

ANNIBALE MOTTANA*

Sintesi storica della Spettroscopia d'Assorbimento dei raggi X in Chimica e nelle Scienze Parallele

Historical synthesis of X-Ray Absorption Spectroscopy in the Chemical and Related Sciences

Abstract – The purposes of this essay are to describe shortly the early history of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and to appraise it in its historical context within the epistemological framework of Techno-science, the theory introduced first by G. Bachelard (1953). XAS measures the X-ray sharp *K*-, *L*-, and *M*-series major absorption discontinuities and extracts from them qualitative and, later, quantitative information on the elemental constitution of materials by detecting and interpreting the fine structures recorded next to them i.e., the absorption edges. The K.M. Siegbahn's group at Lund, Sweden, made best advances. W. Stenström (1918), first, perfected Siegbahn's detection of the *M*-series lines of heavy atoms by recording their fine structures. Then, H. Fricke (1920) quantified and displayed graphically the fine structures occurring at the *K*-edges of Mg, Cr and Fe. Finally, J. Bergengren (1920) and A.E. Lindh (1921) noticed the structural and chemical dependence of the absorption edge values. Thus, in the early '20s, there was evidence enough not only for the first general theory of «fine structure» (W. Kossel, 1920), but also for understanding the formation of the linkage between atoms (W. Kossel & A. Sommerfeld, 1919). On one hand, physicists like N. Bohr & D. Coster (1923) completed numerically, using edge absorption values complementary to the emission line values, the electron *Aufbau* of atoms from U to Mg. On the other hand, a chemist like L. Pauling could put forth his classical work about the chemical bond (1929). By the early '30s, scientists had discovered all major properties and dependences of XAS spectra. They also detected the existence of a «secondary structure» at energies far above that of the absorption edge (D. Coster, 1924). R. Kronig tried a theoretical approach (1931) to reproduce experimental such XAS data through calculations, but failed, and yet the path was open to further discoveries and to the major change of paradigm imposed by the use of a new, powerful the X-ray source i.e., synchrotron radiation. After 1975, upgrade of EXAFS and XANES would transform XAS into present-day XAFS (X-ray Absorption Fine Spectroscopy).

Key words: X-rays; absorption edge; XANES; EXAFS; discharge tubes; spectrometers; electron shells; valence; coordination; Kossel structure; Kronig structure; history of science

* Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, via Lazzaro Spallanzani, 7 – Roma.
E.mail: annibale.mottana@uniroma3.it

Riassunto – La spettroscopia d'assorbimento dei raggi X (XAS), dopo i primi spettri sicuri in cui compare una «struttura fine» presso la soglia raccolti a Lund col metodo fotografico da W. Stenström (1919) e H. Fricke (1920), divenne una pratica d'uso non solo per i fisici, ma anche per i chimici e, più in generale, per gli studiosi di materiali solidi inorganici e organici. Lo sviluppo, in ciascuno di questi settori, avvenne per stadi, che possono essere riassunti come segue: 1) osservazione sperimentale che la soglia d'assorbimento tipica di un atomo si sposta in energia in funzione della sua valenza e del tipo di legame dell'atomo stesso nel composto studiato (J. Bergengren, 1920); 2) sviluppo di una teoria idonea a spiegare questa osservazione (W. Kossel, 1920); 3) osservazione dell'esistenza di ulteriori strutture più deboli (oscillazioni) situate a lunga distanza dalla soglia (D. Coster, 1924); 4) sviluppo di una teoria idonea a spiegare queste strutture (R. Kronig, 1931). La ricerca sperimentale continuò per oltre trent'anni a crescere e svilupparsi utilizzando fonti di raggi X convenzionali (XAS), ma cambiò bruscamente nel metodo e nella qualità dei risultati nel 1975, quando si iniziarono a raccogliere i primi spettri avendo come sorgente la radiazione di sincrotrone (XAFS). Lo sviluppo della XAS e della sua derivata XAFS costituiscono ottimi esempi a supporto dell'epistemologia della «tecnica-scienza» di G. Bachelard (1953).

Introduzione

Questo contributo si inserisce in una serie di ricerche sullo sviluppo storico della Spettroscopia d'Assorbimento dei raggi X (XAS) concepite a integrazione dell'ormai datata cronaca di R. Stumm von Bordwehr (1989). Due note sull'argomento sono già apparse (Mottana, 2014; Mottana & Marcelli, 2015) ed è a esse che qui si rimanda. Questa nota riguarda una fase intermedia dello sviluppo della XAS, durante la quale il suo contributo alla Chimica diventa predominante rispetto a quello che essa prima aveva apportato alla Fisica: in termini temporali, il periodo dal 1920 al 1935. Muta sensibilmente, invece, rispetto alle note precedenti, l'approccio epistemologico: la XAS è interpretata e trattata sotto l'aspetto di una «tecnoscienza» (Bachelard, 1953), ossia di una scienza che per avere un ulteriore sviluppo teorico dopo i suoi primi spunti concettuali deve poter contare, anzitutto, su miglioramenti tecnologico-strumentali che sono tipici degli ingegneri più che degli scienziati. Inoltre, qui si vuol mostrare come, dopo un periodo di oltre due decenni durante il quale i raggi X furono fondamentali per la ricerca dei medici (Radiologia) e dei fisici (XRD = Diffrazione dei raggi X; XRF = fluorescenza dei raggi X: cfr. Mottana, 2014), furono altri scienziati (chimici, mineralisti, biologi ossia gli studiosi dei materiali, naturali e artificiali, di qualunque tipo) a farne uso e a saperlo fare in un modo innovativo, portando così la ricerca sullo stato solido, sia pura sia applicata, tanto su oggetti vivi e vitali quanto su materiali inanimati, all'attuale livello di grande successo tecno-scientifico che la rende una delle massime fonti dello sviluppo economico del mondo in cui viviamo.

La Spettroscopia d'assorbimento dei raggi X nella Chimica

Nel 1923 cessa, praticamente, l'interesse dei fisici per lo sviluppo dei raggi X, sia in emissione sia in assorbimento. È questo l'anno, infatti, in cui due fisici, Niels Bohr e Dirk Coster, pubblicano due tavole in cui erano quantizzate tutte le sequenze di riempimento dei livelli e dei sottolivelli che formano l'*Aufbau* degli elementi da Mg a U. Nel 1924, quindi, il fisico Manne Siegbahn, su cui iniziativa e nel cui laboratorio di Lund (Svezia) era stato svolto gran parte del lavoro sperimentale definitivo, fu insignito del premio Nobel.

Durante gli esperimenti erano, però, emerse anomalie che disturbavano il lavoro dei fisici (e che, pertanto, erano state da loro messe da parte, destinandone la risoluzione a tempi successivi). Una volta comprese, esse contribuirono a fare della XAS un utile metodo complementare (e qualche volta essenziale) per le ricerche di Chimica. Nel prosieguo non furono fisici coloro che contribuirono a definire il progresso, ma chimici e altri studiosi di scienza dei materiali, tutti intenzionati a ottenere dalla nuova – per loro – metodologia XAS i migliori risultati possibili su problemi di loro interesse. La Scienza non ha confini né ripartizioni interne, se non artificiali o nominalistiche, e così accade anche con la XAS, che può progredire solo se si adegua ai principi della «tecnoscienza» (vedi sopra).

Nel 1920 Johannes Bergengren, uno studente di Fisica a Lund che utilizzava gli stessi strumenti che erano stati affidati da Siegbahn a Wilhem Stenström (1918) e a Hugo Fricke (1920) per misurare le soglie di assorbimento necessarie a definire l'*Aufbau*, fece una scoperta che avrebbe avuto in seguito un enorme sviluppo proprio in ambito chimico e che tuttora rappresenta uno dei maggiori contributi che la XAS offre alla ricerca chimica sulle sostanze, quale che sia il loro stato di aggregazione¹. Sperimentando su composti del fosforo, Bergengren arrivò a una conclusione che non figura nel testo tedesco con cui pubblicò nel modo più esteso i suoi risultati (Bergengren, 1920a) e che anche in quello francese è esposta in un modo talmente cauto da poter passare inosservata (Bergengren, 1920b p. 626):

¹ Purtroppo di Bergengren si sa poco o nulla. Pubblicò due lavori in tutto, che sono in realtà uno solo: il secondo è la breve traduzione in francese del primo, in tedesco, che è breve anch'esso ma più ampio (Bergengren, 1920a). Nessuno dei due contiene fotogrammi che possano essere ora esaminati per un controllo. Poi Bergengren scomparve: non si sa per quale ragione Siegbahn non lo tenne con sé né lo assegnò ad altri progetti, ma se ne può avere un'idea da un brevissimo riferimento contenuto nel trattato da lui pubblicato pochi anni dopo (Siegbahn, 1924 p. 137): egli considerava il lavoro del giovane una «*wenig umfassenden Untersuchung*» (= una ricerca incompleta, di poca ampiezza). Siegbahn, allontanato Bergengren, affidò a Lindh un problema sperimentale analogo, pur se su un altro elemento. Nella seconda edizione del suo manuale (1931 pp. 263-264) Siegbahn tornò sull'argomento: riconosce la priorità («*zum ersten Male*») di Bergengren, ma conferma il poco respiro della sua ricerca e ne contesta l'interpretazione: non si tratterebbe di un effetto della modificazione strutturale, ma piuttosto del cambiamento di valenza del P nel composto chimico usato.

Je crois que c'est la première fois que l'état chimique d'un élément a été trouvé avoir une influence sur son spectre de rayons X. *Dans le cas du phosphore, il semble même que l'allotropie joue un plus grand rôle que ne le font les combinaisons chimiques*².

Mi spiego meglio: egli aveva esaminato due forme allotropiche di fosforo (nero e violetto) e riscontrato che avevano la soglia K alla stessa lunghezza d'onda, ma con annerimenti diversi verso i valori di lunghezza d'onda minori. Ne traeva la giusta conclusione: la XAS riusciva a evidenziare la differenza strutturale tra le due forme allotropiche. Confrontando poi la posizione della soglia dell'elemento (misurata sul P nero) con quella di due fosfati (acido fosforico, P_2O_5 , e fosfato di ammonio, NH_4PO_4), egli notava uno spostamento che, espresso come lunghezza d'onda, era pari a $0,017 \text{ \AA}$ (c. 8 eV in energia) verso lunghezze d'onda minori (energia maggiore, quindi) per il P ionizzato. Nel testo tedesco, il più esteso, Bergengren (1920a) fa notare, inoltre, che è una stranezza che un atomo P^0 allo stato fondamentale assorba a lunghezza d'onda minore dello ione P^{3+} . La sua interpretazione era che nel fenomeno dell'assorbimento fossero coinvolti anche gli elettroni di valenza.

Al sunto che Bergengren pubblicò in francese Maurice de Broglie fece seguire un suo commento (de Broglie & Dauvillier, 1920) in cui rivendicava di aver osservato varie volte il fenomeno descritto, senza però averlo pubblicato. La seconda conferma della rivelabilità dell'allotropia tramite XAS la diede lo stesso Siegbahn, pubblicando i valori d'assorbimento dello zolfo monoclinico e di quello ortorombico misurati da Elis Hjalmar nel 1921 (Siegbahn, 1924 p. 142 Tabella 26): la differenza è minima (0,4), ma esiste. A Bergengren, inoltre, spetta il merito di avere per primo messo in evidenza che tramite XAS si può osservare la ionizzazione di un atomo, cioè determinarne la valenza. Definire quantitativamente tramite XAS la speciazione di un elemento chimico è, al momento, uno dei più importanti procedimenti su cui si basa la Geochimica ambientale!

La teoria di Walther Kossel (già nota dal 1916 e presentata il 25 dicembre 1919 nella sua forma finale, per essere poi pubblicata nel 1920) interpretava la differenza di spettro tra due forme allotropiche dello stesso elemento come dovuta a una differente riempimento elettronico degli strati interni dell'atomo, da cui hanno origine i raggi X. La teoria (che tiene conto delle idee quantistiche di Planck e dei fotoni di Einstein) prevedeva che un fotone X è prodotto dalla transizione elettronica di un elettrone prossimo al nucleo portato a un livello orbitale vuoto (o anche all'infinito, per la riga K), con successiva ricaduta a cascata di elettroni dall'esterno verso l'interno per riportare l'atomo allo stato fondamentale (e conseguente emissione di energia, che portano all'emissione di righe L e M). Kossel prevedeva anche "extra-linee" dovute al fatto che certi elettroni non vanno all'infinito durante una transizione K , ma si fermano su livelli esterni non occupati. Un trattamento più

² Il corsivo è mio.

completo e una migliore dimostrazione della regola si deve ad Arnold Sommerfeld (1920), ma in nessun caso la teoria originaria prevede spostamenti della soglia di un elemento dovuti al diverso stato di valenza dei suoi ioni. Un simile caso non era stato mai preso in considerazione e quel fondamentale problema era rimasto sconosciuto fino alla sua scoperta da parte di Bergengren!

L'anno dopo Axel E. Lindh, altro studente di Siegbahn, riprendeva gli esperimenti su questo argomento, operando però sul cloro (1921). Egli verificò che esiste davvero una piccola differenza energetica tra la soglia del Cl gassoso (Cl^0) e quella di un qualunque cloruro (Cl^{-1}) e che questa differenza aumenta fortemente per un clorato ($\text{Cl}^{-5} = 4,5$ eV) e un perclorato ($\text{Cl}^{-7} = 7,0$ eV). Ribadì esplicitamente, quindi, che esiste uno «*Einfluß der chemischen Verbindung*» (Lindh, 1921 p. 33).

Dopo di ciò, il ritrovamento di questo effetto chimico diventerà diffusissimo, cosicché due anni dopo Gregor Wentzel (1922), sempre facendo riferimento alla teoria di Kossel (1920), poteva sostenere che le differenze di occupazione elettronica si verificano anche al livello degli strati di valenza che sono i più esterni dell'atomo. Il suo ragionamento chimico è molto semplice e diretto: legandosi, Cl^{-1} raggiunge l'ottetto nello strato *M*, mentre Cl^{-7} non possiede strato *M* e lo raggiunge nello strato *L*; da qui le sensibili differenze d'energia riscontrate (Wentzel, 1922 p. 465).

Seguirono molte misure di soglia eseguite sui composti più vari, spesso con risultati discordanti tra loro, che però sono in parte da attribuire a problemi sperimentali, quando non a differenze intrinseche nello strumento usato. Di fatto, il «*chemical effect*» era ribadito da tutti, sempre che lo spettrometro utilizzato avesse una sufficiente sensibilità. Si apriva, invece, il problema delle «extra-linee», che in parte risultarono essere contaminazioni o artefatti, ma in alcuni casi erano effettive e connesse con il tipo di composto esaminato. Per esempio, nel 1921 Hjalmar, il già citato studente di Lund, aveva misurato lo spettro del S^{2-} (solfo) e dello S^{6+} (solfato) riscontrando differenze che furono confermate da Lindh. Hjalmar le spiegò con una contaminazione del campione di solfo usato con i suoi prodotti d'ossidazione mentre, viceversa, Katherine Chamberlain (1925) le spiegò con una riduzione dovuta all'energia indotta dai raggi X sull'atomo S del solfato. Di questo fenomeno Lindh dà una terza e diversa spiegazione (1925 p. 218): allo stato elementare, S ha una molecola complicatissima, più di quanto non avvenga nei suoi legami come solfo, ed è perciò ovvio che la sua soglia in questi ultimi sia a lunghezza d'onda maggiore. Sarebbe cioè un effetto dovuto a ragioni strutturali. Gli stessi lavori di Lindh sul Cl subirono una verifica molto estesa, anche se si dimostrarono corretti. Otto Stelling (1928), per esempio, dimostrò, tramite lo studio di moltissimi composti chimici artificiali, che le soglie d'assorbimento variano per moltissime ragioni e, per i composti di Cl in particolare, anche quando a parità di struttura c'è o non c'è acqua di cristallizzazione.

La dimostrazione finale che esiste davvero un "effetto strutturale" si deve a Richard Glocker (1932), che la maggior parte del suo lavoro porterebbe a classificare un bio-cristallografo, anche se il suo maggiore e più duraturo contributo alla

tecnoscienza è un manuale sull'uso dei raggi X in metallografia. Analizzando una serie di solfuri, egli osservò che la lunghezza d'onda della linea K dello ione S^{2-} si sposta linearmente e in misura diversa a seconda del numero di coordinazione del catione con cui si lega, cioè a dire dipende dal tipo di struttura nel suo complesso, che appunto è quella che è determinata tramite XRD (Fig. 1).

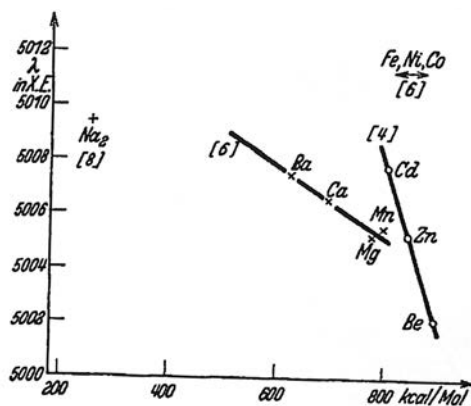


Fig. 1. Kantenwellenlänge für S^{2-}

- + = CaF_2 -Typus (Ionengitter).
- × = $NaCl$ -Typus (Ionengitter).
- o = ZnS -Typus (Übergangstypus zu homöopolarer Bindung).
- ←→ = $NiAs$ -Typus (Übergang zu metallischer Bindung).
- [] = Koordinationszahl.

Fig. 1. Effetto strutturale (da R. Glocker, 1932 p. 537 Fig. 1): l'energia d'assorbimento della soglia K dello zolfo cambia col cambiare del poliedro di coordinazione del catione coordinato, pur rimanendo costante la valenza dell'anione S^{2-} .

Fu, quindi, facendo tesoro di varie esperienze tanto positive quanto negative accumulate in vari anni da molti autori che J. Donald Hanawalt (1928) poté spiegare una strana struttura fine osservata alla soglia L_{III} del Pd nel Pd_2H : si trattava di un effetto combinato della presenza nel composto dei due ioni Pd^{2+} e Pd^{4+} coordinati entrambi dall'idrogeno. Si comprende facilmente ora come, generalizzando questi risultati, Linus Pauling (1929) abbia potuto generalizzare l'idea che il «*chemical shift*» (Fig. 2) è dovuto all'effetto di schermatura indotto sul catione che assorbe i raggi X da parte degli anioni che gli stanno intorno. In quello stesso anno Pauling pubblicava «*The nature of the chemical bond*», in cui, come configurazione dell'ottetto, rigetta l'ipotesi poliedrica di N. L. Lewis e accetta quella quasi-sferica di Kossel e Sommerfeld. Il libro è un classico della letteratura chimica che ha influito su tutto lo sviluppo teorico dei composti per decenni e che continua ancora a influire. Nello sviluppo della Chimica moderna, dunque, è fondamentale il contri-

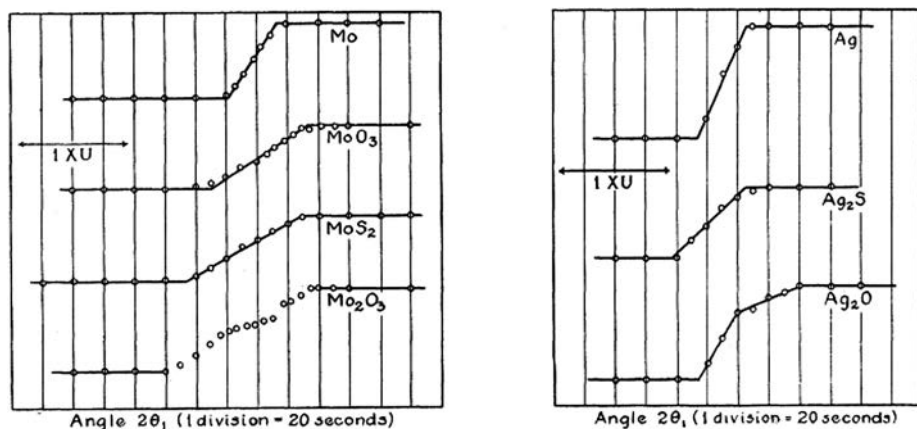


Fig. 2. Effetto chimico (da B. Davis & H. Purks, 1927, p. 419): l'angolo di massimo assorbimento varia in funzione del legame chimico istaurato tra due metalli e gli anioni di natura diversa che ad essi si legano, talora in numero diverso.

buto della XAS o, se si preferisce, della teoria intuita per primo nel 1916 da Kossel, sviluppata ulteriormente in un suo lavoro congiunto con Sommerfeld (Kossel & Sommerfeld, 1919) e portata da lui a completezza subito dopo (Kossel, 1920)!

Gli anni tra il 1920 e il 1930 sono quelli in cui è stata misurata sperimentalmente ogni particolarità dello spettro d'assorbimento dei raggi X che abbia poi avuto un riflesso sulla conoscenza chimica e fisica di un composto, anche complesso. La comprensione del fenomeno osservato, però, non fu immediata, ma procedette a tentoni – come già si è visto – immettendo talvolta nella letteratura anche una serie di interpretazioni sbagliate di evidenze che, per altro, erano sperimentalmente corrette. Ne faccio seguire alcuni esempi, ottimisticamente scelti tra quelli il cui esito fu positivo³.

Nel 1924 Coster aveva riscontrato l'esistenza di una linea (che egli chiamò *white line* perché così appariva nei negativi dei suoi fotogrammi) che si presentava a lunghezza d'onda maggiore della soglia d'assorbimento K di metalli come Ti, Cr, Mn (Fig. 3) e di quella L_{III} di Sn, Sb, Te e I. Nel primo caso, Lindh (1925 p. 218) spiegò il fenomeno con il sovrapporsi di due soglie dovuto a una riduzione operata dai raggi X su una parte del metallo di transizione presente nel composto esaminato (e.g., Ti nel TiO_2): dava cioè ragione all'idea della Chamberlain. Coster però non fu convinto e con J. H. van der Tuuk (1926) mostrò che la sua *white line* c'era anche quando si prestava la massima attenzione a evitare possibili riduzioni o ossi-

³ Si può imparare anche dagli sbagli (e due ne sono riferiti nel testo), ma lo sviluppo generale di una tecnoscienza richiede che essi non siano troppi, bensì siano in minoranza rispetto ai successi tecnologici, così da permettere poi un miglioramento della teoria.

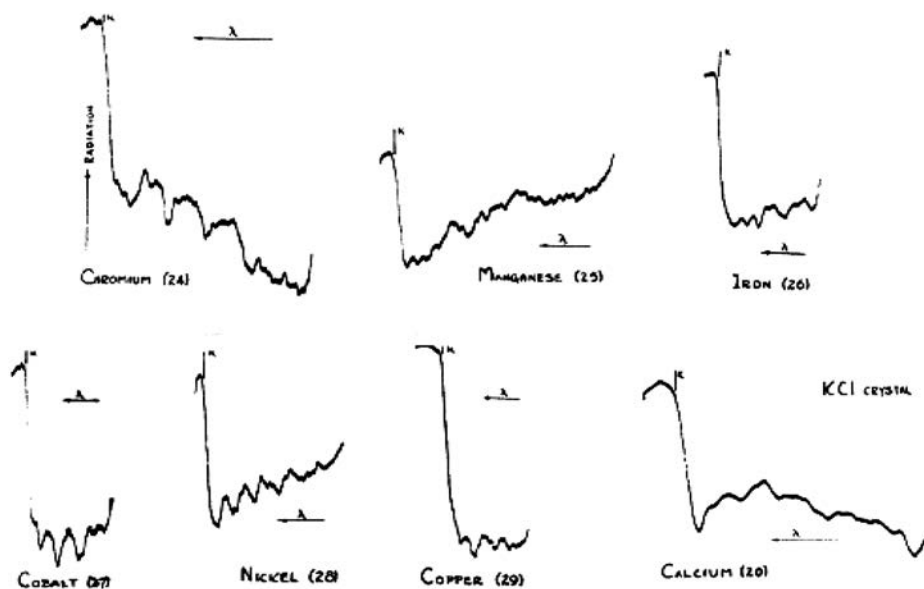


Fig. 3. Pre-soglia (da B. Kievit & G. A. Lindsay, 1930 p. 658): il picco che precede la soglia negli elementi della prima serie di transizione è una effettiva pre-soglia da interpretare nel contesto di tutta la soglia K d'assorbimento.

dazioni, purché il cristallo analizzatore fosse adeguatamente sensibile. Si trattava, quindi, di un qualcosa di reale che era sfuggito ai ricercatori precedenti, probabilmente a causa del loro sistema di rivelazione meno sensibile. La *white line* andava attribuita a un effetto che coinvolge gli elettroni periferici dell'atomo, oltre che quelli dello strato K prossimi al nucleo (Coster & van der Tuuk, 1926 p. 379).

La dimostrazione finale che esiste davvero una struttura fine che precede la soglia (quella che ora noi chiamiamo *pre-edge* o pre-soglia) si deve a G. A. Lindsay & H. R. Voorhees (1928) in uno studio della soglia $Fe K$ che presenta una struttura ben più complessa di un'unica *white line*. Il suo significato, tuttavia, non fu capito se non molto più tardi (cfr. Mottana & Marcelli, 2015 pp. 291-292), quando ne fu dimostrata l'esistenza solo negli elementi di transizione. Un suo uso non fu possibile se non ancora più tardi, quando fu possibile determinarne, con irraggiamenti di maggiore potenza come quello della luce di sincrotrone, la struttura fine interna che non è singola ma almeno tripartita. Non si trattava, quindi, di un problema connesso col sistema rivelatore, ma con la potenza del raggio X incidente. La struttura della pre-soglia fornisce informazioni di grande interesse chimico-fisico come il numero di coordinazione e gli stati di ossido-riduzione (speciazione) dell'atomo esaminato nel particolare composto studiato. Tipico è proprio il caso del Fe , che in Mineralogia acquista grande importanza petrogenetica, ma molti risultati utili sono stati ricavati quantitativamente anche per As , Cr , Mn , V e, più in generale, per ogni

atomo che può assumere diversi stati di valenza e, conseguenza del suo diverso raggio allo stato ionizzato, diversi numeri di coordinazione. Da queste misure prende origine, tra l'altro, la Geochimica ambientale, che è uno dei più floridi campi di ricerca applicata attuali.

Una seconda, importante novità, fu messa in luce prima da G. A. Lindsay & G. D. Van Dyke (1926) poi, con maggiore precisione, da Lindsay & Voorhes (1928) nel medesimo studio sul Fe e sui suoi composti in cui avevano convalidato la presoglia scoperta da Coster (1924). Fino ad allora lo spettro d'assorbimento dei raggi X aveva riguardato la soglia propriamente detta, vale a dire una zona limitata attorno alla posizione di massimo annerimento della pellicola fotografica usata come rivelatore. Diverse tonalità d'annerimento potevano o precedere oppure seguire la soglia, ma erano limitate a un piccolo numero di lunghezze d'onda (o frequenze, o energie – quale che fosse l'unità di misura scelta). Lindsay e i suoi collaboratori identificarono ora una seconda zona in cui si manifestava un annerimento (*sekundäre Absorption*), minore per intensità, ma tale comunque da interrompere la regolare decrescita dell'annerimento del fondo. Nel Fe, questa nuova zona strutturata e modulata nella sua intensità si presentava a svariate lunghezze d'onda più in là della soglia *K*. Studi successivi dimostrarono che questa struttura secondaria è costituita da un certo numero di oscillazioni che si manifestano a partire da una certa distanza dalla soglia (e in una continuità con essa, poiché il limite superiore della soglia non è stato mai esattamente definito e probabilmente è variabile a seconda dei diversi elementi). In linea teorica, in uno spettro, la soglia d'assorbimento, se non è interferita da altre soglie, continua con oscillazioni, attenuandosi, fino all'infinito. Le strutture secondarie sono presenti nei solidi sia cristallini sia amorfi, sia nei liquidi, sia nei gas (Fig. 4), il che rende la XAS una tecnica polivalente, molto più risolutiva della XRD.

All'inizio degli anni '30, il sempre maggior numero di spettri acquisiti sui più svariati composti stava diventando ingestibile. La ripresa fotografica era stata in larga misura abbandonata e le era subentrata quella tramite camera di ionizzazione (suggerita nel 1913 da W. H. Bragg, ma non ben accettata perché non forniva immagini incontrovertibili). La camera di ionizzazione non divenne comune finché non fu in qualche modo standardizzata in più di un laboratorio. Erano, inoltre, state usate fino a quel momento le più diverse unità e modalità di misura sia per posizionare sia per quantificare l'intensità del fenomeno. Si imponeva una standardizzazione addirittura a livello internazionale e ciò avvenne, in un momento anche piuttosto particolare della ricerca scientifica, quando l'inglese (o, meglio, l'anglo-americano) stava sostituendo il tedesco come lingua veicolare della Fisica. B. B. Ray (1929) propose di chiamare «struttura fine» (*Feinstruktur*; diventato poi *fine structure*) ciò che si osservava presso la soglia *K* e «struttura secondaria» (*sekundäre K-Absorptionkante*; poi *secondary structure*) la nuova struttura estesa lontana dalla soglia *K* che era stata rivelata da Lindsay. Poco dopo Ralph Kronig (1931) propose di proiettare gli spettri su una scala lineare in cui l'ascissa fosse espressa in energia

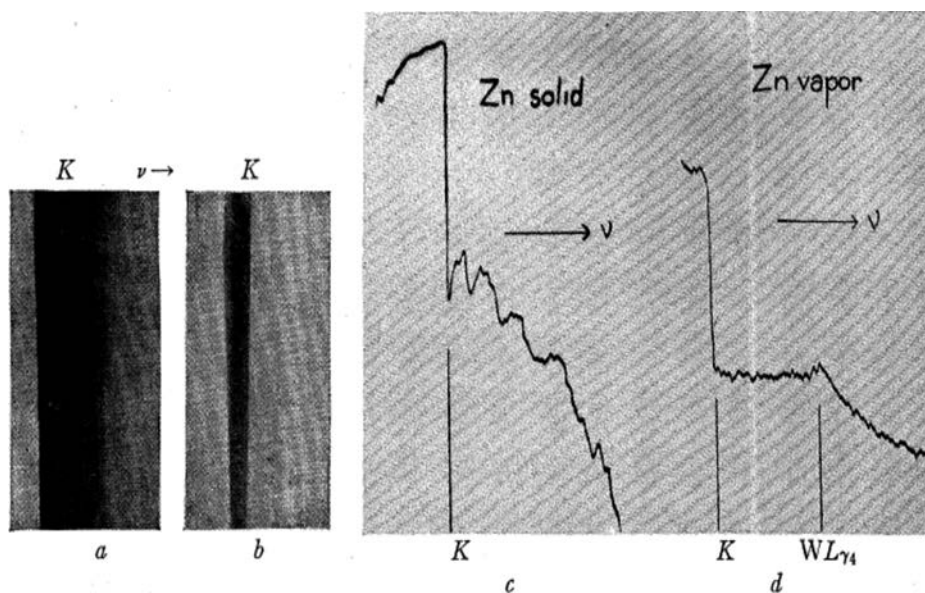


Fig. 4. «Sekundäre Absorption» (equivalente alla struttura estesa, ma non registrata nella sua interezza) nello Zn in fase solida metallica e in fase vapore. A sinistra l'immagine fotografica, a destra la sua relaborazione al densitometro (da J. D. Hanawalt, 1931, p. 723 Fig. 6 a, b, c, d).

(eV) e dove l'origine era il valore E_0 della soglia. Infine, fu raggiunto un accordo internazionale su una proposta di F. K. Richtmyer & S. W. Barnes (1934), per cui i grafici XAS hanno l'ascissa in eV e l'ordinata è data dal logaritmo del rapporto dell'intensità misurata subito prima (I_0) e subito dopo (I_1) la struttura misurata. Questo rapporto non è altro se non il coefficiente A della legge di Beer-Lambert, $I_1/I_0 = e^{-A}$, in cui A è l'assorbanza del campione.

Nel 1935 la parte sperimentale della XAS poteva dirsi conclusa, per quanto riguarda la potenza delle sorgenti di raggi X disponibili e i metodi di rivelazione relativi, anche se negli anni successivi fiorirono gli studi sperimentali per cercare di dare supporto a un'interpretazione fisico-matematica alternativa o integrativa a quella proposta da Kronig (cfr. Stumm von Bordwehr, 1989). Il confronto tra uno spettro sul Cu metallico eseguito nel 1955 e valutato poi da Leonid V. Azároff (1963) per le sue peculiarità, con quello del Cu ripreso da Coster & Veldkamp (1931) e studiato da Kronig nel 1932 per dare un migliore sostegno alla sua teoria, può servire d'esempio dello stato di sviluppo stazionario più che decennale della XAS da sorgenti convenzionali di raggi X.

La grande, grandissima evoluzione si ebbe solo quando come fonte dei raggi X fu usata la radiazione da sincrotrone. Essa ridusse drasticamente il tempo operativo richiesto: da una settimana e più di riprese si passò a pochi minuti di esposizione. Il primo spettro registrato da radiazione di sincrotrone proveniente da un

anello d'accumulazione è degli anni '70 (Eisenberg *et al.*, 1974; cfr. Mottana e Marcelli, 2015 p. 280 Fig. 2). Questo spettro non è il primo esempio di progresso tecno-scientifico nel settore dell'assorbimento dei raggi X, ma è un indice incontrovertibile di un salto di qualità formidabile. Ancora più a lungo si dovette attendere perché la XAFS diventasse un metodo comunemente applicato in Chimica e contribuisse a un avanzamento significativo di questa materia, soprattutto nello studio dei catalizzatori e dei processi di reazione.

Conclusione

Ciò che, in effetti, ancora mancava era una teoria unificante che, appoggiandosi sulla ben collaudata teoria di Kossel sullo spettro di soglia, sapesse spiegare anche lo spettro secondario. Si accinsero a ciò fisici e chimici di varie scuole e, in particolare, per un trentennio, ebbe una forte risonanza la teoria sviluppata da Ralph Kronig (1931, 1932a, 1932b), anche se subì numerose modificazioni. Poi il gruppo costituito alla fine degli anni '60 da Farrel Lytle, Dale Sayers e Ed Stern (1971, 1974, 1975; cfr. Mottana & Marcelli, 2015 pp. 283-285) ne sviluppò un'altra che era in grado, basandosi sull'analisi di Fourier, di ricavare valori quantitativi dal solo spettro secondario (ri-denominato, secondo un'abitudine invalsa in USA, con l'acronimo EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), rendendo la struttura presso la soglia (ri-denominata, sempre in acronimo, XANES: *X-ray Absorption Near Edge Structure*) un complemento qualitativo, utile, ma solo indicativo della valenza e della coordinazione e non quantizzabile. Le misure d'assorbimento eseguite al sincrotrone, che sono molto ben risolte anche presso la soglia, hanno per quasi cinquant'anni sfidato i teorici (tanto fisici quanto chimici) a produrre una teoria che non solo simulasse graficamente, ma interpretasse anche quantitativamente questa regione e, se possibile, le due regioni insieme, cioè l'intero spettro (cfr. Mottana & Marcelli, 2015 p. 288).

Si cerca ora, quindi, di passare sempre più integralmente da XAS a XAFS, così che questa diventi un metodo cristallografico realmente quantitativo, secondo un auspicio ormai antico (Stern, 1978). Non è solo una questione strumentale, legata al potenziamento della sorgente di raggi X. È, piuttosto, una questione epistemologica: visto il successo del calcolo matematico nell'estrarre informazioni quantitative dall'EXAFS, si è andata sviluppando una ricerca sempre più articolata di un algoritmo idoneo a estrarre dati quantitativi anche dallo XANES e, contemporaneamente, si è cercato di riunificare le due regioni sotto una teoria unitaria. Non ci si è ancora riusciti, ma l'utilità pratica dei dati singoli è tale da far ritenere che la spettroscopia d'assorbimento dei raggi X (ora XAFS) avrà ancora una lunga vita e darà a coloro che la praticano numerose soddisfazioni.

Riconoscimenti. Questo testo è la versione italiana semplificata di un altro testo in inglese in cui affronto lo sviluppo della XAS dai tempi eroici all'inizio dell'utilizzazione della radiazione da sincrotrone come sorgente dei raggi X. Ringrazio Augusto (Claudio) Marcelli, con cui ho condiviso varie fasi del progetto, e Marco Taddia e Mario Berrettoni che, invitandomi a esporre i miei risultati alla platea dei Chimici, mi hanno consentito di accertare il grado di interazione che ho finora raggiunto con gli specialisti del mio auditorio, costituito per l'occasione dagli aderenti al Gruppo Nazionale per la Storia e i Fondamenti della Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- Azároff, L.V., 1963. Theory of extended fine structure of x-ray absorption edges. *Reviews of Modern Physics*, 35 [4]: 1012-1022.
- Bachelard G., 1953. *Le matérialisme rationnel*. Paris, Presses universitaires de France, Bibliothèque de philosophie contemporaine (ed. it. 1975: *Il materialismo razionale*; trad. L. Semerari, Bari, Dedalo).
- Bergengren J., 1920a. Über die Röntgenabsorption des Phosphors. *Zeitschrift für Physik*, 3: 247-249.
- Bergengren J., 1920b. Sur les spectres d'absorption du phosphore pour les rayons X. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 171: 624-626.
- Bohr N. & Coster D., 1923. Röntgenspektren und periodisches System der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 22: 342-374.
- Brogie M. de & Dauvillier A., 1920. Sur la structure fine des discontinuités d'absorption dans les spectres de rayons X. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 171: 626-627.
- Chamberlain K., 1925. The fine structure of certain X-ray absorption edges. *Physical Review*, 26: 525-536.
- Coster D. & Veldkamp J., 1931. Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in der Nähe der K-Absorptionskante der Elemente Cu und Zn. *Zeitschrift für Physik*, 70: 306-316.
- Coster D. & van der Tuuk J.H., 1926. The fine structure of the X-ray absorption edge in the K-series of argon and its possible interpretation. *Nature*, 117: 586-587.
- Coster D., 1924. Über die Absorptionsspektren im Röntgengebiet. *Zeitschrift für Physik*, 25: 83-98.
- Davis B. & Purks H., 1927. Note on the effect of chemical combination on the structure of the K absorption limit. *Physical Review*, 32: 336-338.
- Eisenberg P., Kincaid B., Hunter S., Sayers D.E., Stern E.A., Lytle F. (1974) *EXAFS measurements at SPEAR*; pp. 806-807 in E.E. Koch, R. Haensel & C. Kunz (eds.): *Vacuum ultraviolet radiation physics: Proceedings of the 4th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg, July 22-26, 1974*. Pergamon, Oxford; Vierweg, Braunschweig.
- Fricke H., 1920. The K-characteristic absorption frequencies for the chemical elements magnesium to chromium. *Physical Review*, 16: 202-215.
- Glocker R., 1932. Gitterbindungskräfte und Röntgenspektrum. *Naturwissenschaften* [H. 29, 15.7.32]: 536-539.
- Hanawalt J.D., 1928. The influence of the presence of hydrogen on the L_{III} X-ray absorption edge of palladium. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14: 953-957.
- Hanawalt J.D., 1931. The dependence of X-ray absorption spectra upon chemical and physical state. *Physical Review*, 37: 715-726.

- Kievit B. & Lindsay G.A., 1930. Fine structure in the X-ray absorption spectra of the K series of the elements calcium to gallium. *Physical Review*, 36: 648-664.
- Kossel W. & Sommerfeld A., 1919. Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei Serienspektren. *Verhandlungen der Deutscher Physikalische Gesellschaft* (2), 21: 240-259.
- Kossel W., 1916. Über die Molekülbildung als Frage des Atombaus. *Annalen der Physik* (4), 49: 229-324.
- Kossel W., 1920. Zum Bau der Röntgenspektren. *Zeitschrift für Physik*, 1: 119-134.
- Kronig R., 1931. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. *Zeitschrift für Physik*, 70: 317-323.
- Kronig R., 1932a. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II. *Zeitschrift für Physik*, 75: 191-210.
- Kronig R., 1932b. Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III. *Zeitschrift für Physik*, 75: 468-475.
- Lindh A.E., 1921. Zur Kenntnis des K-Röntgenabsorptionsspektrums von Chlor. *Zeitschrift für Physik*, 6: 303-310.
- Lindh A.E., 1925. Über die K-Röntgenabsorptionsspektren der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn und Fe. *Zeitschrift für Physik*, 31: 210-218.
- Lindsay G.A. & Van Dyke G.D., 1926. The K X-ray absorption of calcium in calcite, gypsum, and fluorite. *Physical Review*, 28: 613-619.
- Lindsay G.A. & Voohrees H.R., 1928. The K X-Ray Absorption Edge of Iron. *The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science* (7), 6: 910-921.
- Lytle F.W., Sayers D.E. & Stern E.A., 1975. Extended X-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. *Physical Review*, B 11: 4825-4835.
- Mottana A. & Marcelli A., 2015. The historical development of X-ray Absorption Fine Spectroscopy and of its applications to Materials Science; in R. Pisano (Ed.): *A Bridge between Conceptual Frameworks. Sciences, Society and Technology Studies* (History of Mechanism and Machine Science, 27). Springer, Dordrecht.
- Mottana A., 2014. 1913-2013 - The centennial of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS): evidences about a question still open. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 196: 14-19.
- Pauling L., 1929. Photo-ionization in liquids and crystals and the dependence of the frequency of X-rays absorption edges on chemical constitution. *Physical Review*, 34: 954-963.
- Ray B.B., 1929. X-Ray Absorption Limits and the Distribution of Electrons Round the Atom. *Indian Journal of Physics*, 3: 477-488.
- Richtmyer F.K. & Barnes S.W., 1933. On the determination of the shape, wavelength and width of an X-Ray absorption limit. *Physical Review*, 43: 754.
- Sayers D.E., Stern E.A. & Lytle F.W., 1971. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review Letters*, 27: 1204-1207.
- Siegbahn M. & Friman E., 1916. Über einen Vakuumspektrographen zur Aufnahme von Hochfrequenzspektren und eine mit denselben ausgeführte Vorläufige Untersuchung der seltenen Erden. *Physikalische Zeitschrift*, 17: 176-178.
- Siegbahn M., 1924. *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*. (2nd ed., 1931). Springer, Berlin. (*The spectroscopy of X-rays* (1925: translated with the author's addition by G.A. Lindsay). Oxford University Press, London).
- Sommerfeld A., (1919). *Atombau und Spektrallinien*. Vierweg, Braunschweig.
- Stelling O., 1928. Über die Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren. VII. Allgemeine Übersicht über die erhaltenen Resultate. *Zeitschrift für Physik*, 50: 506-530.

- Stern E.A., 1978. *Development of XAFS into a structure determination technique*, pp. 323-340 in A. Haase, G. Landwehr & E. Umbach (eds.): *Röntgen centennial: X-rays in natural and life sciences*. World Scientific, Singapore.
- Stenström W., 1918. Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektren. M-Reihe. *Annalen der Physik*, (4), 57: 347-375.
- Stern E.A., Sayers D.E. & Lytle F.W., 1975. Extended X-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters, *Physical Review*, B 11: 4836-4846.
- Stumm von Bordwehr R., 1989. A history of the X-ray absorption fine structure. *Annales de Physique*, 14: 377-465.
- Wentzel G., 1922. Röntgenspektren und chemische Valenz. *Naturwissenschaften* [H. 19 – 12.5.1922]: 464-468.