

Dos raios X às imagens dos átomos nos cristais: constructo coletivo do conceito de ligações químicas

From X-rays to the images of atoms in crystals: collective construction of the concept of chemical bonds

Leonardo Lessa Pacheco | Universidade Federal de Juiz de Fora

leoprofessordequimica@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8464-7714>

Ivoni Freitas-Reis | Universidade Federal de Juiz de Fora

ivonireis@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-3469-2952>

RESUMO Quando descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), os raios X causaram fascínio e grandes debates entre as pessoas no final do século XIX e início do XX. O estudo das propriedades desse novo tipo de radiação levou ao entendimento da estrutura da matéria. Neste trabalho, será destacada a importância da compreensão da natureza desse tipo de radiação para sua aplicação na identificação da estrutura cristalina, que convergiu para a interpretação das ligações químicas. Embora as justificativas para as ligações não sejam abordadas, será possível ao leitor identificar a construção coletiva que levará ao esclarecimento do modo como os átomos se ligam.

Palavras-chave: história da ciência – abordagem contextualizada – ensino de ciências.

ABSTRACT When discovered by Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), X-rays caused fascination and great debate among people in the late 19th and early 20th centuries. Studying the properties of this new type of radiation led to an understanding of the structure of matter. In this work, we will try to highlight the importance of understanding this type of radiation and guide the reader toward a fundamental reflection: X-ray studies and their application in the identification of crystalline structures, which converged to the interpretation of chemical bonds. Although the justifications for the bonds are not addressed, it will be possible for the reader to identify the collective construction that will lead to the clarification of how atoms bond.

Keywords history of science – contextualized approach – science teaching.

Introdução

Foram muitas as circunstâncias importantes em decorrência da descoberta de Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), que permitiram vislumbrar as mais diversas possibilidades de aplicação e suscitaram “selvagens rumores, afirmações extravagantes e especulações fantasiosas” (Jauncey, 1945, p. 362).¹ O final do século XIX e início do século XX conquistavam o mundo para as possíveis extravagâncias que poderiam surgir com o desenvolvimento científico:

Vivia-se a *Belle Époque* na Europa, onde a ciência ocupava lugar de destaque: as novas invenções ou aquelas que se popularizaram (telefone, cinema, automóvel, avião, rádio etc.) revolucionavam o modo de ver, pensar e viver o cotidiano. Uma palavra sintetiza bem aquele novo e vigoroso estado de espírito: o progresso. Comentar sobre um novo fenômeno, para o qual não se tinha nenhum termo de comparação, suscitava a imaginação popular (Lima et al., p. 94, 2011).

A citação acima facilita a compreensão acerca da animação trazida pela descoberta dos raios, que têm a propriedade de atravessar a matéria. Dois anos após a descoberta de Röntgen, o raio X já era tão popular quanto a observação da estrutura óssea, tanto em pessoas quanto em animais, o que possibilitou sua ampla utilização (Lima et al., 2009).

Segundo Martins (1998), foram mais de mil artigos publicados sobre o tema no ano seguinte à descoberta de Röntgen. Surgiu a cristalografia do raio X que, por meio de Roscoe Gilkey Dickinson (1894-1945), aproximou Linus Carl Pauling (1901-1994) aos estudos de pós-graduação em cristalografia. Sua tese, defendida em 1925, *The determination with X-rays of the structure of crystals*, relacionava a identificação estrutural de alguns cristais (Pauling, 1945; Gonçalves-Maia, 2016).

Na opinião de Jauncey (1945), a descoberta dos raios X potencializou a investigação dos cientistas sobre as partículas subatômicas. Segundo o autor, muitos estudiosos acreditavam na “inexistência de qualquer coisa menor em massa do que o átomo ou o íon de hidrogênio” (p. 363).

Na verdade, pode-se verificar que os avanços na ciência, por meio dessa e de outras descobertas que marcaram a sociedade nesse contexto, foram de extrema importância para a manutenção e o incentivo da atividade de pesquisa em diversas regiões do mundo, a começar pela Europa e, em seguida, Estados Unidos e Japão (Coffey, 2008; Pacheco e Freitas-Reis, 2020).

O objetivo geral do presente trabalho consiste em apresentar uma linha contextual que permita o entendimento, por meio da história da ciência, da importância de compreender a complexidade das descobertas dos raios X e sua relação com os estudos da ligação química.

Estudos de Barkla, Henry Bragg, a natureza dos raios X e o debate sobre a natureza dos raios de Röntgen

As evidências empíricas relacionadas às propriedades de pulsos de éter dos raios X, ou seja, sua natureza ondulatória e suas aplicações, começaram a ser encontradas a partir dos experimentos de 1905 de Charles Glover Barkla (1877-1944). O marco se deu com a descoberta de Barkla

1 Nas citações em língua estrangeira, a tradução foi feita pelos autores.

(1905), ao demonstrar que os raios X são polarizáveis. Porém, a interpretação desse fenômeno “não permitia distinguir as hipóteses de ondas periódicas de alta frequência e de pulsos não periódicos curtos” (Martins e Rosa, 2014, p. 59). Isso deu margem para a interpretação material sobre o comportamento dos raios X e permitiu o surgimento da proposta da teoria de William Henry Bragg (1862-1942), que assumiu a hipótese de que esse tipo de radiação era formada por um “par neutro” (Bragg, 1907, p. 441) de partículas carregadas, ou seja, uma positiva e outra negativa.

As grandes questões relativas às propriedades de pulsos de éter dos raios X foram apresentadas por Martins e Rosa (2014):

Considerava-se [no início do século XX] que a radiação [raios X] era emitida durante uma brusca aceleração ou desaceleração de elétrons. Era difícil imaginar como poderiam ser emitidas ondas periódicas nessa situação. Imaginava-se pulsos curtos, mas espalhando-se para todos os lados a partir do centro de emissão da radiação. [...] A energia [produzida pelos raios X nos estudos de ionização dos gases] não parecia ir se espalhando uniformemente por superfícies cada vez mais amplas, pois apenas alguns átomos atingidos pela radiação se ionizavam e cada um deles recebia uma energia que não parecia diminuir com a distância da fonte (Martins e Rosa, 2014, p. 60).

Nesse sentido, essas questões fortaleceram o surgimento do debate entre Barkla, que considerou os raios X como resultados de pulsos de éter, e H. Bragg, que estabeleceu o comportamento material dos raios X. O grande interesse relacionado ao entendimento da natureza dos raios X, possibilitou a conjuntura que aproximou Laue e Lawrence Bragg dos experimentos com os raios X e a identificação de algumas de suas propriedades (Santin Filho, 1995).

Breve recorte biográfico sobre a vida de Barkla

Neste breve recorte, será dada atenção à jornada de Barkla com vista aos seus estudos relacionados à natureza dos raios X, culminando no recebimento do Nobel em 1917, ápice da sua carreira. Vale a pena destacar que, em 1905, ele demonstrou a polarização do feixe secundário dos raios X. A identificação dessa propriedade, segundo Santin Filho (1995), permitiu a comprovação de que essa radiação, “se comportava como luz” (p. 575).

Charles Barkla nasceu em Widnes, na Inglaterra, em 1877, e iniciou sua graduação em Liverpool, em 1895, justamente no ano em que foi anunciada a descoberta de Röntgen sobre os raios X (Allen, 1947). Nessa época, a Universidade de Liverpool tinha um dos poucos laboratórios com capacidade de produzir esse tipo de radiação.

Também em 1895, a partir de novas regras departamentais, os estudantes graduados que produzissem conhecimento inédito durante dois anos de estudos poderiam receber o grau de mestre em Cambridge. Barkla, em 1899, aos 22 anos, foi um dos contemplados com a bolsa de investigação, juntamente com Rutherford, desenvolvendo seus estudos ao lado de Thomson até 1902 (Allen, 1947; Stephenson, 1967).

O grau de mestre de Barkla foi obtido em decorrência de sua investigação sobre a radiação secundária, originada após a incidência dos raios X em um tubo contendo um gás aprisionado. Sua pesquisa gerou como resultado, em 1903, uma publicação pela Royal Society, elaborada

sob a tutela de Thomson, marcando o desenvolvimento inicial de seus artigos, alguns dos quais relacionavam-se aos raios X e seu comportamento na matéria (Allen, 1947; Stephenson, 1967).

No segundo ano, Barkla deixou o Trinity College sob a supervisão de Thomson no laboratório de Cavendish e ingressou no King's College para dedicar-se à música, motivado por seu excelente desempenho como baixo no coral da instituição. Porém, ainda em 1902, retornou a Liverpool para uma bolsa de estudo independente, com o professor Oliver Joseph Lodge (1851-1940), o que lhe permitiu receber o grau de doutor, em Liverpool, em 1904 (Allen, 1947).

Foi Lodge (1851-1940) quem produziu um grande trabalho sobre as propriedades dos elétrons (Pacheco e Freitas-Reis, 2020) e Barkla, enquanto estudante, chegou a substituir o professor em algumas palestras durante o período que este, por questões de saúde, teve que se ausentar (Allen, 1947). Junto com Lodge, Barkla passou a maior parte do tempo em pesquisas sobre o entendimento dos raios X (Stephenson, 1967).

Barkla seguiu a linha de influência de Thomson ao interpretar a formação dos raios X, considerando-os como "pulsos eletromagnéticos do éter" (Stephenson, 1967, p. 141). Em 1909, Barkla tornou-se professor no King's College, em Londres, e foi nomeado membro da Royal Society, em 1912. Em 1913, assumiu o cargo de professor de Filosofia Natural da Universidade de Edimburgo e recebeu o Nobel de Física em 1917, por suas contribuições para o entendimento dos raios X e suas interações com diferentes elementos (Stephenson, 1967).

Breve recorte biográfico sobre a vida de Barkla

Após a descoberta dos raios X e toda a euforia que a notícia causara, a comunidade científica passou a se dedicar à compreensão de sua natureza, ou seja, a verificar se as propriedades dos raios X os enquadravam como pulsos ou como partículas (Cestari, 2015).

Em 1905, Barkla publicou um estudo no qual verificou que, após a incidência de um feixe primário de raios X em uma amostra aprisionada de um gás, uma nova radiação, levemente diferente da inicial é formada. Segundo Barkla, a exposição de gases aos raios X gerava uma "radiação secundária [...] em decorrência do que pode ser chamado de dispersão do feixe primário dos raios X pelos corpúsculos ou elétrons, que constituem as moléculas da substância" (Barkla, 1905, p. 474). Essa radiação secundária "difere apenas muito ligeiramente da radiação que a produz" (p. 474) e assim, as ponderações realizadas a respeito do feixe secundário, poderiam ser consideradas para o feixe primário dos raios X.

Ainda sobre a radiação secundária, Barkla (1905) afirmou que sua energia era proporcional à matéria que o feixe primário atravessava e que "essa radiação é resultado do espalhamento dos raios X primários pelos corpúsculos ou elétrons que constituem as moléculas das substâncias" (p. 474). Barkla (1905) propôs que o feixe primário, ao atravessar a matéria, era capaz de excitar os elétrons, tornando-os acelerados a ponto de originar pulsos eletromagnéticos no éter, com direção perpendicular a sua aceleração:

Partindo da hipótese de que os raios de Röntgen consistem na sucessão de pulsos eletromagnéticos no éter, cada elétron do meio por onde passam esses pulsos tem seu movimento acelerado pelos intensos campos elétricos desses pulsos que, conseqüentemente, são a origem de uma onda secundária. Essa radiação é mais intensa na direção perpendicular àquela da aceleração do elétron e desaparece na direção dessa aceleração (Barkla, 1905, p. 474).

Barkla conduziu os experimentos e os interpretou de modo que, ao verificar o desvio do feixe secundário dos raios X, descobria a polarização dos raios X: “Nesta teoria, um feixe secundário cuja direção de propagação é perpendicular a do primário será plano polarizado, sendo a direção da intensidade elétrica paralela, à frente do pulso do feixe primário” (Barkla, 1905, p. 474) e essa propriedade só poderia ocorrer por terem sido interpretados como “pulsos eletromagnéticos no éter” (p. 474).

Conforme descrito, Barkla seguiu sua trajetória sob grande influência de Thomson. Dois anos antes da publicação deste artigo sobre a polarização dos raios X por Barkla, Thompson havia publicado um livro que tratava, entre diversas outras discussões, da ação de feixes finos de pulsos eletromagnéticos, sob os quais os elétrons tornavam-se mais acelerados e, como consequência, emitiam radiação secundária (Thomson, 1903). Daí o argumento para a origem do feixe secundário no experimento de incidência de raios X em gases e alguns tipos de sólidos.

Com essa teoria, buscou-se justificar seu surgimento pela emissão dos raios catódicos em tubos evacuados. Como os raios catódicos são partículas negativas (elétrons) movendo-se em alta velocidade, o cessar repentino do seu movimento com a sua colisão na parede do tubo de vidro, do lado oposto ao cátodo, resultava na emissão de uma onda eletromagnética, isto é, um distúrbio eletromagnético, um pulso de éter.

Esse pulso, repetidas vezes, representava os raios X, assumindo, portanto, um comportamento ondulatório para esse tipo de radiação (Robotti, 2013). Os pulsos eletromagnéticos aumentavam a aceleração dos elétrons produzindo uma radiação secundária na direção perpendicular ao movimento do elétron (Authier, 2012). Enquanto não existia emissão de radiação na direção paralela ao seu movimento, Barkla deveria esperar que o feixe secundário dos raios X teria de ser “plano-polarizado” (p. 37).

Breve recorte biográfico sobre William Henry Bragg

William Henry Bragg investigou a natureza de várias radiações e publicou um trabalho de revisão em 1907, no qual descreveu as especificidades de alguns tipos de radiação e a partir do qual realiza o debate com Barkla a respeito da natureza dos raios X. A partir desse trabalho, Bragg se opôs à teoria amplamente aceita pela comunidade da física, para a qual os raios X eram resultados de pulsos no éter (Dang e Bright, 2021).

William H. Bragg recebeu o Nobel de Física, em 1915, por suas pesquisas para a identificação das estruturas dos cristais pelo método de difração de raios X, junto com seu filho William Lawrence Bragg (1890-1971). Henry Bragg se tornou presidente da Royal Society em 1935 e sua caminhada, desde o início, foi de grande interesse pelos estudos. Iniciou seu processo escolar aos 7 anos, matriculando-se na escola do seu tio, e deu prosseguimento aos seus estudos na Oxford Junior Locals, destacando-se por ser o inglês mais novo a ser selecionado pelo programa (Andrade e Lonsdale, 1943).

Esse programa contemplava estudantes até o ensino superior. Henry quase conseguiu se adiantar na escola, não fosse por um pequeno deslize: “eu peguei a terceira série e me disseram que teria entrado em outra posterior, mas os regulamentos proibiam uma classe adiantada para qualquer um que não tivesse sido aprovado em História da Igreja. Nisso eu falhei, como também em Grego” (Andrade e Lonsdale, 1943, p. 277).

Aos 13 anos, transferiu-se para o King William's College. Destacou-se nos jogos escolares e se interessou pela matemática. Aos 17 anos, tentou uma bolsa para o Trinity College, em Cambridge, mas, apesar de seu brilhantismo, foi aconselhado a retornar à escola e, no ano seguinte, conseguiu ser aceito, diante do desempenho do ano anterior (Andrade e Lonsdale, 1943).

Estudou física prática no laboratório de Cavendish (Jenkin, 2004) e, em 1885, se candidatou ao cargo de professor de matemática e física em Adelaide, Austrália (na época, colônia inglesa), para o qual foi aprovado. Mudou-se para esse continente e acabou conhecendo sua esposa, Gwendolline Todd, com a qual teve três filhos: William Lawrence Bragg, que seguiu seus passos na ciência; Robert, morto na Primeira Guerra Mundial e Gwendolen Mary Bragg que, mesmo sem seguir a carreira de cientista, escreveu uma biografia afetuosa do pai, focalizando sua atenção nas relações afetivas familiares (Stuewer, 1978).

Em Adelaide, se aproximou da experimentação e, motivado pela descoberta de Röntgen, montou "o primeiro tubo de raios X a operar em Adelaide, possivelmente o primeiro da Austrália" (Andrade e Lonsdale, 1943, p. 280), o que corroborou para o seu interesse pelo entendimento de todo o tipo de raios, levando-o a se aproximar das emissões de partículas, como as partículas α , e sua importante propriedade de penetração na matéria.

Vale a pena destacar que, no início do século XX, as ideias que se encontravam em alta na física eram: os elétrons em Cavendish, os raios catódicos de Philipp Eduard Anton von Lenard (1862-1947) e a radioatividade: "a física estava passando por uma convulsão traumática" (Jenkin, 2004, p. 59). H. Bragg teve contato com Ernest Rutherford (1871-1937) e Frederic Soddy (1877-1956) e, com base na influência deles, garantiu seu sucesso no meio acadêmico (Jenkin, 2004).

Rutherford, antes de chegar na Inglaterra para ingressar em Cambridge como aluno de Thomson, parou em Adelaide e buscou conselhos sobre o funcionamento de um oscilador Hertz e mostrou a H. Bragg um detector magnético que estava levando consigo: "para Bragg foi o início de uma preciosa amizade para toda a vida" (Jenkin, 2004, p. 64). Segundo Andrade e Lonsdale (1943), Henry Bragg retornou à Europa em 1908 e participou de grandes empreitadas, conseguindo alcançar o mais alto cargo na Royal Society, onde encerrou sua carreira.

A proposta teórica de William Henry Bragg sobre o par neutro

O artigo de Bragg, que se contrapôs à interpretação de Barkla sobre a natureza dos raios X, foi publicado em 1907, com o título "On the properties and natures of various electric radiations". Nele, Bragg fez um apanhado geral de todo o conhecimento da comunidade científica sobre as radiações "capazes de ionizar um gás, revelar placas fotográficas e gerar fosforescência em certos materiais" (1907, p. 439), com o objetivo de analisar a possibilidade dos raios X serem de natureza corpuscular.

Para sua hipótese, Bragg (1907) objetivou aproximar os raios γ dos raios X ao considerar sua natureza corpuscular. Para isso, iniciou seu artigo fazendo uma pequena classificação dos diferentes tipos de radiação identificados pela comunidade científica até então:

1. Raios α^2 e canal³ como consistindo de partículas atômicas positivamente carregadas;
2. Os raios catódicos e β como consistindo de elétrons negativos;
3. Raios X e γ sobre os quais afirmou que deveriam ser "pulsos de éter";⁴
4. Radiação ultravioleta constituída de ondas curtas;
5. Raios δ , segundo Bragg,⁵ têm velocidade tão pequena, que mesmo sendo negativos como β e os raios catódicos, não são ionizantes.

Dessas classificações, pode-se destacar a separação atribuída ao caráter corpuscular das emissões α e β e do caráter ondulatório dos raios X. Ele evidenciou que os raios delta também podem ser emitidos quando uma lâmina metálica é atravessada por raios canal e conduziu experimentos sobre a capacidade de ionização de um gás aprisionado quando ele é atravessado por raios X e partículas β .

Inicialmente, Bragg estudou as emissões β e afirmou que a ionização por partículas beta depende da quantidade de gás aprisionado: "se a câmara é primeiramente exaurida de todo o ar e gradualmente ele for injetado, [...] o número de íons produzidos pelos raios β é proporcional à pressão" (Bragg, 1907, p. 431), ou seja, o número de íons gerados é diretamente relacionado à quantidade de gás atravessada pelas partículas β .

Entretanto, se supormos que as partículas β poderiam interagir com as moléculas do gás aprisionado dentro do vidro ou com os átomos do metal condutor (das placas carregadas internas) e produzir outras partículas beta, o número de moléculas ionizadas e íons metálicos poderia crescer exponencialmente a partir de uma única quantidade emitida.

-
- 2 A denominação das emissões α e β ocorreu pela primeira vez em 1899 por Ernest Rutherford (1871-1937), como consequência dos seus estudos com a radiação emitida pelo urânio, ao analisar as deflexões em direções opostas ocorridas por essas emissões ao atravessarem um forte campo elétrico e, também, ao analisar o poder de penetração dos dois tipos de lançamentos. Rutherford foi um físico neozelandês muito conhecido por sua proposta de um modelo atômico, feita em 1911, porém, antes disso, em seu doutorado em Cambridge, com Thomson, publicou um artigo, em 1896, afirmando que os raios X possuíam capacidade de ionização. Verificou que, ao atravessarem um tubo contendo um gás, esse gás possuía a capacidade de conduzir eletricidade (Pacheco e Freitas-Reis, 2020).
 - 3 Em 1879 Thomas Alva Edison (1847-1931), inventor norte-americano, construiu a primeira lâmpada com filamentos elétricos sob vácuo. Observou que seu experimento se tornava escuro com o uso e que, sob certas condições de voltagem e de vácuo, surgia um clarão azulado que fluía da direção oposta à corrente principal. Goldstein, em 1886, ao observar os fenômenos dos tubos de vácuo, verificou uma luminescência semelhante junto ao cátodo, e como também ocorria em direção contrária a emissão dos raios catódicos, propôs uma modificação no aparato, abrindo pequenos orifícios no cátodo, e assim pôde perceber a existência de canais luminosos atrás do eletrodo, chamando-os de raios canais. Ver: Bassalo (1993) e Wien (1999).
 - 4 Albert Einstein (1879-1955) num artigo publicado em 1909 e traduzido pela Sociedade Brasileira de Física em 2005, "Sobre as interpretações da natureza e das constituições da radiação", afirmou que os fenômenos relacionados ao meio hipotético chamado éter eram ondulatórios: "as ondas luminosas parecem ser essencialmente, um conjunto de estados de um meio hipotético, o éter, que é também onipresente, mesmo na ausência de radiação" (Einstein, 2005, p. 78). A parte final da citação apresentada é justificada devido ao deslocamento da luz no vácuo.
 - 5 Segundo esse artigo de Henry Bragg (1907) o cientista explica o que seria esse tipo de radiação: "Os elétrons de baixa velocidade originados dos raios α , são chamados de raios δ e o termo pode ser aplicado a todos os elétrons de baixa velocidade" (p. 440).

Porém, essas ionizações a partir das emissões chamadas de “secundárias”⁶ (Bragg, 1907, p. 430) não foram observadas. Bragg seguiu o artigo esclarecendo os dados quantificados por Rutherford para a relação entre as emissões de partículas beta originadas do rádio e o número de íons gerados em um determinado sistema:

Rutherford mostrou que a partícula α de Ra [átomo de rádio] produz cerca de 86.000 íons no ar; que uma partícula β é emitida do Ra para cada partícula α e que a ionização devido a partículas β é da ordem de 1(um) por cento desse valor. [...] Assim a partícula β de Ra produz alguns milhares de íons (Bragg, 1907, p. 432).

O número de íons gerados tem grande relevância, porque indica a elevada energia dessas partículas β . Bragg concluiu que, no processo de ionização dos gases dentro da câmara em estudo, “se todos os elétrons, assim liberados, tivessem uma alta velocidade, a energia liberada seria desproporcional à da partícula β original” (Bragg, 1907, p. 432).

Bragg (1907) afirmou que as velocidades dos elétrons não poderiam ser baixas, mas que as velocidades altas deveriam ficar restritas a poucos elétrons. Desse modo, o fenômeno observado, da absorção dessa radiação pela matéria, permitiu-lhe considerar os raios X como corpúsculos, admitindo a hipótese de que os raios X possuem propriedades de partículas e não de pulsos no éter: “A absorção das radiações pelo material me parece ser devida a duas causas principais: perda de energia, que causa uma perda gradual de velocidade; e espalhamento, o que significa uma diminuição no número de partículas no feixe primário” (p. 436).

Perceba que a intenção de Henry Bragg em iniciar seu trabalho comparando as propriedades dos vários tipos de radiações torna-se bem clara, porque ao verificar as diferentes velocidades de percurso dos raios e suas diferentes absorções pelos materiais, expôs a hipótese que lhe parecia cabível, a natureza corpuscular dos raios X.

Em outra perspectiva, talvez Henry desconhecesse a produção de Barkla e a de Thomson sobre os pulsos eletromagnéticos no éter, visto que, na época, Bragg morava ainda na Austrália, colônia distante da Inglaterra. A Inglaterra era o berço desse conhecimento produzido sobre os pulsos de éter e, talvez por isso, pela distância e falta de informação, ele tenha fundamentado sua observação no comportamento material dessa radiação, sem tomar como referência a compreensão da comunidade física sobre os raios X.

Essa consideração material para os raios X foi reforçada por um debate com o próprio Barkla (Wynne, 1976) e, mesmo após os experimentos de Laue que revelaram padrões de difração dos raios X em 1912, ele não aceitava a incoerência de sua compreensão da natureza material dos raios X. Vejamos uma citação que caracteriza bem a rigidez de pensamento de H. Bragg:

William Henry Bragg estava convencido de que os raios X eram, por sua natureza, parecidos com partículas e assim, com seu filho William Lawrence Bragg, começou a mostrar como os padrões de Laue poderiam ser explicados pela canalização de partículas através de ‘avenidas’ dentro dos cristais (Glazer e Jenkin, 2013, p. 1).

6 Nesse artigo, Bragg (1907) explica que, tendo como partida o feixe primário originado diretamente no cátodo, as emissões secundárias correspondem a uma pequena formação das partículas β após o feixe primário atravessar o gás de baixa pressão armazenado no tubo de vidro.

Essas “avenidas dentro dos cristais” foram de extrema importância para a correta interpretação do filho de Henry Bragg, sobre a posição dos átomos na rede cristalina, embora haja uma incoerente interpretação sobre a natureza material dos raios X. A partir de sua consideração material, Bragg (1907) explicou como seriam formados os raios X:

Quando os raios X foram investigados pela primeira vez, e os raios γ foram descobertos, foi sugerido que a radiação pode ser constituída de partículas materiais. Röntgen propôs, na terceira de suas memórias, uma teoria dessa natureza. Mas sempre sentiu que as dificuldades de contabilizar a grande penetração destas radiações eram insuperáveis. Parece agora que essa dificuldade foi bastante exagerada, e até que era imaginária. Portanto, para reconsiderar essa condição à luz dos conhecimentos mais recentes, isso não parece fora do lugar. Supondo que o par neutro tenha grande penetração, mas fracos poderes ionizantes, não é influenciado por campos magnéticos ou elétricos, e não mostra nenhuma refração, ele vem se mostrando até agora em conformidade às propriedades dos raios γ . Além disso, se em algum momento for aplicado um campo elétrico violento sobre o percurso do raio, ele se dividirá em parte positiva e outra negativa (Bragg, 1907, p. 441).

Pode-se confirmar as considerações de natureza corpuscular dos raios X análogas às ponderações realizadas para os raios γ , tal como sugerido pelo próprio autor: “Uma vez que as propriedades dos raios γ estão entre as propriedades de raios X, uma hipótese que se adequar a uma forma de radiação, também servirá, até agora, à outra” (Barkla, 1907, p. 442).

Vale destacar que a comparação das propriedades dos raios X com os raios γ surgiu em 1903, na tese de doutorado de Marie Skłodowska Curie (1867-1934) (Assmus, 1995; Curie, 1903). A cientista verificou que as partículas β se comportavam como os raios catódicos, as partículas α como os raios canais e a radiação γ como os raios X: “os raios γ , [...] parecem análogos aos raios de Röntgen” (Curie, 1903, p. 80). Uma das situações de grande importância é que, com a publicação de H. Bragg, iniciou-se o debate a respeito da natureza dos raios X.

Debate entre Barkla e Henry Bragg sobre a natureza dos raios X

No primeiro embate, publicado na seção de correspondências da revista *Nature*, Barkla (1907) afirmou que a teoria de Bragg não era capaz de sustentar o fenômeno observado, sobre a polarização dos raios X (Barkla 1907). Segundo Barkla, se a radiação for de origem corpuscular e o par neutro colidir com um átomo no seu percurso e se espalhar, ele poderia mudar a trajetória do seu plano de deslocamento em qualquer direção e isso não foi observado por H. Bragg. Ele considerou que a direção do feixe secundário formado depende da trajetória e direção do feixe primário.

Barkla (1907) fechou a discussão apresentando um cálculo de probabilidade das partículas desviadas após a incidência de um feixe primário sobre a matéria e afirmou que, com a utilização de um eletroscópio – instrumento utilizado para verificar a mudança de direção nos feixes de raios X –, focalizando mais precisamente nos feixes secundários dos raios X, se o par neutro ocorresse verdadeiramente, a intensidade desses raios seria uniforme em todas as direções do espalhamento e isso não foi notado, nem segundo sua operação matemática e nem experimentalmente.

Após o feixe primário colidir com uma massa de carbono, se o par neutro de Bragg ocorresse verdadeiramente, a intensidade desses raios seria uniforme em todas as direções do espalhamento e isso não foi notado, nem segundo sua interpretação teórica e nem pela experimental. Barkla aludia ao fato que a radiação que se espalha da interação com o material, e não exhibe intensidade homogênea em todas as direções em virtude de estar polarizada, o que sugeria fortemente a natureza de pulsos eletromagnéticos (Santin Filho, 1995).

Em resposta à carta, Henry Bragg afirmou que a condição de polarização dos raios X de Barkla poderia ser explicada considerando que os raios γ e X fossem constituídos de pares neutros de partículas carregadas, à medida que o movimento rotatório das partículas do par neutro ao redor do eixo de propagação permitiria que fossem desviados de seu caminho por um "átomo girando no mesmo plano que ele [feixe constituído pelo par neutro]" (Bragg, 1908a, p. 270).

Bragg afirmou que não havia fundamento no cálculo de distribuição do espalhamento uniforme do feixe secundário e nem na suposição para a realização de uma operação matemática probabilística, com a qual Barkla, por meio do eletroscópio, buscou identificar a probabilidade do espalhamento do par neutro. Segundo Bragg (1908a) "não há justificativa para essa suposição. Consequentemente, o experimento não tem valor como um teste crítico" (p. 270). Ele propôs ainda que o desvio do feixe secundário remeteria a outro estudo e não ao das propriedades que apontam para a natureza dos raios X.

Bragg assumiu a posição de que Barkla estava errado e que a interpretação dos pulsos de éter não possuía significado frente à teoria do par neutro. Bragg também desconsiderou a polarização do feixe secundário e afirmou que a tendência de algumas direções para o feixe secundário poderia ser justificada pela formação dos raios catódicos, que são formados com momento inicial na direção do feixe primário: "quando uma matéria é atravessada por raios γ e origina os raios catódicos, estes possuem momento inicial na mesma direção da trajetória inicial da radiação" (Bragg, 1908a, p. 270).

Bragg (1908a) afirmou que os raios X deveriam atravessar um anteparo e caso não tivessem sido absorvidos pelos átomos dessa barreira, eles deveriam ter a mesma probabilidade de seguir a trajetória inicial ou serem refletidos. Porém, a probabilidade de isso acontecer com a radiação de natureza corpuscular poderia ser diferente daquela derivada dos pulsos. Como Barkla não encontrou essa proporção, Bragg (1908a) desconsiderou os experimentos e afirmou: "isso é fatal para a teoria do pulso de éter dos raios γ " (p. 270).

Na verdade, Bragg (1908a) criticou o experimento de Barkla (1907) diante da margem de distribuição probabilística do comportamento do par neutro e não propôs nenhum outro que amparasse seu posicionamento contraditório às medidas de Barkla, além de pouco se referir aos raios X e de manter o discurso em torno dos raios γ .

Bragg apontou ainda que, de acordo com os experimentos, alguma parte do par neutro poderia se separar. Em seus experimentos, apenas a parte de natureza negativa prosseguiu, enquanto a positiva foi absorvida. Para Bragg, esse fenômeno era possível em razão do movimento do par neutro, que incidente ao transladar, girava num plano e, ao colidir com um átomo leve, a partícula poderia ser absorvida e, quando ejetada, continuaria o movimento rotacional.

A presença, portanto, dessas cargas opostas nos raios X é que, segundo Bragg (1908a), permitiria a polarização dos feixes observados. A resposta de Barkla (1908a) não demorou muito, veio em 6 de fevereiro de 1908, e manteve o aporte teórico sobre a interpretação dos raios X

como pulsos do éter. Ele escreveu em relação à crítica de Bragg (1908a) sobre a probabilidade do feixe secundário ser ejetado em apenas uma e não em todas as direções:

Minha suposição ao calcular a distribuição de intensidade da radiação secundária foi que, depois de ser absorvida por um átomo, sua probabilidade de ser ejetado novamente é igual em todas as direções naquele plano. Isso não parece tão injustificável quanto a carta do Prof. Bragg julga que é (Barkla, 1908a, p. 319).

Para arrematar a discussão, como não houve argumentação de Bragg para o cálculo da distribuição do feixe secundário que justificasse o espalhamento da radiação por meio de um modelo material dos raios, ele poderia sugerir qualquer parâmetro: “mas para tornar o cálculo possível no lugar de tal distribuição definida, podemos assumir qualquer um [referencial] de uma infinidade de pontos, já que o prof. Bragg não sugere nenhum” (Barkla, 1908a, p. 319).

Barkla (1908a), comentou sobre seus experimentos, que verificaram a intensidade da radiação secundária, perpendicular à direção do feixe primário, após atravessar uma substância de baixo peso atômico. Destacou que houve apenas uma redução de 5% dessa intensidade e desafiou Bragg a justificar a variação de acordo com a teoria do par neutro ou assumir a teoria dos pulsos de éter: “Se o Prof. Bragg pode sugerir uma distribuição de pares ejetados que produza uma concordância tão próxima entre as intensidades calculadas como as que foram determinadas experimentalmente, está na hora de considerar a teoria [dos pulsos de éter] mais detalhadamente” (Barkla, 1908a, p. 320).

Além de desafiar Bragg, Barkla o aconselha a aprofundar na teoria de pulsos eletromagnéticos do éter. Um ponto importante é que Barkla posicionou-se em relação à consideração dos pulsos de éter para raios X e se absteve de uma comparação para os raios γ : “meu argumento não se preocupa com os raios γ , mas com o tipo de radiação com o qual estou mais familiarizado experimentalmente – os raios X, de poder de penetração comum” (Barkla, 1908a, p. 320).

A resposta de Bragg veio em 16 de abril de 1908, e mostrou uma capacidade interessante de não apresentar justificativas que apoiavam a sua teoria do par neutro, mas uma tendência de, por meio de uma controvérsia, eliminar o discurso do colega. Logo no início, ele provocou: “se estou interpretando corretamente a carta de Barkla de 6 de fevereiro, devo agradecer-lhe por admitir que seus experimentos não são tão contrários à teoria dos pares neutros como ele inicialmente supôs” (Bragg, 1908b, p. 560).

Bragg (1908b) retomou a discussão sobre a distribuição probabilística do espalhamento do feixe secundário dos raios X e sobre como a teoria dos pulsos sustentada por Barkla, era “incapaz” (p. 560) de justificar o resultado obtido por ele. Bragg o questionou sobre seu comprometimento em assumir o comportamento dos raios X como resultado de pulsos eletromagnéticos: “Não é um elogio à teoria do pulso do éter descrever tais evidências incompletas” (p. 560).

Veja que a postura do pesquisador mais uma vez não é a de apresentar uma justificativa viável para defender a propriedade material da radiação, mas sim, ao menos aparentemente, desfazer da conduta experimentalista do colega. Ele apelou para uma forma de induzir Barkla a se contradizer em uma futura resposta.

É possível defender o ponto de vista sobre a tendência de Bragg: “Ele [Barkla] me convida a sugerir uma teoria de dispersão que terá tanto sucesso quanto a dele. Na teoria dos pares

neutros, as leis de espalhamento devem depender diretamente da constituição do átomo [responsável pelo feixe secundário], sobre o qual raramente é possível fazer mais do que especular” (Bragg, 1908b, p. 560).

Não há uma direção de Bragg em explicar o que Barkla havia experimentado e observado para amparar a teoria do par neutro, mas sim, uma fala a respeito do que era consenso para a comunidade científica sobre a composição microscópica da matéria, sem apresentar nenhuma justificativa científica para sua conduta.

O posicionamento de Bragg foi fiel à comparação, justificando a necessidade de se olhar para os raios γ para poder encontrar as propriedades dos raios X. Apresentou cinco justificativas para admitir a pesquisa do primeiro tipo de radiação e dentre elas destaca-se a quinta, pela sua maior explanação e amplitude:

Se eu admitir a existência de pulsos de éter, não será enfraquecida minha alegação de que [a hipótese] material é a mais importante. Sabemos que existem pulsos no éter, não quer dizer que façam tudo. Ao contrário, a evidência para a teoria de pulsos de éter é extremamente fraca na seguinte direção: existe o perigo de o *post hoc* ter sido confundido com o *propter hoc*.⁷ Quando vejo um menino sacudir o braço e ouço logo em seguida um barulho no meu telhado, sei muito bem que o movimento do braço do menino acionou o pulso do ar, mas não concluo que uma das minhas chaminés estava em uma perigosa condição de explodir e que o pulso de ar acionou a violenta descarga entre os tijolos (Bragg, 1908b, p. 560).

Bragg começou por aceitar o pensamento de Barkla como uma possibilidade para interpretar a natureza dos raios X, mesmo que ligando a teoria dos pulsos a sua ideia inicial sobre a propriedade material. Para isso, utilizou um exemplo imaginário, na tentativa de conduzir Barkla a assimilar que os raios X têm dois componentes, material e não material. Nessa perspectiva, se os raios X eram frutos de pulsos de éter, o mais importante seria seu componente material, ou seja, o par neutro. Mais uma vez, não houve uma direção de Bragg em explicar a teoria do par neutro, amparada por dados observados experimentalmente, que fomentaram sua opinião.

A resposta de Barkla veio em 7 de maio de 1908. na qual justificou sua teoria com base nos resultados experimentais produzidos.

Prof. Bragg, em uma carta recente, afirmou que eu admiti que os experimentos que realizei verificaram que a intensidade de feixes secundários de raios X não são tão contrários à teoria dos pares como inicialmente supus. Permitam-me corrigir isso dizendo que todas as evidências que obtive comprovaram a teoria do pulso de éter de uma forma mais impressionante do que jamais imaginei e não consigo pensar em um único resultado experimental obtido em pesquisas com a radiação secundária dos raios X que dê apoio à sua teoria (Barkla, 1908b, p. 7).

Observa-se que não há uma concordância de Barkla a respeito das publicações de Bragg sobre a natureza material dos raios X; na verdade, parece que ele está aflito com a falta de aceitação de Bragg sobre a teoria dos pulsos de éter para os raios X. Para esclarecer essa questão,

7 *Post hoc ergo propter hoc* é uma expressão latina que significa “depois disso, logo por causa disso”. Disponível em: <https://filosofianaescola.com/falacias/post-hoc/> Acesso em: 1 mar. 2023.

Barkla enumerou nove evidências experimentais que embasam sua interpretação como resultado dos pulsos do éter. Barkla (1908b), na intenção de aproximar Bragg de sua teoria e afastá-lo da teoria que evidencia o comportamento material, propôs: “só posso pensar que o estudo dessas evidências o levaria, pelo menos, a limitar a aplicação da sua hipótese” (p. 7).

Barkla sugere que limite a importância da teoria do par neutro frente aos indícios experimentais que comprovam a semelhança dos raios X à luz. Ele terminou com uma provocação, que certamente tem o sentido de incrementar o debate, afirmando que sua hipótese sobre o par neutro “é considerada inadequada, não apenas como uma teoria completa, mas também como um complemento” (Barkla, 1908b, p. 7). Relatou ainda as observações que fundamentaram considerar a hipótese da teoria dos pulsos de éter sobre a natureza dos raios X.

Seu argumento manteve-se apoiado nos experimentos, amparado por esses dados e impulsionado pela sua descoberta sobre a polarização dos raios X e não aceitou a teoria do par neutro de H. Bragg. Em 23 de julho de 1908 veio a resposta de Bragg que, primeiramente, concentrou esforços nos seus trabalhos com os raios γ para reforçar uma possibilidade de compreensão dos raios X à luz dos raios γ . Nota-se uma mudança de atitude de Bragg, visto que não há um discurso soberano sobre determinado ponto de vista desqualificando a produção do colega e querendo contradizê-lo.

Bragg (1908c) assumiu que a teoria de pulsos de éter pode explicar o comportamento dos raios X, porém afirmou que não é simples de ser entendida, chegando a citar seu tutor, que foi responsável por seu primeiro emprego em Adelaide: “Tenho um respeito muito profundo pelo Prof. Thomson e, segundo seu trabalho, não é possível construir uma teoria nessas linhas, mas acho que posso afirmar justamente que a teoria do par neutro explica todas as propriedades conhecidas dos raios γ de maneira muito mais simples e completa (p. 271).

Bragg (1908c) não focou nos raios X, mas utilizou os raios γ na tentativa de compreender os raios X. A grande questão aqui é entender o motivo de seguir com o ponto de vista material, diante de todas as evidências contrárias. Martins e Rosa (2014) apresentam o seguinte:

O comportamento material dos raios X seguido por Bragg para justificar a formação dos raios X era mais plausível que a teoria dos pulsos de éter, à medida que cada elétron do tubo de raios catódicos, ao colidir com o anticátodo, emitiria uma única partícula de raio X, com aproximadamente a mesma energia do elétron inicial. Essa energia seria transportada para longe, pelo raio X e absorvida depois, por colisão, por um único elétron. Esse segundo elétron poderia, portanto, adquirir uma energia praticamente igual à do primeiro elétron [...] que havia gerado o raio X. Sob o ponto de vista ondulatório, era quase impossível entender isso (Martins e Rosa, 2014, p. 62).

Compreende-se, assim, a emissão de partículas negativas ao se adotar a teoria do par neutro como referência para o entendimento dos raios X, após seu espalhamento por um átomo leve. Bragg (1908c) apresentou uma justificativa para a sua não aceitação do comportamento ondulatório desses raios X.

A disputa acalorada foi iniciada pela falta de conhecimento específico que Bragg possuía da teoria de pulsos de éter: “Muitas vezes, novos trabalhos demoram algum tempo para chegar até nós aqui [na colônia Inglesa da Austrália] e acabei de receber uma cópia deste admirável livro, mas espero entendê-lo bem o suficiente para me capacitar corretamente” (Bragg, 1908c, p. 271).

A citação aponta para a explicação da falta de maleabilidade de Bragg em dialogar com Barkla sobre as propriedades dos raios X, visto que não possuía o conhecimento necessário da teoria dos pulsos de éter de Thomson (1903). Porém, os esforços de Barkla não amoleceram o discurso de Bragg; nem quando este estudou o padrão de difração dos raios X por cristais assumiu sua incoerência argumentativa: “O problema [...] não é decidir entre as duas teorias, mas encontrar uma teoria que englobe as características de ambas” (Bragg, 1912, p. 361). H. Bragg não estava disposto a abandonar a propriedade material dos raios X.

As outras cartas trocadas entre eles reforçam ainda mais esses desentendimentos, porque Bragg (1908d) continuou desqualificando a pesquisa de Barkla e afirmando que sua perspectiva corpuscular era a mais adequada. Em contrapartida, Barkla (1908c) recorreu ao aporte teórico apresentado por Bragg e questionou sua ética, à medida que esclareceu que um dos referenciais utilizava a própria pesquisa de Bragg para justificar os fenômenos observados nos experimentos.

Bragg (1908e) encerrou a discussão sem tocar nos assuntos referentes diretamente aos raios X e orientou Barkla a corrigir alguns dados antigos obtidos por meio da teoria dos pulsos de éter. O debate ocorreu pela falta de conhecimento de Bragg da teoria de pulsos eletromagnéticos do éter. Henry Bragg refutou o trabalho de Barkla e iniciou um debate em torno de uma teoria proposta, sem o devido conhecimento.

Bragg retornou para a Inglaterra e recebeu o convite no ano que encerrou a discussão, em 1908, de se tornar professor e pesquisador de física na Inglaterra. Em 1907, tornou-se membro da Royal Society, ainda morando em Adelaide (Andrade e Lonsdale, 1943).

Esse debate não foi favorável a Henry Bragg e ele não sentia muita confiança em sua pesquisa e em suas produções, o que lhe causava “muita angústia” (Bragg e Caroe, 1962, p. 176) ao aceitar a cadeira de membro da sociedade e retornar para a Inglaterra. Barkla continuou sua pesquisa sobre a natureza dos raios X e no mesmo ano observou duas variedades dos raios X: uma que era independente do material e que ao emergir poderia ser polarizada e outra que dependia do material irradiado, a fluorescência (Eckert, 2012).

Estudos de Laue e Lawrence Bragg sobre as fotografias dos átomos em um cristal

Com base na análise do artigo de Henry Bragg, sua consideração ao admitir os raios X como sendo de natureza corpuscular veio da observação da ionização do gás após ser atravessado pelos raios X. O fenômeno não ocorria em todo o gás; apenas em alguns átomos, após serem atravessados, emitiam partículas β . Isso se dava diante da natureza corpuscular dos raios X (Bragg e Caroe, 1962).

Entretanto, a descoberta da difração dos raios X por Max von Laue (1879-1960) encerrou essa questão corpuscular e levou-o a considerá-los semelhantes à luz. Em 1909, a Universidade de Munique recebeu Laue, sob orientação de Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951). Pela descoberta da difração de raios, Laue foi agraciado com o prêmio Nobel em 1914.

Ele, por influência de um professor de ciências em Estrasburgo, se posicionou contra seu pai e madrasta, que desejavam no caminho de seu filho uma carreira no exército do antigo reino da Prússia. Laue seguiu seu interesse na matemática e física e iniciou seus estudos em

física em 1898, em Estrasburgo (Rosbaud, 1960). Depois de formado foi contratado para o cargo de professor em Göttingen, na Alemanha onde, nos seus primeiros semestres, deu aula de mineralogia e, após receber seu título de doutor, continuou a estudar química e mineralogia em Göttingen, como um campo de interesse secundário (Forman, 1969).

Ocupou a cadeira de Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), em Berlim, entre 1902 e 1904, período em que se especializou em física teórica. Foram “nestes anos que os fundamentos foram colocados para a descoberta, a qual, dez anos depois, trouxe a Laue fama mundial e o prêmio Nobel de Física” (Rosbaud, 1960, p. 739). Nesse tempo, também foi orientado por Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), recebendo o título de doutor. Em 1909 mudou-se para Munique, para trabalhar no Instituto de Física, com Sommerfeld (Ewald, 1960).

Segundo Fiolhais (2014), três anos depois de chegar ao departamento de Sommerfeld, Laue encontrou-se com Paul Peter Ewald (1888-1985), que estudava uma questão relacionada à óptica cristalina. Laue, como físico teórico, interessou-se pela pesquisa de Ewald. O estudante, para desenvolver sua pesquisa, considerou que os átomos nos cristais estavam organizados em uma estrutura regular, em rede.

Nas palavras de Eckert (2012): “não há nenhum registro de arquivos direto, cartas, diário ou manuscrito, a partir do qual a motivação de Laue se torna clara” (p. 32), mas é certo que Ewald relatou que, em conversa com Laue, este fez a seguinte pergunta: “o que acontece se você assumisse que ondas mais curtas [de comprimento de onda menor que a luz visível] atravessassem o cristal?” (Martiradonna, 2014, p. 7).

Tal pergunta tornava-se importante, uma vez que, na época ainda não se conhecia a natureza dos raios X e o próprio Röntgen já havia experimentado a dispersão dos raios pelos cristais e não obteve sucesso na compreensão de sua natureza (Eckert, 2012). Talvez este seja um dos fatores que influenciaram na aceitação de Sommerfeld para a realização dos experimentos de interferência nos cristais. Os estudos de Ewald o levaram a descrever um modelo teórico para explicar a dupla refração da luz que passava por um cristal, chegando à conclusão que, no cristal, os átomos se encontravam em arranjo regular com uma distância muito pequena (Friedrich et al., 1913).⁸

A investigação de Laue partia do pressuposto que, como metais de massa elevada exibiam fluorescência na presença dos raios X, ou seja, os metais emitiam luz visível após incidência dos raios, talvez a radiação produzisse padrões de difração ao atravessar um cristal (Laue, 1920). “Minha intuição óptica me deu a resposta” (Laue, 1920, p. 351). Intuição correta por potencializar a descoberta do fenômeno, porém incorreta, na medida em que considerou a difração um padrão dos átomos e não dos raios X.

O Instituto de Física de Munique tinha “conhecimento profundo nesta área [física de cristais] de pesquisa” (Forman, 1969, p. 43), favorecendo Laue em sua inserção no ambiente de debate em torno da interferência da radiação na matéria. Sua mudança para Munique foi favorável ao desenvolvimento de suas ideias, ainda que tenha passado algum entristecimento, ao longo do tempo gasto para convencer o professor Sommerfeld acerca do experimento de interferência dos raios X em cristais (Eckert, 2012).

8 Este artigo, “Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen” (Fenômenos de interferência em raios-X), foi publicado nos *Annalen der Physik*, por W. Friedrich, P. Knipping, e M. Laue, em 1913.

Sommerfeld não admitiu a ideia inicial devido “à perturbadora influência da temperatura no movimento dos átomos” (Ewald, 1960, p. 138). Além da rejeição de Sommerfeld, Laue também recebeu a mesma objeção de Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien (1864-1928): “tanto Sommerfeld quanto Wilhelm Wien duvidaram que a emissão proveniente desses átomos fosse coerente e pensaram que a interferência seria destruída pelo movimento térmico do cristal” (Martiradonna, 2014, p. 1).

Além disso, segundo Eckert (2012) desde 1897 os cristais foram alvo de experimentos com os raios X e não havia comprovação de que esses raios poderiam sofrer difração ao atravessar a rede cristalina. O mesmo autor apontou que Sommerfeld tinha outra finalidade para os experimentos de Ewald, que era a previsão da largura do pulso de éter, e talvez não quisesse desviá-lo do foco deste trabalho.

Outra situação que sustentava a objeção de Sommerfeld era que Laue não considerava que o feixe primário poderia sofrer difração, mas que os raios X seriam responsáveis por excitar os átomos do cristal e esse feixe pudesse sofrer difração. A justificativa para isso era que o feixe secundário seria homogêneo devido ao arranjo ordenado espacial dos átomos no interior do cristal e por isso sofreria difração em relação ao feixe primário (Eckert, 2012).

Sommerfeld, em 1912, permitiu os experimentos para estudar o comportamento dos raios X, impulsionado pelas evidências anteriores sobre suas propriedades não corpusculares. Segundo Friedrich et al. (1913), eles utilizaram cristais de sulfato de cobre, que estavam disponíveis e, em virtude do equipamento que seu grupo de estudos desenvolveu, excitavam mais fortemente os átomos de cobre, o que os induziu a considerar no experimento inédito, “uma forte interação” (Ewald, 1960, p. 138) para utilização desse sal.

Sommerfeld preferiu utilizar um sal já disponível do que gastar recursos sem uma previsão correta para um possível resultado:

Como inicialmente se acreditava na radiação fluorescente, usar um cristal que continha metal de considerável peso atômico como constituinte, a fim de obter os raios secundários mais intensos e ao mesmo tempo homogêneos, nos pareceu ser o mais adequado para os experimentos. [...] No momento, nós não tínhamos um bom cristal contendo esses metais disponíveis, usamos um cristal de cobre razoavelmente sintetizado em experimentos preliminares (Friedrich et al., 1913, p. 981).

Essa citação aponta para a falta de confiança nos resultados finais do experimento devido ao que já foi esclarecido. Outro impedimento que talvez despertasse o descrédito no resultado positivo do experimento de Laue e seus colaboradores era a base teórica estabelecida no século XIX. Havia um conjunto enorme de teorias que enfatizavam as relações elásticas entre os átomos e as moléculas no século anterior ao experimento de Laue (Forman, 1969).

Desse modo, a resistência de Sommerfeld se torna devidamente realista, visto que, seguindo a conclusão de Laue, num cristal os átomos estavam arranjados em um padrão espacial com distanciamento regular, uniforme e organizado entre eles, de modo que esses arranjos se repetiriam periodicamente e tridimensionalmente. Como acreditar nesse arranjo espacial se o movimento contínuo dos átomos nos cristais havia sido devidamente embasado ao longo da história?

Num arranjo cristalino simples, deveríamos encontrar em torno de “15 constantes diferentes de elasticidade” (Forman, 1969, p. 45), depois que, na metade do século XIX, haviam sido obtidas “21 constantes elásticas independentes” (p. 45), logo, o debate entre esses grupos de cientistas sobre a aplicação das teorias elásticas em torno dos cristais impulsionava a incerteza de Sommerfeld, ao mesmo tempo que o desafio despertava em Laue a execução do experimento. Talvez ele fosse o único envolvido que acreditava na difração dos raios X, ainda que de um modo não categórico: “duvidamos que seja possível encontrar um único físico [...] que acreditasse que a verdade – ou mesmo a utilidade – da hipótese da rede espacial estava em disputa” (p. 45).

Acreditar numa rede espacial significaria a única forma de localizar os átomos na estrutura química. Localizá-los na estrutura cristalina significa refletir sobre o modo como eles se encontram unidos. Torna necessário este conhecimento para o entendimento coletivo da ligação química!

No discurso de recebimento do Nobel, Laue (1920) remeteu à importante ideia de Wien, que lhe permitiu sair de uma proposta rejeitada a uma proposta aceita por Sommerfeld. Wien aplicou a física quântica no entendimento termodinâmico de calor e na física ondulatória de Maxwell. Então, chegou a uma lei que evidenciou a relação do comprimento de onda máximo emitido por um corpo negro em uma dada temperatura, e, assim, a um valor de 10^{-10} a 10^{-9} cm para o comprimento de onda.

Na verdade, não se poderia falar nessa época em comprimento de onda dos raios X, visto que essa abordagem só foi possível após o entendimento das difrações. Wien considerou que os raios X eram pulsos no éter e não ondas periódicas, obtendo uma relação matemática “supondo uma transformação total de energia dos raios catódicos em energias de pulsos de raios X” (Martins e Rosa, 2014, p. 69). Em 1907, estimou em $7 \cdot 10^{-9}$ cm o comprimento desse pulso, um valor muito próximo a estimativa de Sommerfeld, anterior a toda essa construção até aqui analisada (Eckert, 2012; Martins e Rosa, 2014).

Laue considerou que o comprimento e a distância de onda dos raios X eram dessa ordem. Para garantir a penetração na matéria pelos raios de Röntgen, o comprimento deveria ser bem menor do que o da onda da radiação visível, já que a ordem de grandeza entre a distância dos núcleos deveria ser próxima à ordem de grandeza dos raios X (Ewald, 1960; Forman, 1969; Laue, 1920).

Entretanto, no processo, Laue falhou em algumas interpretações. Eckert (2012) destacou que, no desenvolvimento da proposta experimental, as chapas fotográficas nem sempre foram colocadas na trajetória do feixe primário, atrás do cristal, mas, por Laue acreditar inicialmente que a radiação que esperava visualizar pudesse ser resultado de uma reflexão dos átomos no interior do cristal, as chapas foram colocadas entre a fonte de raios e o cristal, paralelas ao eixo da fonte primária e por último, atrás do cristal. A imagem abaixo corresponde à primeira fotografia de sucesso do experimento de difração dos raios X, coordenado por Laue.

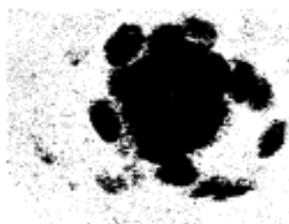


Figura 1: Primeira imagem gerada pelo grupo de pesquisa de von Laue em 1912
Fonte: Laue (1920, p. 353).

A fotografia tirada pelos colaboradores de Laue foi responsável por sérias consequências no entendimento da “interferência e difração dos raios X” (Laue, 1920, p. 348) e “mostrava pontos fortes e um tanto desfocados ao redor do feixe direto” (Ewald, 1960, p. 138). O passo seguinte foi, por intermédio de Sommerfeld, adquirir uma nova lâmina de cristal, novo cristal e um novo equipamento de raio X (Laue, 1920). Foi colocada a chapa fotográfica em outra posição, obtendo imagens bem mais regulares, que comprovaram a interferência na propagação dos raios X nos cristais.

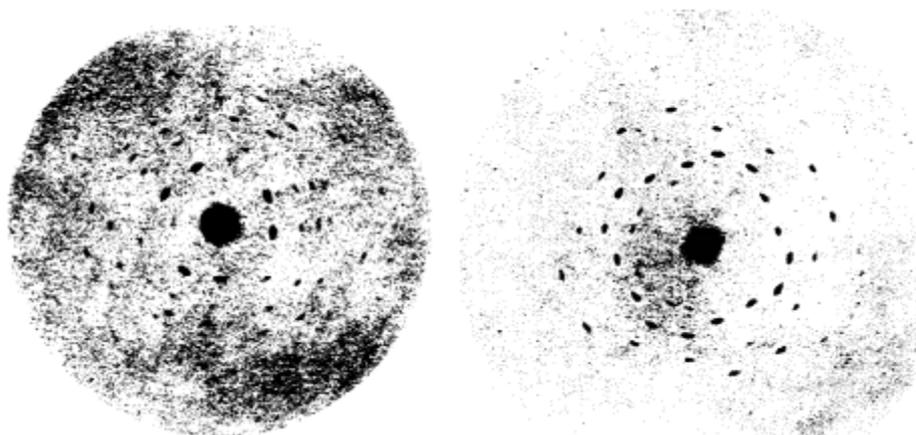


Figura 2: Imagens nítidas da difração dos raios X por um cristal de CuSO_4
Fonte: Laue (1920, p. 353).

A diferença entre as imagens estava apenas na posição do cristal frente ao feixe primário de raios X, o que foi de extrema importância para a correção da imagem desfocada nas duas reproduções dos experimentos. O experimento, portanto, sugere o fenômeno de interferência e demonstra a propriedade dos raios X serem derivados de pulsos de éter e não de propriedade material, conforme a proposta de Henry Bragg.

O novo cristal adquirido pelos experimentadores (Friedrich et al., 1913) foi de sulfeto de zinco – “Zincblende” (p. 983) que, somado ao novo equipamento, possuía uma qualidade melhor, com o objetivo de “incidir os raios primários perpendiculares à face do cristal” (p. 983). Desse modo, o resultado esclarecia a natureza dos pulsos de éter dos raios X e, com uma imagem melhor da rede cristalina, favoreceu a determinação da distância entre os núcleos atômicos em cristal e potencializou a formulação de uma proposta algébrica “insatisfatória” (Santin Filho, 1995, p. 579), para a determinação da largura do pulso.

Como consequência, Laue conseguiu verificar que os átomos no cristal estão inseridos simetricamente em “uma rede espacial” (Forman, 1969, p. 41). “O efeito foi interpretado como uma clara indicação de que os raios X utilizados exibiam propriedades ondulatórias periódicas, como a luz” (Martins e Rosa, 2014, p. 113), ainda que o debate do comportamento ondulatório permanecesse durante mais uma década até os experimentos de Louis Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987) (Lima et al., 2009).

Os padrões de interferência ampararam a interpretação dos raios X como ondas eletromagnéticas. [...] aqueles pontos bem definidos foram vistos como evidência conclusiva de que os átomos se organizam com uma configuração espacial de rede nos cristais. Como

Alfred Tutton⁹ – declarou em novembro de 1912, “A estrutura de rede espacial dos cristais [...] agora é tornada visível aos nossos olhos” (Martiradonna, 2014, p. 1).

Röntgen, assim que soube dos resultados experimentais do laboratório de Sommerfeld, veio verificar o trabalho e “recusou a atribuir as manchas à difração” (Ewald, 1960, p. 138). Talvez porque havia tentado essa identificação logo que descobriu os raios X, mas não obteve êxito. Sugere-se que a não verificação dessa propriedade por Röntgen foi, talvez, pela baixa potência do equipamento envolvido na época de sua descoberta.

A produção de Laue foi resultado de um “complexo labirinto de equívocos e incertezas” (Eckert, 2012, p. 85). O primeiro obstáculo seria a “rede espacial” (Friedrich et al., 1913, p. 972) e o aporte matemático utilizado pelos pesquisadores colaboradores de Laue para explicar as manchas obtidas nas imagens das difrações. Friedrich et al. (1913) escreveram: “podemos ver a onda que emana de um átomo, em grandes quantidades” (p. 972). Entretanto, as equações algébricas dos pesquisadores não apontavam corretamente para a parte geral dos pontos obtidos.

Por mais que as manchas coincidisse com a fotografia, Laue não justificou os demais pontos que poderiam ser encontrados pela sua formulação matemática (Forman, 1969). Em nenhum outro laboratório havia evidência de que os cientistas preconizavam um “padrão no cristal” (p. 43) de átomos simetricamente arranjados em rede espacial. Embora as contribuições de Laue tenham sido importantes para identificar a natureza dos raios X, até então desacreditada pela comunidade científica, ela não teve justificativa teórica que sustentasse a evidência experimental, mesmo trabalhando ao lado do físico teórico Sommerfeld.

A evidência experimental das imagens dos raios X dos cristais de sulfato de cobre e sulfeto de zinco era válida, porém, muitas das manchas que apareciam na previsão teórica não apareciam na fotografia, o que demonstrou que Laue não foi capaz de explicar o arranjo exato das manchas, levando-o a uma série de suposições incorretas sobre a interpretação das imagens geradas no processo de difração pelas estruturas dos cristais (Glazer e Jenkin, 2013).

Por meio de um novo tratamento matemático e equipamento, W. Henry Bragg e W. Lawrence Bragg foram laureados com o prêmio Nobel por suas contribuições ao entendimento das estruturas cristalinas obtido da difração dos raios X. Em 1912, Lawrence teve a ideia de uma interpretação mais simples sobre as manchas de Laue, afirmando que “são decorrentes da reflexão dos raios X por planos de átomos nos cristais” (Phillips, 1979, p. 75). O filho de Henry Bragg foi o mais jovem ganhador do Nobel, com 25 anos.

Desse modo, pode-se avaliar a contribuição de Lawrence Bragg, que interpretou as manchas de Laue. Em breve recorte biográfico: Lawrence Bragg era mais velho dos três filhos de Henry Bragg e de Gwendoline, natural da Austrália. Na época de seu nascimento, seu pai era professor em Adelaide. Lawrence estudou inicialmente no St. Peter’s College, em Natal. Aos 11 anos mostrou-se bastante interessado por ciências e aos 18 anos, em 1908, mudou-se para a Inglaterra, entrando no Trinity College, em Cambridge, para estudar matemática, transferindo-se para a física nos seus últimos anos de estudos, e trabalhando no laboratório de Cavendish sob a tutela de Thomson (Fechete, 2016).

A pesquisa de Lawrence Bragg sofreu breve interrupção com a eclosão da Primeira Guerra Mundial e, logo após, em 1919, ele foi o sucessor de Rutherford em Manchester, até 1937.

9 Alfred Edwin Howard Tutton (1864-1938), cristalógrafo inglês.

Após a morte de Rutherford, L. Bragg foi convidado a assumir o cargo de professor de física experimental no laboratório de Cavendish em Cambridge, onde ficou até 1953 (Fechete, 2016).

Em 1954, mudou-se para Londres, tornando-se diretor da Royal Institution e atuando como professor de química, dirigindo o Laboratório de Davy e Faraday ao longo desses anos. Foi eleito professor emérito e membro honorário de várias academias de ciências, tais como as da China, Holanda e Bélgica, além de receber vários prêmios por suas contribuições (Fechete, 2016). Sua dedicação com a identificação estrutural dos compostos químicos teve grande relevância para a ciência:

O trabalho de [Lawrence] Bragg teve enorme impacto na ciência moderna e suas aplicações, em medicina, física, química e ciências biológicas, incluindo a determinação das estruturas de proteínas e da estrutura genética do DNA. Suas técnicas são usadas rotineiramente em muitas indústrias, incluindo o desenvolvimento de novos medicamentos, produtos químicos e na indústria mineral (Fechete, 2016, p. 267).

Lawrence Bragg foi orientado por Thomson em seu doutorado e, por pedido de seu orientador, retomou o experimento de Friedrich et al. (1913). Conseguiu por meio de seus estudos obter uma lei ampla que contemplasse o entendimento da difração de raios X para a rede espacial de um cristal, reinterpretando a produção dos cientistas anteriores (Santin Filho, 1995). A descoberta de Lawrence potencializou novos avanços nas ciências, principalmente nas identificações das estruturas químicas:

Caminhando ao longo dos Backs em Cambridge, William Lawrence Bragg teve uma ideia que o levou imediatamente a um avanço dramático na física e, desde então, transformou a química, a mineralogia, a metalurgia e mais recentemente, a biologia. Ele percebeu que as observações de difração de raios X por um cristal, que haviam sido relatadas por von Laue e seus associados no início daquele ano, podem ser interpretadas de forma muito simples como surgindo da reflexão dos raios X por planos de átomos no cristal e, portanto, que as observações dos raios X fornecem evidências a partir das quais o arranjo dos átomos no cristal pode ser determinado [...]. Quando ele morreu, em 1º de julho de 1971, a cristalografia de raios X havia revelado o arranjo dos átomos em todos os tipos de matéria, dos mais simples sais até as macromoléculas da célula viva (Phillips, 1979, p. 75).

Verifica, desse modo, a importância do tratamento de L. Bragg para interpretar os resultados experimentais obtidos por Laue. Em uma carta à *Nature*, de 8 de dezembro de 1912, Lawrence Bragg retomou a produção de Laue e afirmou que os pontos verificados na fotografia são: “devidos à reflexão parcial do feixe incidente no conjunto de planos paralelos do cristal no qual os centros dos átomos podem ser encontrados, do modo mais simples, sobre os planos de clivagem reais do próprio cristal. Esta é mais uma forma de interpretar a difração” (Bragg, 1912, p. 410).

Ele considerou que o cristal era formado por planos atômicos “sobrepostos” (Santin Filho, 1995, p. 579) e, portanto, cada um iria refletir “uma fração da onda incidente” (p. 579). No artigo de 1913, esclareceu que os átomos no interior do cristal eram dispostos regularmente em cubos e as manchas eram “máximos de interferência das ondas espalhadas pelo arranjo ordenado das moléculas no cristal” (Bragg, 1913, p. 43).

O sentido da palavra moléculas não remete ao tipo de ligação entre os átomos, mas se dirige a estrutura do composto iônico, como forma molecular. Outro detalhe importante é a ponderação sobre a forma espacial cúbica do arranjo espacial dos átomos no interior do cristal. Para o sulfeto de zinco, os átomos poderiam estar “dispostos de tal forma que o elemento padrão seja um cubo com um átomo em cada canto e um no centro de cada face do cubo” (Bragg, 1913, p. 47).

Ouvi lá [numa pequena sociedade científica de química em Cambridge, à qual Lawrence pertencia] que se pode construir uma rede com simetria cúbica não apenas colocando pontos nos vértices de um cubo, mas também os colocando nos centros das faces. Tentei explicar os resultados da *Zinblend* de Laue assumindo uma estrutura centrada na face e imediatamente tudo se encaixou, funcionou como por encanto (Bragg, 1965, p. 296).

Assim pode-se compreender melhor a origem da ideia sobre o padrão espacial cúbico suposto por L. Bragg. Assumindo que os átomos de zinco e enxofre possuem a mesma tendência de refletir os raios X, o cientista mudou no aparelho a posição do cristal, para que o ângulo do feixe se tornasse exatamente o mesmo do de reflexão e isso lhe permitiu corrigir a álgebra de Laue e encontrar os pontos presentes nas imagens de raios X.

Nesse momento vale a pena resgatar o pensamento do próprio Lawrence Bragg a respeito da sua produção porque, por mais que sua justificativa para o fenômeno do espalhamento estivesse associada à difração, ele não acreditava no comportamento ondulatório dos raios X devido à forte influência da produção de seu pai, Henry Bragg, sobre a hipótese do par neutro.

Mas, quando voltei a Cambridge [após as férias de verão de 1912] e examinei o artigo de Laue, não pude deixar de me convencer de que ele estava certo ao atribuir o efeito à difração, embora sendo um grande defensor da hipótese dos pares, ainda esperava que essas ondas não fossem os raios X reais, mas alguma radiação acompanhante (Bragg, 1965, p. 296).

De acordo com Lawrence Bragg, a natureza ondulatória dos raios X era obsoleta. O grande detalhe de suas correções foi que: “A diferença vital entre os nossos tratamentos foi que eu expliquei as intensidades dos feixes de difração não assumindo comprimentos de onda específicos, mas revelando o arranjo atômico no cristal. Este foi o início da análise de raios X de cristais” (Bragg, 1965, p. 297).

Essa citação confirma a diferente abordagem de Laue e Lawrence Bragg, pois o primeiro considerou um modelo espacial, enquanto o segundo, um modelo plano. Bragg em nenhum momento desacreditou do trabalho de Laue e afirmou que sua percepção foi apenas diferente daquela assumida por ele, o que o levou “a algumas simplificações” (Bragg, 1913, p. 45).

Bragg se embasou na teoria de pulsos e considerou que os pulsos refletidos por partículas em um plano formam uma frente de onda, como se parte do pulso tivesse sido refletido, o que lhe permitiu desconsiderar uma grande variação do comprimento de onda incidente no cristal para cada átomo, visto que os átomos do plano seriam responsáveis pela formação dessa “frente de onda” (Bragg, 1913, p. 46).

Lawrence Bragg também considerou que o comprimento de onda era da ordem da distância entre os átomos: “pode-se supor que os pulsos tenham uma certa largura média da ordem

desse [do comprimento de onda do pulso dos raios X] comprimento de onda” (Bragg, 1913, p. 46). A relação de Henry Bragg para com a descoberta de Lawrence veio do próprio Lawrence:

Meu pai ficou muito interessado nesses resultados e, talvez ainda com a sensação de que esses feixes difratados não eram raios X verdadeiros, ele construiu um aparelho no qual os raios eram refletidos por um cristal e mediu o feixe refletido com uma câmara de ionização, o famoso “espectrômetro de raios X”. Ele provou com satisfação que o feixe refletido era na verdade um feixe de raios X e imediatamente abandonou sua hipótese do par neutro. Mas o resultado emocionante de sua investigação foi que ele descobriu espectros de raios X (Bragg, 1965, p. 298).

A citação acima encerra nossa produção pois dá voz ao próprio cientista que reinterpreto os dados de Laue para a determinação estrutural de um cristal por meio dos raios X, além de evidenciar a importante contribuição de seu pai no processo. Abaixo destacamos a colaboração entre pai e filho, que “levou à análise das primeiras estruturas cristalinas” (Bragg, 1965, p. 297). Eles obtiveram grande êxito em suas ideias, devido à familiaridade de Henry Bragg com os raios X e na “feliz consideração de Lawrence Bragg” (Ewald, 1960, p. 139) ao analisar a difração dos átomos sobre um plano:

Juntas, essas duas ideias [familiaridade e visão tridimensional] levaram à construção de um espectrômetro de raio X por meio do qual, plano após plano de uma estrutura cristalina poderia ser investigado e medido em termos dos comprimentos de ondas conhecidos. Nas mãos dos dois eminentes físicos [...] esse instrumento serviu para desvendar uma estrutura após outra de cristais e construir uma escola de cientistas que, baseando-se na física e na química, estavam interessados principalmente em decifrar o arranjo atômico nos cristais e assim, [se] aprofundar mais do que nunca nos mistérios da interação química (Ewald, 1960, p. 139).

Tendo como ferramenta a história da ciência, retomar as questões de contorno relacionadas aos raios X, sua natureza e aplicações, nos permite entender que os “mistérios da interação química”, escritos na referência anterior, são o próprio entendimento da ligação química.

Considerações finais

Neste artigo, verificou-se a descoberta dos raios X, além de trazer um fascínio da comunidade mundial à ciência, despertou grandes perspectivas científicas para o entendimento da radiação, além de vincular a descoberta dos raios X ao estudo da estrutura da matéria. Constrói-se, assim, a base para o entendimento espacial dos cristais por meio da compreensão e utilização dos raios X como técnica responsável pelo aprofundamento do mistério estrutural da matéria, o que possibilitou aos cientistas, por meio dessa investigação, estar atentos às questões que envolviam a natureza dos raios X.

Por meio de recortes biográficos e utilizando fontes primárias e secundárias, destacaram-se a produção de conhecimento de importantes cientistas que contribuíram para o entendimento da radiação eletromagnética. Nesse sentido, vê-se a consolidação da utilização dos raios X para determinação estrutural de compostos cristalinos, a começar pelos avanços de Barkla, quando

em seus estudos verificou que estes eram polarizáveis. Essa possibilidade reforçava o entendimento dos raios X como derivados de pulsos eletromagnéticos. No entanto, William Henry Bragg, ao analisar a ionização da matéria, sugeriu a hipótese do par neutro, que apresenta os raios como corpúsculos neutros, formados por uma partícula positiva e outra negativa unidas num par e que, quando acelerados, poderiam ionizar a matéria.

Essa divergência nas interpretações fez surgir entre eles uma desavença, que começou a ser solucionada quando chega a Munique Max von Laue, para trabalhar ao lado de Sommerfeld. Nesse período, Laue ocasionalmente se aproximou de Ewald, um estudante de doutorado de Sommerfeld, e o questionou sobre a possibilidade de difração dos raios X ao colidir nos átomos que compõe a estrutura cristalina, visto que o estudante estava considerando que os átomos no interior dos cristais eram arranjados regularmente. Laue obteve permissão para testar suas ideias e conduziu os experimentos que levaram à observação da difração dos raios X pelos cristais. Os experimentos conduzidos por ele tiveram algumas falhas nas suas justificativas, mas revolucionaram a química, na medida em que deram margem à determinação estrutural dos compostos químicos.

Por fim, coube a William Lawrence Bragg, sob orientação de Thomson, interpretar corretamente o resultado dos experimentos de Laue e seus colaboradores. Posteriormente, por meio de sua correção e da técnica precisa de seu pai William Henry Bragg, os químicos foram capazes de determinar as estruturas de outros sólidos e das macromoléculas.

Este artigo demonstrou, além de uma contextura de observações e teorias propostas para as justificativas alusivas ao entendimento das propriedades da natureza dos raios de Röntgen, que a ciência constrói seu conhecimento sob rede coletiva de interessados em dar continuidade ao entendimento da natureza. Esse processo influenciou na questão em torno da compreensão sobre como os átomos se ligam, visto que a incidência dos raios X em cristais localizou os átomos presentes na sua estrutura.

Referências bibliográficas

- ALLEN, H. S. Charles Glover Barkla: 1877-1944. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, v. 5, p. 341-366, 1947.
- ANDRADE, E.N.C.; LONSDALE, K.Y. William Henry Bragg, 1862-1942. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, v. 4, p. 276-300, 1943.
- ASSMUS, A. Early history of X-rays. *SLAC Beam Line*, v. 25, p. 10-24, 1995.
- AUTHIER, A. Optical properties of X-rays: dynamical diffraction. *Acta Crystallographica A*, v. 68, p. 40-56, 2012.
- BARKLA, C.G. Polarised Röntgen radiation. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 74, p. 474-475, 1905.
- BARKLA, C.G. The Nature of X-rays. *Nature*, v. 76, p. 661-662, 1907.
- BARKLA, C.G. The nature of Röntgen rays. *Nature*, v. 77, p. 319-320, 1908a.
- BARKLA, C.G. The nature of X-rays. *Nature*, v. 78, n. 2010, p. 7, 1908b.
- BARKLA, C.G. The nature of X-rays. *Nature*, v. 78, p. 665, 1908c.

- BASSALO, J.M.F. A crônica da física do estado sólido. I: do tubo de Geissler às válvulas à vácuo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 15, n. 1-4, p. 127-138, 1993.
- BRAGG, W.H. On the properties and natures of various electric radiations. *Philosophical Magazines and Journal of Sciences*, v. 14, p. 429-449, 1907.
- BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. *Nature*, v. 77, p. 270-271, 1908a.
- BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. *Nature*, v. 77, p. 560, 1908b.
- BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. *Nature*, v. 78, n. 2021, p. 271, 1908c.
- BRAGG, W.H. The nature of γ and X-rays. *Nature*, v. 78, n. 2022, p. 293-294, 1908d.
- BRAGG, W.H. The nature of X-rays. *Nature*, 78, p. 665, 1908e.
- BRAGG, W.L. The specular reflection of X-rays. *Nature*, v. 90, p. 410, 1912.
- BRAGG, W.L. The diffraction of short electromagnetic waves. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 17, p. 43-57, 1913.
- BRAGG, W.L.; The history of X-ray analysis. *The Physics Teacher*, v. 3, n. 7, p. 295-300, 1965.
- BRAGG, W.L.; CAROE, G. M. Sir William Bragg, F.R.S. *Notes and Records of the Royal Society*, v. 17, p. 169-182, 1962.
- CESTARI JR. D.H.; *O conceito da descoberta científica: os raios de Roentgen como estudo de caso*. Dissertação (Mestrado em História da Ciência) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2015.
- COFFEY, P. *Cathedrals of science: The personalities and rivalries that made modern chemistry*. New York: Oxford University Press, 2008.
- CURIE, M.S. *Recherches sur les substances radioactives*. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) – Universidade de Paris, Paris, 1903.
- DANG, H.; BRIGHT, L. K. Scientific conclusions need not be accurate, justified or believed by their authors. *Synthese*, v. 199, p. 8187-8203, 2021.
- ECKERT, M.; Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, v. 524, n. 5, p. A83-A85, 2012.
- EINSTEIN, A. Sobre o desenvolvimento das nossas concepções sobre a natureza e a concepção da radiação. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 27, n. 1, p. 77-85, 2005.
- EWALD, P.P. Max von Laue, 1879-1960. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, v. 6, p. 134-156, 1960.
- FECHETE, I. William Lawrence Bragg: forerunner to modern crystallography. *Comptes Rendus Chimie*, v. 19, p. 267-273, 2016.
- FIOLHAIS, C. Ver as coisas por dentro. *Gazeta da Física*, v. 37, n. 1, p. 16, 2014.
- FORMAN, P. The discovery of the diffraction of X-Ray by crystals: a critique of the myths. *History of Exact Sciences*, v. 6, p. 38-71, 1969.
- FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, v. 346, n. 10, p. 971-988, 1913.
- GLAZER, M.; JENKIN, J.; *William Lawrence Bragg: The dawn of x-rays crystallography*. London: Oxford Cryosystems, 2013. Disponível em: https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/archivos_10/Bragg-firstpaper-mini.pdf. Acesso em: 23 set. 2021.
- GONÇALVES-MAIA, R. *Pauling*. São Paulo: Livraria da Física, 2016.
- JAUNCEY, G.E.M.; The birth and early infancy of X-Rays. *American Journal of Physics*. v.13, n. 6, p. 362-379, 1945.
- JENKIN, J.; William Henry Bragg in Adelaide: beginning research at a colonial locality. *Isis*, v. 95, n. 1, p. 58-90, 2004.

- LAUE, M.V. Concerning the detection of x-rays interferences. *Nobel Lecture*, p. 347-355, 1920.
- LIMA, R.S.; AFONSO, J.C.; PIMENTEL, L.C.F.; Raios X: fascinação, medo e ciência. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.
- LIMA, R.S.; AFONSO, J.C.; PIMENTEL, L.C.F. Do despertar da radioatividade ao alvorecer do século XX. *Química Nova na Escola*, v. 33, n. 2, p. 93-99, 2011.
- MARTINS, R.A. A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n. 4, p. 373-391, 1998.
- MARTINS, R.A.; ROSA, P.S. *História da teoria quântica*. São Paulo: Livraria da Física, 2014.
- MARTIRADONNA, L. A photography of crystal order. *Nature*, v. 511, p. 7, 2014.
- PACHECO, L.L.; FREITAS-REIS, I. *A delicada tessitura da teoria do par compartilhado*. Curitiba: Brazil Publishing, 2020.
- PAULING, L.C. Roscoe Gilkei Dickinson, 1894-1945. *Science*, v. 102, n. 2644, p. 216, 1945.
- PHILLIPS, D.C. William Lawrence Bragg, 31 March 1890-1 July 1971. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society of London*, v. 25, p. 74-143, 1979.
- ROBOTTI, N.; The discovery of X-ray diffraction. *Rendiconti Fisiche. Accademia dei Lincei*, v. 24, p. 7-18, 2013.
- ROSBAUD, P. Prof. Max von Laue, For. Mem. R.S. *Nature*, v. 187, p. 738-740, 1960.
- SANTIN FILHO, O. Breve histórico dos 100 anos da descoberta dos raios X: 1895-1995. *Química Nova*, v. 18, n. 6, p. 574-583, 1995.
- STEPHENSON, R.J. The scientific career of Charles Glover Barkla. *American Journal of Physics*, v. 35, p. 140-152, 1967.
- STUEWER, R.H. The elder Bragg: a daughter's warm sketch. *Physics Today*, v. 31, n. 11, p. 67-68, 1978.
- THOMSON, J.J.; *Conduction of electricity through gases*. London: [s.n.], 1903. Disponível em: <https://archive.org/details/conductionofele00thomuoft/page/n7/mode/2up>. Acesso em: 18 abr. 2021.
- WIEN, K. 100 years of ion beams: Willy Wien's canal rays. *Brazilian Journal of Physics*, v. 29, n. 3, p. 401-414, 1999.
- WYNNE, B.C.G. C.G. Barkla and the J Phenomenon: a case study in the treatment of deviance in physics. *Social Studies of Science*, v. 6, n. 3-4, p. 307-347, 1976.

Recebido em março de 2023

Aceito em setembro de 2023