione delle annate tra il 1890 e il 1912 delle più importanti riviste cristallografiche e mineralogiche (*Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, *Mineralogical Magazine*): risultano praticamente assenti lavori relativi all'ipotesi reticolare¹². Abbondano, invece, ma quasi esclusivamente nello *Zeitschrift*, articoli sull'assorbimento dei raggi X da parte delle sostanze. Di fatto la teoria reticolare ebbe un impatto così debole che a nessuno venne in mente di applicarla alla determinazione della struttura dei cristalli neanche dopo Laue. Fu necessario attendere il 1919 per vedere, grazie a Paul Niggli (1888-1953), il primo testo (*Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*) che affronta in modo rigoroso la simmetria reticolare e i grandi vantaggi che potevano derivarne.

⁹ Dana 1898, Doelter 1905, Fock 1895, Groth 1905, Klockmann 1912, Lehmann 1888-89, Soret 1893.

¹⁰ C.M. Viola, *Grundzüge der Kristallographie*, Leipzig, W. Engelmann, 1904.

¹¹ P. Groth, *Physikalische kristallographie und einleitung in die Krystallographische kenntnis der Wichtigsten substanzen*, Leipzig, W. Engelmann, 1905.

¹² Fanno eccezione un lavoro di Viola (1897) in cui questi cerca di sistemare le molecole di CaCO₃ nel gruppo spaziale R-3c, uno di Goldschmidt (1897) sulla disposizione regolare di molecole nel piano e nello spazio (entrambi sullo *Zeitschrift*), e uno di G. Friedel (1905) sulle basi sperimentali dell'ipotesi reticolare (in *Bull.Soc. Franç. Minér.*).

In ambito fisico la situazione appare più complessa, perché in realtà la conoscenza non era così universale, come sostenuto da Forman. È da notare innanzitutto che l'ambiente scientifico di quel periodo non comprese l'opera di Bravais per le intrinseche difficoltà di tipo matematico e per il presunto esclusivo interesse geometrico, e in pratica la dimenticò; solo nel 1890, ad esempio, fu portata a conoscenza del mondo tedesco negli *Ostwald's Klassiker*¹³. Anche la teoria dei 230 gruppi spaziali era di fatto considerata un grandioso edificio essenzialmente geometrico-matematico, senza legami fisici rilevabili, non esistendo inoltre metodi per determinare tale simmetria. Anzi, si discuteva se tale teoria potesse avere un significato fisico. In genere se ne riconosceva la validità nello spiegare le leggi della cristallografia geometrica, quello che era piuttosto in discussione era il rapporto tra composizione chimica e struttura reticolare, o, come si diceva, tra «le molecole del cristallo e le molecole chimiche», e la loro collocazione nel reticolo. C'erano solo ipotesi, anche ingegnose, come ricorda K. Lonsdale, illustre allieva di Bragg, ma non c'era la possibilità di provarle¹⁴. Chiare sono le testimonianze in favore della conoscenza della teoria da parte di un non trascurabile numero di studiosi, tra cui Lehmann (1904) per il quale «l'ipotesi reticolare è oggi dominante». Wulff (1913) sostiene che è una «ipotesi da tempo riconosciuta come altamente probabile», Born e von Barman (1959) ammettono di essere stati «imbevuti della teoria reticolare» ben prima del 1912. Per molti fisici, tra cui Einstein, più che una teoria era un assunto implicito.

Ad altri fisici invece l'ipotesi reticolare risultava dubbiosa¹⁵ o addirittura sconosciuta. I due Bragg affermavano nel 1937 che «l'idea di un “*crystal pattern*” non si era mai presentata alla maggioranza degli scienziati». Nel 1958 W.L. Bragg (figlio) aggiungeva: «*When I started analysing crystals with X-rays, I knew nothing at all about their geometry*» e nel 1960 generalizzava: «*It must be difficult nowadays to imagine how utterly unaware physicists were at that time of the geometry of three-dimensional patterns.*» D'altronde la formulazione della legge di Haüy come legge di «razionalità degli indici» era un chiaro segnale della intenzione di svincolarsi dall'ipotesi reticolare.

In definitiva, la teoria reticolare appariva un sistema di fatto inutilizzato e inutilizzabile, o come fa notare Gasman «*a dormant programme*» a causa

¹³ In realtà si tratta di due lavori minori, tradotti in tedesco nel 1849, precedenti l'opera principale.

¹⁴ K. Lonsdale, *Crystals and X-Rays*, London, G. Bell, 1948.

¹⁵ Il modello reticolare fu usato da Cauchy nel calcolo delle costanti elastiche di cristalli anisotropi (1887), ma il disaccordo con i dati sperimentali portò al «discredito del modello», come dice Ewald (*Fifty years*, 1962). Forman sostiene invece che il discredito non riguardava il modello in quanto tale. Gasman fa notare che discredito non significa rifiuto, tant'è che il modello sopravvisse.

delle sue «*intricacies*». In questo senso aveva ragione Laue di affermare che «*no more far-reaching physical conclusion had evolved from this line of thought*» e che «*it was Groth who expressed his defense of it, both orally and in writing, and I, also, thus learned from him*» (*Nobel lecture*). Il che significava confermare che erano confluite e si erano realizzate a Monaco le condizioni per la geniale intuizione di Laue: le ricerche sui raggi X grazie a Röntgen e l'insegnamento della teoria reticolare di Groth¹⁶.

Passiamo ora a considerare se è condivisibile l'altra conclusione di Forman secondo cui l'adesione alla teoria ondulatoria dei raggi X non era una condizione necessaria per la scoperta della diffrazione, perché questa avrebbe potuto essere realizzata anche con la teoria corpuscolare.

Oggi, alla luce della meccanica ondulatoria, il problema è superato, mentre allora la questione era viva e gli scienziati erano divisi: radiazione elettromagnetica o corpuscoli? Per la teoria ondulatoria propendevano in Inghilterra C.G. Barkla e Moseley, e in Germania Sommerfeld; per la teoria corpuscolare in Inghilterra W.H. e W.L. Bragg e in Germania J. Stark e G. Wendt. Sulla base di questa ipotesi, Stark descrisse un esperimento, peraltro non realizzato, di diffrazione di raggi β e di raggi X simile a quello di Friedrich e Knipping. Sembra pertanto conseguire che l'adesione alla teoria ondulatoria non fosse una condizione necessaria per ricerche sulla diffrazione.

La consultazione dei periodici cristallografici e mineralogici dell'epoca mette in evidenza un grande interesse, come s'è detto, per l'assorbimento dei raggi X, ma non per la diffrazione, che non era neppure cercata per le difficoltà tecniche dell'impresa. Tentativi in questo senso furono fatti nel 1903 da Haga e Wind e negli anni 1908-1909 da B. Walter e R. Pohl, ma con dubbi risultati. Nel 1910 P.P. Koch, grazie al primo microfotometro, mostrò che i fenomeni osservati da Walter e Pohl potevano suggerire la diffrazione. Sommerfeld accettò questo risultato e nel 1912 pubblicò un articolo in cui, sulla base dei suoi calcoli, proponeva per la lunghezza d'onda dei raggi X un valore medio di 4×10^{-9} cm. È interessante osservare che dopo il 1912 W.H. Bragg (padre) accolse, sia pure con qualche riserva, la teoria ondulatoria, ma non rinunciò del tutto ad una teoria quasi-corpuscolare che meglio spiegava certe proprietà dei raggi X, anzi auspicava «una teoria che possedesse le capacità di entrambi». A Monaco invece «è indiscutibile che la teoria ondulatoria dei raggi X era una componente decisamente dominante dell'ambiente intellettuale», come riconosce lo stesso Forman.

¹⁶ Appare notevole il ritardo con il quale queste idee sono state inserite nella didattica. Si pensi che nelle scuole medie superiori italiane ancora oggi l'insegnamento della chimica è basato essenzialmente sui gas e sulle soluzioni, mentre si ignora praticamente la cristallografia e si trascurano la simmetria traslazionale, cioè la concezione reticolare, e la teoria dei gruppi.

Riassumendo, indipendentemente dalle ipotesi sulla struttura reticolare dei cristalli e della concezione ondulatoria dei raggi X, non si può negare un dato di fatto: la contemporanea ed eccezionale presenza nella stessa sede universitaria, Monaco, di personalità con altissimo livello di preparazione teorica (Sommerfeld, Laue, Ewald) e sperimentale (Röntgen, Friedrich e Knipping) e delle apparecchiature necessarie, da cui scaturì la scoperta della diffrazione. D'altronde, qualora fosse valida la contestazione di Forman (cioè conoscenza diffusa della teoria reticolare e concezione non necessariamente ondulatoria dei raggi X), risulterebbe ancor più ingigantita e meritoria la figura di Laue che ebbe il coraggio, in un quadro concettuale indubbiamente incerto, confuso e dibattuto, di una iniziativa sperimentale, a giudizio di alcuni contemporanei (tra cui Sommerfeld) altamente rischiosa per le scarse probabilità di successo. Questa situazione complessa e intricata trova conferma negli articoli recentissimi di H. Kubinga¹⁷ e di M. Eckert⁷ e dà ragione al giudizio di Ewald sullo «stato di indeterminatezza delle conoscenze fisiche prima dell'esperimento». È quindi comprensibile come a scoperta avvenuta non fosse risparmiato spazio per la celebrazione dell'evento.

3. Conclusioni

Rimane ancora una domanda: «il racconto tradizionale può essere riguardato come un “mito delle origini”, confrontabile con quelli che nelle società primitive narrano la storia dell'antenato fondatore di un clan o tribù», come sostiene Forman? In altre parole, si può analizzare una comunità scientifica moderna con gli stessi criteri e metodi con cui gli antropologi studiano le tribù primitive?

Secondo Forman ci sarebbero tutti gli elementi del mito: l'eroe (Laue), l'evento fondatore (l'esperimento di Friedrich e Knipping), i primi fedeli (Ewald, Bragg), gli ostacoli concettuali (natura dei raggi X incidenti e di quelli diffratti; struttura dei cristalli; agitazione termica degli atomi) e operativi (l'opposizione di colleghi; l'ideazione e la costruzione dell'apparecchiatura; il carattere empirico delle sperimentazioni) che l'eroe deve superare; la confraternita (i cristallografi riuniti in clan, la *International Union of Crystallography*); il rituale (le celebrazioni nelle ricorrenze significative, di cui la più importante fu quella del 1962; una propria rivista, *Acta Crystallographica*; i convegni internazionali e nazionali), e c'è anche un cantore (Laue). Tutto questo armamentario, compresi i ripetuti «racconti retrospettivi delle origini» e l'evocazione di altri «metamiti» giustificativi (del moto termico, del reticolo, ecc.), avrebbero la funzione socio-culturale propria di ogni mito di «rafforzare la tradizione e dotarla di un maggior valore e prestigio facendola

¹⁷ H. Kubinga, *From Häüy to Laue: controversies on the molecular and atomistic nature of solids*, «Acta Cryst.», A68, 2012, pp. 3-29.

risalire a una realtà più alta, migliore e più sovranaturale degli eventi iniziali»; inoltre si conseguirebbe un altro obiettivo: «mantenere una identità separata [della comunità dei cristallografi dagli altri studiosi] e resistere alla degradazione del proprio settore a *status* di mera tecnica comune a più discipline».

Questa accusa ci sembra esagerata e fuori luogo in quanto tutti gli esperti di una qualunque tecnica o disciplina si costituiscono in associazione per la semplice ragione di potersi confrontare e scambiare le rispettive esperienze ai fini di migliorare e progredire. Che questo si possa tradurre anche in difesa di interessi e in auto-celebrazione non si può certo escludere come effetto secondario, come risulta evidente nel caso in esame, d'altronde questo vale per tutte le istituzioni e associazioni, anche per quelle degli storici (la *History of Science Society* di cui fa parte Forman fu fondata nel 1924, ha 3000 iscritti, sostiene la rivista *Isis* sorta nel 1912 e pubblica anche *Osiris*). In questo tentativo, che ci appare decisamente forzato, di mitizzazione da una parte e di demitizzazione dall'altra, Forman dà l'impressione di procedere come Procuste: le testimonianze, le citazioni e i fatti si stirano e si accorciano, quando non si dimentichino, pur di farli rientrare nel letto della propria visione.

Le riserve di Forman non si limitano ai cristallografi che scrivono di storia, ma si estendono a tutti gli scienziati che si occupano di storia della propria disciplina: essi sarebbero affidabili solo quando trattano della priorità di scoperte o teorie, per il resto i loro racconti hanno valore puramente socio-culturale, perché «lo scienziato in quanto tale non attribuisce valore alcuno a un fatto storico; la storia è completamente subordinata alle necessità del presente». Forman conclude: «La nostra ricerca serve così, almeno, a evidenziare la riserva con cui deve essere trattata ogni affermazione "storica" da parte di uno scienziato». Però giustamente annota Gasman: «la scienza come il tradizionale paradigma di razionalità non dovrebbero essere sacrificati così velocemente». Che la modalità di funzionamento delle mente umana sia la stessa nell'uomo primitivo e in quello moderno si può accettare, ma la razionalità è un parametro distintivo irrinunciabile.

L'articolo contestatore, per non dire provocatorio, di Forman ha il merito di avere richiamato a un maggiore rigore critico chi vuol scrivere di storia della scienza, soprattutto se chi scrive è uno scienziato, testimone o comunque coinvolto in una scoperta. È facile in questi la tendenza, anche involontaria, all'auto-celebrazione, dimenticando di descrivere ad esempio gli insuccessi. Un altro merito dell'articolo di Forman è avere evocato l'importanza e il ruolo dell'ambiente socio-culturale in cui una scoperta è maturata e il contributo silenzioso e modesto di più attori, che rappresenta il substrato da cui emerge la novità impreveduta ad opera di uno o più *leaders*. È vero, concede Ewald, «gli scienziati non sono storici abilitati, ma essi hanno

una esperienza personale ...». E giustamente domanda: «Lo storico ha davvero il diritto di escludere le sue descrizioni di quello che accadde? Debbono gli scienziati restringere il loro interesse storico alle questioni di priorità perché tutte le informazioni che possono dare oltre questa sono miti liberamente costruiti?».

Per una migliore comprensione del problema qui dibattuto, tipico esempio di scontro tra le due culture, occorre precisare che la cristallografia è una scienza che, pur avendo una forte componente teorica, poggia su osservazione e sperimentazione: da una parte ci sono quindi fatti incontestabili (il dato), che tutti possono riprodurre adottando le stesse condizioni operative, dall'altra le spiegazioni, in base alle quali si può giungere alla enunciazione di teorie (le idee). Quelli sono inattaccabili e definitivi, queste sono opinabili e mutevoli, entrambi sono però perfezionabili e in continuo rapporto interattivo. Essendo una scienza quantitativa perché basata su misure, è quindi affetta da errori, la cui conoscenza diventa fondamentale, al punto che a base della validità di una scienza si può porre la conoscenza dell'ordine di grandezza dell'errore commesso. Di questo particolare statuto delle scienze sperimentali occorre tenere conto quando si vuol scrivere anche la storia delle scoperte scientifiche, evitando di confondere i due livelli. Se giustamente si richiede spirito critico e senso storico allo scienziato che scrive di scienza, nonché conoscenze storiografiche, allo storico della scienza si richiede una approfondita conoscenza, se non la completa padronanza scientifica, degli argomenti trattati e la conoscenza dei propri condizionamenti filosofici o ideologici.

Un'ultima osservazione: sembra che agli storici e agli studiosi che si sono occupati del caso in questione siano sfuggiti alcuni elementi importanti e significativi che emergono dalla lettura dei documenti, precisamente la passione, l'entusiasmo, il rigore critico, la tenacia e l'ingegnosità di Laue, Bragg e collaboratori nell'affrontare e superare le difficoltà di una ricerca in un settore del tutto nuovo, nonché la loro capacità di coinvolgimento e richiamo dei giovani. Questi sono elementi extrascientifici, tuttavia fondamentali, frutto di una cultura e di una concezione del vivere maturata nei secoli.

Si coglie, infine, in tutta questa appassionante vicenda, il ruolo che hanno svolto nell'impostazione scientifica e nella soluzione dei problemi le concezioni dominanti nelle tre aree: geometrico-molecolare e positivista nel mondo francese, dinamico-energetica e idealistica nel mondo germanofono, atomistica ed empirica nel mondo inglese.

APPENDICE I

La relazione di Bragg

Per i fenomeni di diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli possono essere utilizzate indifferentemente le formule:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h; \quad \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k; \quad \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l & \quad (\text{equazioni di Laue}) \\ n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta & \quad (\text{relazione di Bragg}) \\ |\mathbf{S}| = 1/\lambda & \quad (\text{formula di Ewald}) \end{aligned}$$

dove \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , sono i vettori di base del reticolo diretto; \mathbf{S} è un vettore del reticolo reciproco; n , h , k , l sono numeri interi; d_{hkl} l'equidistanza dei piani reticolari hkl ; θ l'angolo di riflessione; λ la lunghezza d'onda della radiazione.

Queste equazioni sono state ricavate in base a considerazioni teoriche differenti, ma sono matematicamente equivalenti, e portano a sviluppi e risultati diversi. Ad esempio, la formula di Ewald, legata ai concetti di «sfera di riflessione» e di «reticolo reciproco», è in grado di visualizzare molto bene la direzione degli effetti di diffrazione.

Si noti che la dimostrazione della relazione di Bragg, quale si trova in molti libri di testo (fig. 4), richiederebbe che i due punti A e B siano equivalenti, cosa vera soltanto se AB è un vettore traslatore del reticolo. Mentre le equazioni di Laue sono ricavate in modo teoricamente rigoroso analizzando la diffrazione dei raggi X da parte degli atomi disposti secondo un reticolo tridimensionale, la relazione di Bragg ha un carattere decisamente empirico, come fece subito notare Laue, in quanto è basata sull'ipotesi di una riflessione «parziale» dei raggi X da parte di una serie di piani reticolari paralleli ed equidistanti. Occorre dire che questo modo di vedere non fu subito accolto, anzi trovò resistenze in ambito scientifico, tosto superate dal successo riportato nell'applicazione che ne fecero i Bragg.

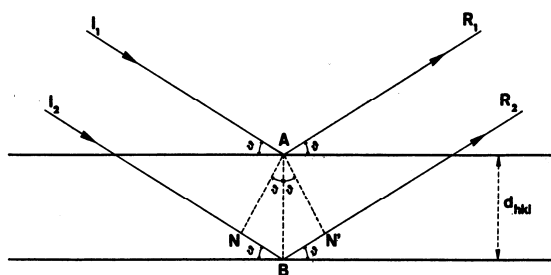


Fig. 4: Dimostrazione della relazione di Bragg.

L'idea della riflessione era venuta al figlio, W.L. Bragg, da una parziale analogia con le onde ordinarie: se i raggi X sono diffratti dagli atomi, come le onde luminose da un reticolo, potrebbero essere anche «riflessi» dai piani più densi, cioè più ricchi di atomi, che in genere corrispondono ai piani di sfaldatura. Il vantaggio di questa analogia con la riflessione ordinaria è che essa «*gives the positions of the scattered beams*». Il termine di «riflessione», come riconoscono i Bragg, «*is only used in order to simplify the conception of the effect. There can be no such thing as a surface reflection of X-rays.*» Questa idea, confermata facendo incidere i raggi X su lamine di mica, che come noto sono facilmente sfaldabili, fu di estrema importanza perché aprì la strada verso la risoluzione delle strutture cristalline.

Un'altra intuizione ebbe W.L. Bragg: per poter spiegare le macchie di diffrazione Laue ipotizzava nel fascio di raggi X incidenti la presenza di poche e definite lunghezze d'onda, William invece correttamente suppose l'esistenza di uno spettro continuo, confermato più tardi.

La sostituzione della lastra fotografica con lo spettrometro con camera di ionizzazione, appositamente costruito da Bragg padre, si rivelò decisiva per la risoluzione delle prime strutture indagate, pur nell'ignoranza del valore della lunghezza d'onda. Infatti, applicando la relazione che va sotto il loro nome, W.L. Bragg poté calcolare i rapporti tra i valori di d_{hkl} per una stessa fase cristallina e di qui, grazie alle ipotesi del «*closest packing*» di due chimici inglesi, Barlow e Pope, poté risalire già nel 1914 alla determinazione della corretta struttura di alcuni semplici composti (Cu, NaCl, KCl, ZnS, CaF₂, FeS₂). I due chimici, infatti, accettata l'ipotesi atomica, erano partiti dal principio che atomi e ioni nel cristallo potevano essere assimilati a sfere a contatto e avevano postulato per NaCl un reticolo cubico a facce centrate con quattro unità formula per cella elementare (fig. 5). Questa ipotesi strutturale fu fondamentale e portò al successo l'impresa di W.L. Bragg.

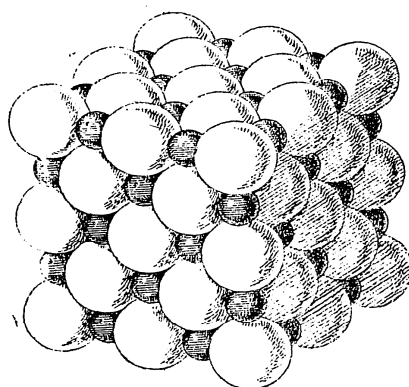


Fig. 5: Modello strutturale del salgemma proposto da Barlow (1896).

Il modello si rivelò infatti corretto all'analisi strutturale. W.L. Bragg riuscì dalla misura del rapporto tra i valori di d_{hkl} dei piani (100), (110), (111) a definire il tipo di reticolo, e dalla misura delle intensità relative dei riflessi del primo, secondo e terzo ordine degli stessi piani poté dedurre la disposizione degli atomi (in realtà sono ioni) nei corrispondenti piani reticolari. Fu così confermata la geniale intuizione di Pope e Barlow.

Da questo modello fu ricavato il valore della prima distanza interatomica. Grazie alla conoscenza del valore del numero di Avogadro, già determinato per altra via, dalla misura della densità D di NaCl e dal valore della massa molecolare M_{NaCl} fu possibile risalire, tramite la relazione $D = 4 M_{\text{NaCl}} / (N \cdot a^3)$, alla costante reticolare a di NaCl, che risultò essere 5.638×10^{-10} m (ossia 5.638 Å). Questa fu la prima dimensione atomica ottenuta.

Da questo valore si risalì immediatamente alla lunghezza d'onda della radiazione X emessa dall'anticatodo usato che era di Pd, e si trovò $\lambda = 0.59$ Å (il valore attuale è 0.587 Å).

Avere scoperto questi fenomeni di diffrazione significava confermare definitivamente quello che gli esperimenti di diffrazione di Walter e Pohl (1908) e il lavoro di Sommerfeld e Koch (1912) avevano indicato, che cioè la lunghezza d'onda λ dei raggi X era dello stesso ordine di grandezza delle distanze tra gli atomi.

APPENDICE II

I lavori di Moseley

Henry Gwyn Jeffreys Moseley (1887-1915), laureatosi a Oxford nel 1910, inizia a lavorare all'Università di Manchester sotto la guida di Sir Ernest Rutherford. La sua splendida attività scientifica fu purtroppo terribilmente breve per la tragica morte, avvenuta a soli 28 anni, nel 1915, a Gallipoli (Turchia) nel corso della spedizione britannica dei Dardanelli voluta da Winston Churchill, allora giovane Primo Lord dell'Ammiragliato, come diversivo al fronte occidentale dove la situazione ristagnava.

Moseley poté quindi pubblicare pochissimi lavori, tra cui quello fondamentale sugli spettri a raggi X e il numero atomico, uno degli articoli scientifici più belli mai apparsi negli ultimi cento anni, in cui egli studia gli spettri dei raggi X emessi per fluorescenza dagli elementi del sistema periodico, grazie ad un ingegnoso spettrografo da lui ideato e costruito. Un fascio di raggi X, provenienti da un tubo con anticatodo di platino, viene fatto incidere, operando sotto vuoto spinto, su una navicella mobile contenente i campioni degli elementi disposti in ordine di peso atomico crescente, con le opportune correzioni fatte da Mendeleev. La lunghezza d'onda delle righe K emesse viene determinata in base alla relazione di Bragg, dopo aver misurato

gli angoli di riflessione selettiva da parte di un cristallo di ferrocianuro di potassio. Gli spettri sono registrati su una lastra fotografica che si sposta, a scatti, in modo sincrono con il movimento della navicella. L'apparecchiatura relativa è conservata a Oxford presso il *Museum of the History of Science*.

Per apprezzare meglio l'estrema importanza dei risultati ottenuti, riportiamo alcuni passi significativi, tratti dai suoi lavori sulla spettrografia a raggi X e sul sistema periodico¹, e sulla determinazione delle strutture cristalline². Balza immediatamente agli occhi la meravigliosa sintesi fatta da Moseley in pochissime righe dei suoi esperimenti, segno di un ingegno eccezionale.

Sulla spettrografia a raggi X

The prevalence of lines due to impurities suggests that this may prove a powerful method of chemical analysis. Its advantage over ordinary spectroscopic methods lies in the simplicity of the spectra and the impossibility of one substance masking the radiation from another. It may even lead to the discovery of missing elements, as it will be possible to predict the position of their characteristic lines.

Sul sistema periodico e sul numero atomico

1. Every element from aluminium to gold is characterized by an integer N which determines its X-ray spectrum. Every detail in the spectrum of an element can therefore be predicted from the spectra of its neighbors.

2. This integer N , the atomic number of the element, is identified with the number of positive units of electricity contained in the atomic nucleus.

3. The atomic numbers for all elements from Al to Au have been tabulated on the assumption that N for Al is 13.

4. The order of the atomic numbers is the same as that of the atomic weights, except where the latter disagrees with the order of the chemical properties.

5. Known elements correspond with all the numbers between 13 and 79 except three. There are here three possible elements still undiscovered.³

¹ H.G.J. Moseley, *The High-Frequency Spectra of the Elements*, in «Phil. Mag.», 26, 1913, pp. 1024-1034; Part II, «Phil. Mag.», 27, 1914, pp. 703-713.

² H.G.J. Moseley e C.G. Darwin, *The Reflexion of the X-rays*, in «Phil. Mag.», 26, 1913, pp. 210-232.

³ Gli elementi mancanti sono tecnezio, promezio e renio; i primi due sono artificiali, poiché tutti i loro isotopi hanno un tempo di dimezzamento nettamente inferiore rispetto all'età della Terra. Il terzo elemento mancante verrà scoperto nel 1925 da Noddack, Tacke e Berge, e denominato renio.

6. *The frequency of any line in the X-ray spectrum is approximately proportional to $A(N-b)^2$, where A and b are constants.*

Sulla determinazione delle strutture cristalline

In ferrocyanide the third order was enormously the most conspicuous. The sixth order was quite easily found, the fourth order not at all. These facts can be very simply explained. If the crystal structure completely repeats itself only every three layers, the distance between the first and fourth layers gives the fundamental distance d . It is possible either that the three layers are at nearly but not quite the same distance apart, or that every third layer is especially rich in the heavy atoms, iron for example, which most efficiently scatter the primary radiation.....Here, although the intensity of the first order was more than twice that of the second, the latter was the more conspicuous. The fourth order also was much more conspicuous than the third. In this case the crystal structure evidently repeats itself every second layer. This seems to offer a simple method of investigating the structure of crystals.

APPENDICE III

Cenni di storia della Cristallografia nel XIX Secolo¹

La Cristallografia nasce come scienza verso la seconda metà del 1600 con l'interesse prima per la cristallizzazione, poi nel 1700 per la morfologia dei cristalli dei minerali, che per oltre il 99% sono di natura cristallina. Va notato che nelle cosiddette Scienze Naturali l'inizio della ricerca scientifica è basato essenzialmente su criteri di osservazione per la catalogazione e il riconoscimento dei reperti naturali, con la definizione, nei tre Regni della Natura, del concetto di specie.

Nonostante le obiettive difficoltà dovute alla variabilità di forma delle specie mineralogiche rispetto a quella di piante e animali, fu possibile, grazie alle misure degli angoli tra le facce dei cristalli, formulare la prima legge della Cristallografia che va sotto il nome di costanza dell'angolo diedro (Stenone 1669; Romé de l'Isle 1772-83). Contemporaneamente sul piano teorico si cercava di mettere in relazione la morfologia dei cristalli con la struttura interna microscopica, che è sempre stato il sogno riduzionistico dei cristallografi fin dai tempi di Keplero (1571-1630), Huygens (1629-1695),

¹ Una esposizione dettagliata ed esauriente si può trovare nel citato articolo di H. Kubbinga¹⁷. Una più estesa e articolata trattazione è sviluppata in A. Authier, *Early days of X-ray crystallography*, Oxford Univ. Press, in corso di stampa. Vedasi anche S.H. Mauskopf, *Crystals and Compounds*, in «Trans. of American Philosophical Soc.», 66, Part 3, 1976, pagg. 1-82.

Hooke (1635-1703) e più recentemente di T.O. Bergmann (1735-1784). L'obiettivo venne realizzato da René Just Haüy (1743-1822) che, partendo dall'osservazione della sfaldatura nella calcite, fu in grado di formulare una ipotesi sulla struttura dei cristalli, consistente nella ripetizione periodica della «molecola integrante», corrispondente ad un microscopico solido di sfaldatura, e nella formazione delle facce per decrementi regolari dei filari («legge del decremento», caratterizzata da numeri interi e piccoli). Fu il primo passo per poter arrivare successivamente al concetto di «reticolo» (che sarà introdotto esplicitamente, insieme con il termine stesso, nel 1843 da G. Delafosse, allievo di Haüy).

La costruzione nel 1780 del primo goniometro a contatto da parte di Carangeot permise di acquisire dati quantitativi sul valore degli angoli tra le facce dei cristalli. Nonostante la scarsa precisione di questo strumento, Haüy ricavò, dalle misure di questi angoli, la seconda legge della Cristallografia (detta delle «troncature razionali» o di Haüy, 1784). È una legge fondamentale della Cristallografia morfologica, in quanto consente tra l'altro l'indicizzazione delle facce mediante numeri interi: potrebbe quindi essere interpretata come una legge di quantizzazione della giacitura delle facce.

Da questo momento la Cristallografia si configura come disciplina scientifica autonoma, differenziandosi dalle altre materie naturalistiche per l'impostazione quantitativa e per le strette connessioni con geometria e matematica.

Nel corso del secolo XIX, con l'affermarsi delle teorie atomistiche, l'idea della molecola integrante, senza spazi vuoti, diviene però insostenibile. A questo punto si manifesta una divisione². La scuola francese sostituisce le molecole integranti con il loro centro di gravità, sviluppa in modo rigoroso con A. Bravais (1811-1863) il concetto di reticolo e le sue implicazioni geometriche. La scuola tedesca, invece, ispirandosi all'idealismo della *Naturphilosophie*, fonda con Christian Samuel Weiss (1780-1856) la cristallografia sui concetti di «asse, zona e simmetria» ed elimina nell'espressione della legge di Haüy ogni riferimento all'ipotesi reticolare e anche a quella molecolare o atomica, che sarà accolta solo in un secondo momento. La legge delle «troncature razionali» di Haüy viene quindi sostituita da quella detta della «razionalità degli indici», con la pretesa di averne fatto una legge di tipo matematico (vedi Appendice IV).

Nuovi fenomeni venivano intanto scoperti che si cercava di interpretare in termini riduzionistici, cioè in chiave strutturale. Ai primi sviluppi delle teorie atomistiche, nel 1819 Eilhard Mitscherlich (1794-1863) iniziò a for-

² Su questo argomento si veda il citato lavoro di H. Kubbinga, che vi dedica un'ampia trattazione.

mulare le leggi sull'isomorfismo; egli dallo studio di particolari gruppi di minerali, che, pur avendo composizione chimica differente, presentavano notevoli analogie dal punto di vista morfologico, riuscì a spiegare la loro composizione chimica variabile, aprendo così la via al concetto di vicarianza tra atomi simili. A questo punto si pensò di estendere idee analoghe a composti organici, opportunamente sintetizzati, che presentassero piccole variazioni chimiche. Tra i promotori di questo tipo di ricerca, va ricordato Quintino Sella, illustre Socio di questa Accademia, il più grande Cristallografo italiano del XIX Secolo, che anticipò di alcuni anni il concetto di morfotropia espresso da von Groth. La mancanza di una luce adatta per illuminare la scena impedì però lo sviluppo di queste ricerche.

Indicazioni molto importanti vennero dallo studio dei rapporti tra enantiomorfismo dei cristalli e potere rotatorio. La polarizzazione rotatoria fu scoperta nel 1811 da F.J.D. Arago (1786-1853) nel quarzo, studiata in liquidi e soluzioni di sostanze organiche da Jean-Baptiste Biot (1774-1862) e nei geminati del quarzo secondo la legge del Brasile, da D. Brewster (1781-1868) e da J.F.W. Herschel (1792-1871). L'elegante spiegazione di questo fenomeno, data da J.A. Fresnel (1788-1827), si basa sulla diversa interazione (e quindi sulla differente velocità di propagazione) delle onde polarizzate circolarmente destre e circolarmente sinistre in mezzi identici ma enantiomorfi tra loro.

L'estensione di queste ricerche ai cristalli di sostanze organiche (acido tartarico e corrispondenti sali alcalini), effettuata da Louis Pasteur (1822-1895), permise a questi in una celebre seduta dell'Académie des sciences del 22 maggio 1848 di chiarire brillantemente i complessi rapporti esistenti tra disposizione spaziale degli atomi, potere rotatorio e asimmetria dei cristalli. A Pasteur va quindi il grande merito di avere scoperto il fenomeno dell'enantiomorfismo, cioè dell'esistenza di forme destre e sinistre nella morfologia dei cristalli, in relazione all'esistenza di molecole identiche ma non sovrapponibili, cioè alla chiralità delle molecole. Anche se non in maniera esplicita, egli inoltre, anticipando J.H. van't Hoff (1852-1911) e J.A. Le Bel (1847-1930), aveva intuito i legami tetraedrici del carbonio con la conseguente possibile esistenza di molecole asimmetriche, immagini speculari l'una dell'altra³. Pasteur pertanto è da considerare il fondatore della Stereo-chimica, le cui origini vanno ricercate nella cristallografia morfologica⁴.

³ Nel 1860 poneva la domanda: «Gli atomi dell'acido destro sono raggruppati secondo le spire di un'elica destrorsa, o posti alle sommità di un tetraedro irregolare, o disposti secondo questo o quello assembramento dissimmetrico determinato?».

⁴ Si ricordi che soltanto nel 1949 J.M. Bijvoet e collaboratori ottennero la prima configurazione (o struttura) assoluta, che risultò in accordo con quella proposta nel 1891 per gli zuccheri da H. Fisher (1852-1919).

Fu infatti da una attento esame della morfologia dei cristalli, combinato con le informazioni che venivano dalla chimica e dalla fisica, che Pasteur poté arrivare alla sua grande scoperta che secondo J.D. Bernal «occupa un posto centrale nella storia della scienza».

Nei cristalli non molecolari, come, ad esempio, nel quarzo, responsabile del fenomeno non è la disposizione spaziale di un numero finito di atomi in un numero enorme di molecole chirali, bensì la disposizione di un numero praticamente infinito di atomi secondo determinate elicogire, come venne ipotizzato, alcuni anni dopo la scoperta di Pasteur, da H. Reusch, essendo questi riuscito a rendere otticamente attiva una pila di laminette di mica dello stesso spessore, sfalsate tutte dello stesso angolo, l'una dopo l'altra.

Dall'inizio del XIX secolo un'altra proprietà fondamentale dei cristalli, la simmetria, introdotta anch'essa da Haüy nel 1784, ha svolto un ruolo basilare in Cristallografia. Un significativo risultato venne ottenuto nel 1830 quando, grazie alla legge di Haüy, Johann F.C. Hessel (1796-1872) poté ricavare i 32 gruppi puntuali cristallografici. Seguì nel 1848 la derivazione dei 14 reticoli compatibili da parte di Auguste Bravais, che con il suo fondamentale lavoro pose le basi per l'assiomatizzazione della Cristallografia reticolare. Per inciso ricordiamo che Bravais ipotizza che le facce importanti di un cristallo siano parallele a piani reticolari con alta densità reticolare (legge di Bravais).

Il concetto di gruppo spaziale, essenziale per la Cristallografia strutturale, nasce dall'idea di associare ai 14 reticoli di Bravais i 32 gruppi puntuali cristallografici, si ottennero così i 73 gruppi simmorfici. Con l'introduzione del concetto di elicogira Leonhard Söhncke (1842-1897) ricava altri 65 gruppi spaziali. Vengono quindi prese in considerazione le operazioni di simmetria del II tipo e la loro associazione con i vettori traslatori e finalmente negli anni intorno al 1890 il matematico tedesco Arthur Schönflies (1853-1928), il cristallografo russo Evgraf Stepanovic Fedorov (1853-1919) e il ricco dilettante inglese William Barlow (1845-1934) giungono, indipendentemente l'uno dall'altro e con metodi differenti, alla soluzione finale di 230 gruppi spaziali cristallografici tridimensionali. Diversamente dagli altri due, Barlow aveva affrontato, in un'ottica atomistica, il problema della massima occupazione dello spazio da parte di sfere, identiche e/o diverse, prevedendo così le strutture corrispondenti all'assestamento cubico ed esagonale compatti, e indirettamente a quella del salgemma e di altri sali; si servì poi dei lavori di Söhncke e Schoenflies per lo sviluppo della sua teoria.

APPENDICE IV

La legge di Haüy

In questa appendice riteniamo opportuno rivedere la legge fondamentale della cristallografia morfologica o legge di Haüy. A nostro parere, poiché le misure sperimentali coinvolgono sempre le normali alle facce dei cristalli, una corretta formulazione della legge di Haüy, che non presupponga la struttura reticolare, potrebbe essere la seguente.

Vengano scelti come assi di riferimento x^ , y^* , z^* , solidali con il cristallo, tre vettori \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , non complanari, perpendicolari a tre facce importanti; le normali a tutte le facce coincidono, nei limiti degli errori sperimentali, con i vettori $h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$, dove h , k , l sono tre numeri interi molto piccoli (quasi sempre con valore assoluto minore di 5). Questi tre numeri h , k , l vengono detti indici della faccia, il cui simbolo è rappresentato da (hkl) .*

La formulazione di una legge rappresenta sempre un'impresa difficile, specialmente per trovare un giusto equilibrio tra rigore logico, concisione e chiarezza. A questo proposito è opportuno chiarire i procedimenti sperimentali utilizzati per ricavare i dati su cui la legge è basata, tenendo presente che con questa impostazione ci portiamo di fatto nello **spazio reciproco**.

Nel caso in esame si presuppone che i dati di partenza siano gli angoli tra le normali alle varie facce di una sostanza cristallina, misurati con un goniometro ad un cerchio di rotazione; da tali dati è possibile calcolare in modo molto semplice le costanti cristallografiche nello spazio reciproco. I valori di α^* , β^* , γ^* corrispondono agli angoli tra le normali alle facce (100), (010), (001), mentre i rapporti tra i moduli a^* , b^* , c^* vengono calcolati nel modo seguente.

Nel piano determinato da \mathbf{a}^* e da \mathbf{b}^* si scelga un vettore $\mathbf{e1}$ perpendicolare ad una faccia importante, cui si assegna il simbolo (110) e analogamente nel piano \mathbf{a}^* , \mathbf{c}^* un vettore $\mathbf{e2}$ perpendicolare a (101); è sufficiente misurare gli angoli δ_1 , δ_2 , uguali rispettivamente a $(110)^\wedge(010)$ e a $(101)^\wedge(001)$, e calcolare il rapporto $a^* : b^* : c^*$ applicando il teorema dei seni (fig. 6); si ha:

$$\begin{aligned} a^* : b^* &= \sin((110)^\wedge(010)) : \sin((110)^\wedge(100)) = \sin \delta_1 : \sin(\gamma^* - \delta_1) \\ a^* : c^* &= \sin((101)^\wedge(001)) : \sin((101)^\wedge(100)) = \sin \delta_2 : \sin(\beta^* - \delta_2), \end{aligned}$$

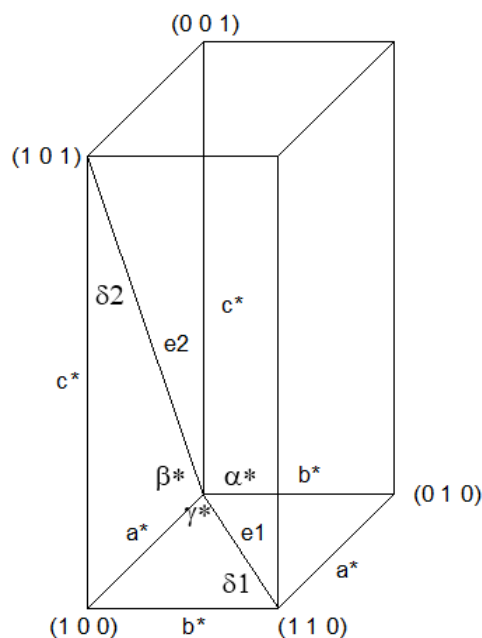


Fig. 6: Applicazione del teorema dei seni per ricavare a^* : b^* : c^*

Note le costanti cristallografiche morfologiche, dalle misure angolari delle altre facce se ne ricavano i corrispondenti simboli; questa indicizzazione può essere effettuata con l'aiuto delle proiezioni stereografica e gnomonica o mediante un opportuno programma di calcolo.

Poiché i dati sperimentali sono misure angolari, in cristallografia morfologica non è possibile ricavare valori assoluti; nello spazio reciproco i calcoli cristallografici possono essere eseguiti ricavando, in base ai valori delle costanti cristallografiche reciproche, un tensore metrico relativo G^* . Ma nei cristalli sono presenti anche gli spigoli che, corrispondendo alle intersezioni tra due facce, coincidono con i prodotti vettoriali $\mathbf{r}_1^* \wedge \mathbf{r}_2^*$; questo comporta che gli spigoli abbiano simboli $[uvw]$, dove u, v, w sono tre numeri interi piccoli ($u = k_1 l_2 - k_2 l_1$, $v = l_1 h_2 - l_2 h_1$, $w = h_1 k_2 - h_2 k_1$). I calcoli relativi possono essere eseguiti mediante il tensore metrico G , inverso di G^* , da cui si ricavano le costanti reticolari dirette $\alpha, \beta, \gamma, a:b:c$. Conseguentemente nello **spazio diretto** la legge di Haüy può in analogia essere formulata così:

Vengano scelti come assi di riferimento x, y, z , solidali con il cristallo, tre vettori $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, non complanari, paralleli a tre spigoli importanti; tutti gli spigoli coincidono, nei limiti degli errori sperimentali, con i vettori $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, dove u, v, w sono tre numeri interi molto piccoli (quasi sempre

con valore assoluto minore di 5). Questi tre numeri u, v, w vengono detti *indici dello spigolo*, il cui simbolo è rappresentato da $[u\ v\ w]$.

Nello spazio diretto è possibile ampliare la legge di Haüy, introducendo esplicitamente l'ipotesi reticolare con l'inserimento della frase: «I vettori $t=ua+vb+wc$, con u,v,w numeri interi, positivi o negativi, zero compreso, rappresentano degli operatori di simmetria di traslazione. Il corrispondente gruppo di simmetria è quindi di ordine infinito».

I dati sperimentali goniometrici, relativi a tutti i cristalli di minerali o di sostanze inorganiche ed organiche, essendo sempre in accordo con la legge sopra definita, convalidano l'ipotesi della struttura reticolare dei cristalli, che poteva essere prevista dall'esame della proiezione stereografica (fig. 7) o, meglio ancora, di quella gnomonica (fig. 8).

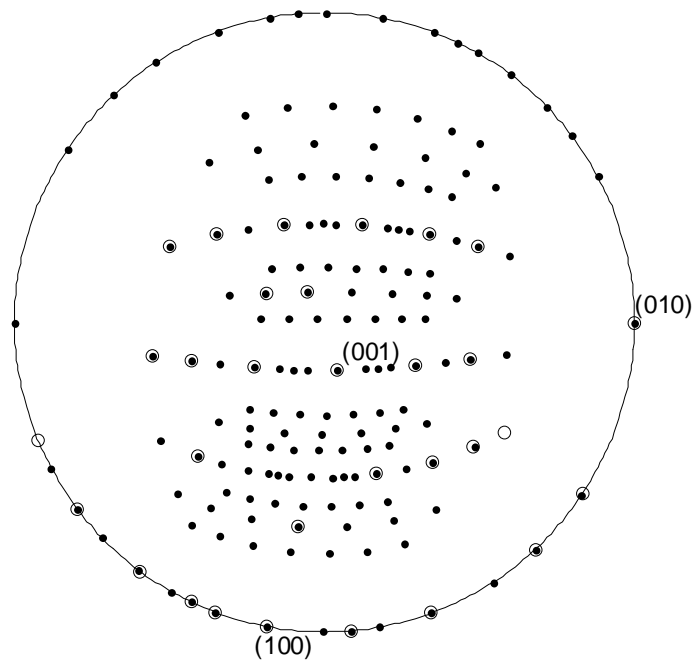


Fig. 7: Proiezione stereografica delle 31 facce riscontrate nella calcantite (cerchietti) e delle 145 teoricamente possibili (puntini), con indici fino a 3. Non sono state conteggiate le facce centro-simmetriche; di esse è stata effettuata la proiezione soltanto se situate nel piano di proiezione, che è il piano $a^* b^*$. Due delle 31 facce hanno indici superiori a 3 e sono (1-40), (141).

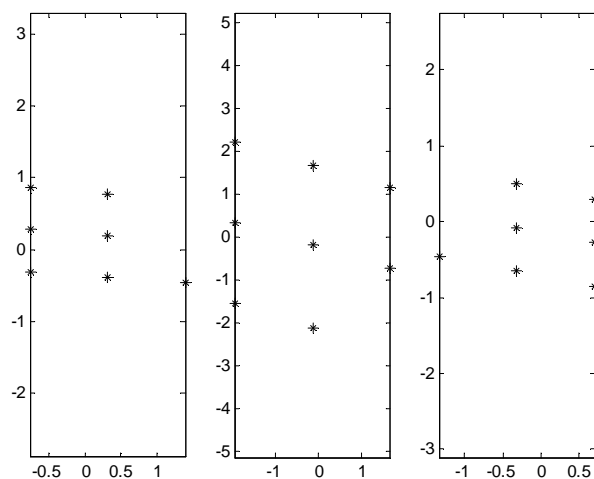


Fig. 8: Proiezioni gnomoniche della calcantite sui piani del reticolo reciproco perpendicolari, da sinistra a destra, rispettivamente ad **a**, **b**, **c**. Sono evidenti le maglie del reticolo reciproco.

La scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli non solo ha permesso il passaggio da valori relativi a valori assoluti delle costanti cristallografiche, ma ha anche aumentato enormemente il numero dei dati sperimentali. Infatti nello spazio reciproco si possono misurare, mediante diffrattometri a tre o più cerchi, le intensità delle riflessioni di decine di migliaia di piani reticolari. Tale numero, che è funzione inversa del cubo della lunghezza d'onda della radiazione usata, ha permesso, se viene superato il problema della fase, di risolvere la struttura di sostanze sempre più complesse.

Un'ultima osservazione. Nelle varie formulazioni della legge di Häüy, che nel tempo sono state proposte, a nostro parere è un errore parlare di numeri razionali: si tenga infatti presente che una legge sperimentale non permetterà mai di distinguere i numeri razionali da quelli irrazionali. Non sarebbe meglio affermare che questa legge è una legge di quantizzazione?

La legge di Häüy, nella stesura di «razionalità degli indici», ad esempio, non dimostra affatto l'incompatibilità della pentagira con la struttura cristallina, ma indica soltanto la bassissima probabilità che questa operazione di simmetria sia presente.

Infatti il solido platonico corrispondente al pentagono-dodecaedro regolare ha simmetria $m\bar{3}5$, con dodici facce uguali, che sono pentagoni regolari; l'angolo tra due facce adiacenti è sempre uguale a 63.4322° . La forma cristallina più simile ad essa (fig. 9) è il pentagono-dodecaedro cristallografico, appartenente al sistema cubico, gruppo puntuale $m\bar{3}$ e simbolo $\{2\ 1\ 0\}$; gli

angoli tra le facce adiacenti presentano soltanto due valori possibili, indicati nella prima riga della Tabella 1 sotto δ_1, δ_2 . Le facce sono dei pentagoni non regolari: infatti gli angoli tra gli spigoli giacenti su una faccia non sono uguali a 108° , ma hanno i valori riportati nella prima riga della Tabella in corrispondenza di $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$.

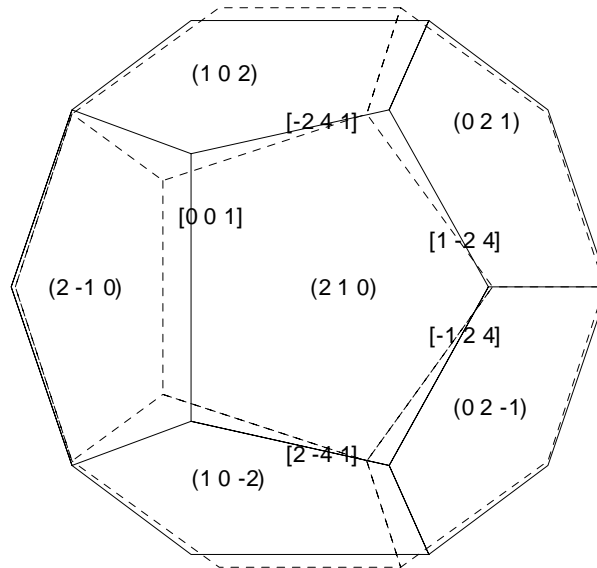


Fig. 9: Confronto tra il diacisdododecaedro di simbolo $\{210\}$ e il pentagonododecaedro regolare (tratteggiato).

h	k	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	δ_1	δ_2
2	1	102.6044	106.6015	121.5881	53.1301	66.4218
3	2	110.2944	108.4085	102.5942	67.3801	62.5136
5	3	107.1553	107.8297	110.0379	61.9257	63.8210
8	5	108.3274	108.0639	107.2174	64.0108	63.2924
13	8	107.8756	107.9752	108.2983	63.2150	63.4901
21	13	108.0476	108.0094	107.8860	63.5190	63.4140
34	21	107.9818	107.9964	108.0435	63.4029	63.4430
55	34	108.0069	108.0014	107.9834	63.4472	63.4319
89	55	107.9973	107.9995	108.0064	63.4303	63.4361

Tabella 1. Valori degli angoli piani ($\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$) delle facce pentagonali e degli angoli tra le facce adiacenti (δ_1, δ_2) del diacisdododecaedro $\{h\ k\ 0\}$ in funzione del valore degli indici h,k.

Mediante i prodotti vettoriali effettuati tra i simboli delle facce si ottengono i simboli degli spigoli. Noti questi, si possono calcolare gli angoli piani delle facce pentagonali. Si ha:

$\varepsilon_1 = [0\ 0\ 1]^{[-2\ 4\ 1]}$, $\varepsilon_2 = [-2\ 4\ 1]^{[1\ -2\ 4]}$, $\varepsilon_3 = [1\ -2\ 4]^{[-1\ 2\ 4]}$,
 $\varepsilon_4 = [-1\ 2\ 4]^{[2\ -4\ 1]}$, $\varepsilon_5 = [2\ -4\ 1]^{[0\ 0\ 1]}$. I valori di ε_4 , ε_5 non sono riportati perché rispettivamente uguali a ε_2 e a ε_1 per simmetria.

Se però nel simbolo $\{2\ 1\ 0\}$ si sostituiscono agli indici 2,1 quelli corrispondenti alla successione di Fibonacci, riportati nella prima e seconda colonna della Tabella 1, tutti i valori angolari si avvicinano sempre più a quelli del solido platonico, fino a diventare, nei limiti degli errori sperimentali, uguali ad essi quando h , k assumono i valori 34, 21. Questi numeri sono ovviamente razionali, ma non piccoli, per cui si può soltanto dire che la probabilità di trovare la pentagira sarà, per la legge di Bravais, estremamente bassa!