

Angiola Chiesi Villa

La cristallografia a Parma

Ho accolto con molto piacere l'invito a fare una breve relazione sulla nascita e sulla successiva crescita a livello nazionale e internazionale della cristallografia a Parma. Mi sembra interessante ricordare come un gruppo di persone esiguo con tanto impegno e buona volontà sia riuscito a far conoscere a livello internazionale un centro di cristallografia di una piccola Università dotata di scarsi mezzi finanziari. Se questa carrellata storica da una parte mi procura piacevoli ricordi di un momento "glorioso" del gruppo di cristallografia di Parma del quale ho fatto parte dal 1963, entrando in tesi con il PRO. Nardelli, d'altro canto mi rattrista perché purtroppo i maestri e molti colleghi-amici ci hanno lasciato, alcuni anche molto prematuramente.

L'interesse per gli studi cristallografici mediante diffrazione di raggi X ebbe inizio a Parma nel periodo anteguerra per merito del Prof. Adolfo Ferrari, uno dei pionieri italiani della cristallografia. Il Prof. Ferrari proveniva dal Politecnico di Milano, precisamente da quel gruppo di ricercatori da cui ebbe origine la Scuola di Giulio Natta. Egli ebbe fra i primi allievi a Parma Luigi Cavalca e Mario Nardelli. Per il ruolo che Essi svolsero nello sviluppo dei metodi di calcolo cristallografico e delle apparecchiature diffrattometriche mi sembra doveroso sottolineare i punti più salienti della loro brillante carriera.

Il Prof. Luigi Cavalca nacque a Vicenza nel 1911 e prese l'abilitazione magistrale nel 1930 a Parma dove cominciò la sua carriera di maestro elementare continuando a studiare per conseguire la maturità scientifica. Continuando il suo lavoro di maestro si iscrisse al corso di laurea in chimica laureandosi nel 1945. Assistente di ruolo nel 1948 vinse la cattedra di Strutturistica Chimica nel 1957. Per la sua intensa attività didattica e di ricerca gli venne conferita la medaglia d'oro al merito per l'istruzione, la cultura e le arti. Fu tra i promotori e i fondatori dell'Associazione Italiana di Cristallografia di cui fu il primo Vice Presidente (1967) e contribuì a creare una scuola di giovani scienziati a Parma. Riservato, formale ma dotato di grandi doti didattiche e umane, leale e coerente fino a pagarne personalmente le conseguenze, fu estremamente schivo e rinunciò sempre ad assumere incarichi accademici diversi da quello di Professore. Fu Direttore del Centro di Studio per la Strutturistica del CNR di Parma dalla sua istituzione al 1979, anno nel quale, purtroppo per noi e per la cristallografia rassegnò le dimissioni volontarie dal ruolo di Professore Ordinario di cui era sempre stato fiero. Nel

1986 il Ministero per l'Università e la Ricerca Scientifica e Tecnologica gli conferì il titolo di Professore Emerito. Per noi è stato non solo un Maestro di Strutturistica Chimica ma anche un grande Maestro di vita. Morì nel 1991.

Il Prof. Mario Nardelli nacque a Parma nel 1922. Dopo aver conseguito la maturità classica si laureò in chimica nel 1946 e subito iniziò la sua carriera accademica come Assistente sotto la guida del prof. Ferrari che stimolò l'interesse di questo giovane e brillante ricercatore per gli studi cristallografici. Vinse la cattedra di Strutturistica chimica nel 1963 e fino al 1975 fu Direttore dell'istituto omonimo. Nel 1967 succedette al Prof. Ferrari come titolare della cattedra di Chimica Generale ed Inorganica mantenendo questa posizione fino al 1996 quando il Ministero per l'Università e la Ricerca Scientifica e Tecnologica gli conferì il titolo di Professore Emerito. Nel 1967 fu tra i fondatori dell'Associazione Italiana di Cristallografia di cui fu il secondo Presidente. Dal 1979 al 1992 diresse anche in Parma il Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR. Per il suo prestigio a livello nazionale e internazionale ricoprì un grande numero di incarichi raggiungendo il massimo traguardo come Presidente dell'Unione Internazionale di Cristallografia per il triennio 1987-1990.

Cavalca e Nardelli, seppur di personalità e carattere molto diversi, strinsero fin da giovani ricercatori un sodalizio umano e scientifico che costituì la loro vera forza e che ha rappresentato un caso abbastanza raro di sinergia accademica. E' alla loro solidarietà scientifica che si deve la nascita a Parma di una scuola di Cristallografia che ebbe il massimo sviluppo fra la fine degli anni 60 e l'inizio degli anni 80.

Evoluzione delle apparecchiature diffrattometriche

La prima apparecchiatura diffrattometrica, un generatore Andreini, fu acquistato nel 1942 e venne utilizzato inizialmente solo per esperimenti di diffrazione di polveri. Nel dopo-guerra, attraverso un finanziamento del Piano Marshall, fu acquisito un generatore a raggi-X Philips Norelco in seguito completato con camere di Weissenberg per cristallo singolo. Nella prima metà degli anni cinquanta divenne possibile eseguire in modo automatico sintesi di Fourier bidimensionali mediante il sintetizzatore di Hoppe-Pannke. All'inizio degli anni '60 fu reso disponibile presso l'Istituto di Strutturistica Chimica un diffrattometro per polveri Philips PW1050.

I non più giovani ricercatori ricordano bene la complessità, il grande impegno e i lunghi tempi necessari per la raccolta dei dati strutturali mediante diffrazione di raggi X

da cristallo singolo. Una volta ottenuti i fotogrammi di Weissenberg, le riflessioni venivano indicizzate e le loro intensità misurate con un microdensitometro e trasformate in fattori di struttura con un regolo o una comune calcolatrice da tavolo. I dati sperimentali, così ottenuti, venivano trasferiti su nastro di carta con una perforatrice Audit-Olivetti ed elaborati sull'Elea 6001/S del Centro di Calcolo dell'Università di Parma istituito per la volontà e la determinazione dei Proff. Cavalca e Levi.

L'ELEA 6001/S (macchina numero 15) iniziò a funzionare il 23 giugno del 1963 e io ne feci conoscenza nell'ottobre come tesista del Prof. Nardelli affidata ad Amos Musatti allora in forza all'Istituto di Strutturistica Chimica come Professore incaricato. Abbiamo passato notti intere a leggere "pizze" di carta di 20 cm di diametro contenenti i fattori di struttura con il fotolettore (strumento di input dell'ELEA) che amava tantissimo strappare i nastri. Per non parlare poi dei nastri magnetici che avevano il vezzo di andare in "porca eva" che in gergo significava che il nastro magnetico si era stracciato e che tutti i calcoli fino ad allora eseguiti (ore e ore) erano andati perduti. Erano anni pionieristici sia per le scarse risorse di attrezzature che di facilitazioni di calcolo. Il nostro Elea ci era stato fornito senza la maggior parte dei programmi cristallografici. Inoltre avendo solo 10.000 posizioni di memoria non poteva utilizzare il compilatore FORTRAN. Fu così che un'intera squadra di giovani (Musatti, Domiano, Andreotti per citare il gruppo storico degli informatici ante-litteram) si dedicarono alla programmazione in linguaggio macchina, alla prova del loro funzionamento e quindi a tutti i calcoli necessari per la determinazione di una struttura a raggi X.

Verso la fine degli anni '60 nel campo della cristallografia avvenne una vera rivoluzione metodologica. Furono realizzati dei nuovi strumenti, i diffrattometri, che riuscivano a misurare in pochi giorni e con grande precisione ciò che, in precedenza, richiedeva interi mesi di duro lavoro.

Un bel giorno di quegli anni il Prof. Cavalca saltellando per il corridoio annunciò a tutti noi "Abbiamo il Centro, abbiamo il Centro". Capimmo il giorno dopo che il CNR, cumulando i finanziamenti che facevano capo ai Proff. Ferrari, Cavalca e Nardelli, riconoscendo il loro grande impegno aveva istituito il *Centro per lo Studio della Strutturistica Diffrattomertrica* con sede presso gli Istituti di Strutturistica Chimica e di Chimica Generale ed Inorganica. Praticamente tutte i ricercatori di questi istituti entrarono a far parte di questo nuovo Centro.

Il Centro si dotò di due diffrattometri a cristallo singolo a tre cerchi AED della Siemens, pilotati da un elaboratore serie 304 della stessa ditta, acquisito in locazione, configurato con una unità disco, una teletype come consolle, un lettore ed un

perforatore di banda. In questo modo venne automatizzata la raccolta dei dati, che richiedeva comunque la conoscenza preliminare delle costanti della cella, e perciò un utilizzo, anche se ridotto, delle camere di Weissenberg. Inoltre si doveva procedere manualmente sia all'orientazione del cristallo rispetto allo strumento, sia alla determinazione (centratura) dei valori angolari di un certo numero di riflessioni per l'affinamento della matrice di orientazione e delle costanti della cella. Durante la raccolta, i dati misurati dai due diffrattometri venivano perforati su un'unica banda e separati in seguito con un'operazione di conversione banda/schede. La messa a punto di tutto questo sistema richiese parecchi mesi per cui esso divenne totalmente operativo verso la metà del 1970. Un grande merito dei Prof. Cavalca e Nardelli è stato quello di avere scelto con molta ocularità (e anche fortuna!) alcuni giovani tecnici che dagli anni sessanta fino ai giorni d'oggi sono stati in grado non solo di mantenere in perfetta efficienza le apparecchiature, ma anche di migliorarne le caratteristiche portandole a funzionare come le più moderne apparecchiature in commercio che erano troppo costose per essere acquistate. Devo ricordare ancora che nonostante la sua rinomanza Parma poteva contare su finanziamenti quasi irrilevanti. Per merito dei nostri tecnici queste vecchie apparecchiature (che in tutti gli altri posti nel mondo sono finite nelle discariche) sono ancora perfettamente funzionanti. Inizialmente e per molti anni, il Centro ha offerto liberamente l'apparecchiatura e l'aiuto scientifico a tutti coloro che fossero interessati nella determinazione delle strutture cristalline. Questa attività fu molto apprezzata da scienziati italiani e stranieri e contribuì notevolmente a rendere rinomata la scuola di Parma

Negli anni sessanta, sempre sotto la pressione dei Prof. Cavalca e Nardelli e con l'aiuto determinante del Prof. Levi sorse il Centro di Calcolo dell'Università di Parma e dopo alcuni anni il Centro Interuniversitario dell'Italia Nord Orientale (CINECA), per cui l'elaboratore Olivetti Elea 6001/S non venne più utilizzato come strumento di calcolo e per evitare i costi elevati di affitto dell'elaboratore Siemens Mod. 304, il vecchio Elea 6001/S fu trasformato in calcolatore di processo per il pilotaggio dei due diffrattometri Siemens. Per raggiungere questo obiettivo, fu necessario progettare e realizzare tre interfacce: due per l'adattamento hardware dei diffrattometri ed una per il collegamento di un perforatore di banda Facit. Con riferimento al software, venne creato un sistema operativo che permetteva all'Elea 6001/S di lavorare in multiprogrammazione e perciò di pilotare simultaneamente i due diffrattometri. Il nuovo sistema costituiva un sensibile passo in avanti rispetto alla precedente situazione in quanto risultavano totalmente automatizzate la centratura delle riflessioni e la memorizzazione su nastro magnetico dell'intera raccolta dei dati di diffrazione che

venivano perforati su banda. Credo che questo rappresenti un caso abbastanza isolato di utilizzo di vecchie apparecchiature e il merito deve essere ascritto ai nostri tecnici, in particolare all'abilità di Daniele Belletti, il primo nostro tecnico diplomato.

Nel 1975 un finanziamento straordinario del C.N.R. permise l'acquisto di un terzo diffrattometro Siemens per cristallo singolo e di tre catene di conteggio Laben Spectrum 3000 per le quale venne progettato e costruito il driver di comando per il collegamento all'Elea 6001/S, saturandone così la capacità gestionale. Il sistema venne successivamente potenziato con l'acquisto di un minicomputer General Automation SPC 16/45 il quale, opportunamente interfacciato all'Elea, riceveva a raccolta ultimata tutta la massa di dati e provvedeva all' uscita degli stessi su schede perforate.

Col passare degli anni il decadimento elettronico e meccanico dell'Elea 6001/S impose la sua sostituzione nel 1979 con un minicomputer Jumbo 220 della General Automation. Nel contempo vennero riprogettate le unità di controllo dei diffrattometri ed inoltre, con la potenzialità del nuovo computer, fu possibile realizzare una gestione completamente automatica dei diffrattometri nelle varie fasi di ricerca delle riflessioni, centratura delle stesse, determinazione delle costanti della cella e raccolta dati. La centratura ottica del cristallo, non necessariamente orientato, e la valutazione dei dati ottenuti rimanevano compito dell'utente.

Nello stesso anno, utilizzando un finanziamento straordinario del C.N.R., venne acquistato un diffrattometro a quattro cerchi Philips PW1100, con teletype di console e unità a nastro magnetico per l'output dei dati. A causa degli elevati costi di manutenzione, nel 1987 il Jumbo 220 venne dismesso ed ogni diffrattometro venne dotato di un personal computer, con conseguente realizzazione di sistemi indipendenti in grado di fornire un comodo sistema di archivio e trasporto dati su dischetto. La modifica hardware, totalmente progettata e realizzata dai tecnici del Centro, permise di rendere "intelligente" ogni interfaccia con un microprocessore Z80 per il controllo del diffrattometro e per il dialogo con il PC mediante porta RS232. Anche il software venne modificato soprattutto per quanto riguardava la trasparenza verso l'utente, presentando le varie fasi operative a menù. Nel 1988 venne infine installato l'ultimo diffrattometro a cristallo singolo: un Enraf Nonius CAD4, con unità a disco, teletype come console e unità a nastro magnetico.

Da quel momento anche, a causa delle difficoltà finanziarie del C.N.R., non fu più possibile l'acquisto di nuove apparecchiature diffrattometriche che potessero sostituire i diffrattometri Siemens divenuti ormai obsoleti. Come già sottolineato grazie alle capacità dei tecnici del Centro fu solamente possibile mantenere in perfetta efficienza

ed addirittura migliorare le apparecchiature in dotazione. A partire dai primi anni '90 il software dei diffrattometri Siemens venne totalmente riscritto al fine di ottenere una versione che permettesse un utilizzo praticamente automatico delle apparecchiature, mentre gli interventi hardware permisero di velocizzare, limitatamente alle caratteristiche meccaniche dei diffrattometri, le procedure di raccolta dati.

Sempre in quegli anni, su una iniziativa comune del Centro di Studio per la Strutturistica diffrattometrica e del Centro per la Cristallografia e la Cristallografia di Pavia, gli otto diffrattometri Philips PW1100 operanti in Italia vennero sottoposti ad una radicale trasformazione sia hardware che software ad opera di Daniele Belletti. Il risultato di questa iniziativa fu straordinario e si poterono ottenere delle apparecchiature che, sia dal punto di vista dell'automazione che della qualità dei risultati, sono paragonabili alle più moderne apparecchiature diffrattometriche.

Verso la metà degli anni '90, facendo notevoli economie sui modesti fondi ordinari CNR, venne acquistato un nuovo goniometro per polveri Philips da affiancare a quello già in dotazione e venne sostituita la parte elettronica con una unità di controllo Philips PW1710 a cui vennero collegati due PC per la registrazione dei dati su dischetto. Negli anni novanta, con un ulteriore sforzo finanziario, fu finalmente possibile l'acquisto di una apparecchiatura della ditta Oxford CryoSystem per la presa dati a bassa temperatura sul diffrattometro Enraf Nonius CAD4.

Computing Facilities

Le prime ricerche condotte con l'ausilio di un calcolatore elettronico risalgono al 1958 quando viene installato presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Bologna un sistema IBM mod. 650 sul quale, con non poche difficoltà, era stato implementato un pacchetto di programmi cristallografici messi a punto da ricercatori delle Università di Pittsburgh e di Washington (USA).

Con l'acquisto dell'ELEA 6001/S nel 1963, l'Istituto di Strutturistica Chimica dell'Università, spinto da esigenze di calcolo automatico per lo sviluppo della propria attività di ricerca e consapevole delle difficoltà insite nella programmazione in linguaggio macchina, predispose con tempestività una serie di iniziative finalizzate a disporre di persone con competenze specifiche per l'impiego di questo calcolatore. Il risultato pratico fu quello di poter assegnare ad un gruppo di docenti e tecnici dell'Istituto il compito di codificare un set completo di programmi cristallografici. Questi programmi, classificabili come "package" secondo la terminologia attuale, vennero poi utilizzati dai vari gruppi di ricerca universitari, operanti nell'ambito della cristallografia e della strutturistica chimica, dotati di elaboratori analoghi.

Il calcolatore Elea 6001/S del Centro di Calcolo Elettronico di Parma ha sicuramente rappresentato uno strumento determinante per un'evoluzione qualitativa e quantitativa delle ricerche condotte dal gruppo di cristallografi di Parma. Questo calcolatore, che ora può apparire uno strumento rudimentale, permetteva di eseguire analisi strutturali complete anche se con tempi di esecuzione che venivano misurati in ordine di ore e/o giorni con un livello di prestazioni 100-500 volte inferiore rispetto ad un personal computer attuale.

Nell'ottobre 1969 entrò in funzione il CINECA, al quale gli organi Accademici e la Direzione del Centro di Calcolo dell'Università di Parma aderirono con tempestività, e che, dalla sua istituzione a tutt'oggi, ha messo a disposizione delle Università consorziate gli elaboratori più potenti disponibili sul mercato. L'adesione dell'Università di Parma al CINECA ovviamente orientò sui suoi calcolatori tutta l'utenza del Centro di Calcolo Elettronico, con conseguente totale abbandono dell'Elea 6001/S di cui venne decisa la disinstallazione. Questa decisione fece nascere al gruppo di cristallografia l'idea di chiedere la cessione dell'Elea 6001/S e la sua trasformazione da sistema di calcolo a sistema di processo, come già accennato. La comparsa sul mercato di periferiche e memorie di massa tecnologicamente innovative e versatili (dischi rigidi ad alta velocità d'accesso, stampanti a tecnologia laser, adattatori grafici ad alta risoluzione etc.) ha fatto del personal computer il supporto hardware ideale per la realizzazione a basso costo di stazioni di lavoro dedicate, stimolando nel contempo lo sviluppo di "pacchetti" completi di software cristallografico. Un'esperienza innovativa in questo settore fu la realizzazione del pacchetto "CRYSRULER". Il progetto (di Andreotti) prevedeva di fornire al ricercatore uno strumento di calcolo agile e di facile accesso. Il pacchetto CRYSRULER (realizzato principalmente da Corrado Rizzoli) si propose di operare sui micro e personal computer più diffusi conservando le caratteristiche del software di ricerca. Il pacchetto è costituito da una serie di "moduli" applicativi che implementano il software cristallografico più diffuso a livello internazionale, riguardanti in modo specifico le fasi di risoluzione, affinamento, visualizzazione e calcolo geometrico. Un programma di supervisione si occupa dell'interscambio dei dati, della preparazione di file di input standard e della gestione delle periferiche, automatizzando i processi in modo da limitare l'intervento dell'operatore e realizzare l'integrazione completa e organica dei risultati ottenuti dai moduli applicativi. Il pacchetto è inoltre corredato da procedure destinate a facilitare e snellire quelle fasi, normalmente tediose e "time consuming", dell'analisi strutturale.

La validità di questo package viene evidenziato dal fatto che esso è stato utilizzato in oltre cinquanta laboratori italiani ed esteri confermando il successo di

questo tipo di approccio al problema del calcolo cristallografico e dando una misura della mai interrotta vitalità di Parma nel settore del calcolo cristallografico.

Internazionalizzazione della Scuola di Parma

A Parma, per iniziativa di Nardelli, nel 1970 fu organizzato il "Nato Advanced Study Institute on Direct and Patterson Methods" diretto da M.M. Woolfson a cui hanno partecipato numerosi scienziati italiani e stranieri. Questa scuola ha determinato un vasto diffondersi nel mondo dei metodi diretti che hanno portato, in seguito, all'automazione della soluzione delle strutture.

Nel 1973 i ricercatori del Centro sotto gli auspici dell'Associazione Italiana di Cristallografia (con il contributo del CNR) organizzarono la Scuola "Direct Methods in X-ray Crystallography" che ebbe la partecipazione di oltre 100 ricercatori italiani e stranieri. I seminari vennero tenuti dal Premio Nobel Prof. Herbert Hauptman del Research Laboratories of the Medical Fundation of Buffalo (USA) con il quale vennero stabiliti stretti contatti che si svilupparono intensamente.

Ma la vitalità del Centro e la capacità dei suoi ricercatori di essere sempre presenti sulla frontiera del mondo della cristallografia mondiale vennero confermate con la fondazione nel 1972 della rivista internazionale "Crystal Structure Communications", completamente gestita da tutti noi, ancora giovani ricercatori che, con una vena polemica, definirei precari. Tale iniziativa ebbe sin dall'inizio un notevolissimo successo. In questa rivista, per la prima volta, venne eseguito il controllo automatizzato dei dati numerici, portando la correttezza dei risultati delle strutture pubblicate ad un livello notevolmente superiore a quello delle riviste internazionali più prestigiose. L'alta qualità della rivista venne riconosciuta dall'Unione Internazionale di Cristallografia (IUCr) che nel 1983 ne richiese la confluenza in Acta Crystallografica Sezione C.

Nell'anno stesso della fondazione di Crystal Structure Communications entrammo in stretti rapporti di collaborazione con il gruppo di Cambridge di Olga Kennard poiché il controllo automatico delle strutture veniva eseguito con UNIMOL da loro fornitoci. A Parma ci facemmo quindi carico di istituire il Servizio di diffusione dei dati cristallografici di Cambridge che era certamente un'esperienza di frontiera ma anche di fondamentale importanza per i cristallografi. Mi piace ricordare che il CNR finanziava l'acquisto della Banca Dati di Cambridge a carico dei comitati per la Chimica e per le Scienze della Terra ad anni alterni

La diffusione in tutti i laboratori più importanti di diffrattometri sempre più sofisticati e di programmi per la soluzione facile delle strutture cristalline ha portato al

giorno d'oggi al risultato incredibile che si possano raccogliere i dati di diffrazione di un cristallo e risolvere la struttura in un giorno (!). Attualmente ne sono registrate circa 300.000 nella Cambridge Crystallographic Data Centre. La determinazione di una struttura cristallina è diventata un'analisi indispensabile ma di routine, purtroppo la soluzione di una struttura può essere fatta facilmente anche da uno studente in tesi di laurea senza basi cristallografiche. Spesso però la mancanza della cultura cristallografica può portare alla pubblicazione di strutture sbagliate o male interpretate. Come conseguenza ora ci sono cristallografi che vanno alla ricerca delle strutture sbagliate. Così, se oggi Parma ha perso il ruolo di motore propulsivo della ricerca cristallografica, l'alta preparazione e la qualità dei suoi ricercatori nel solco della tradizione fanno sempre di Parma un punto di riferimento.