

I PRIMI ESPERIMENTI DI FISICA DELLO STATO SOLIDO

Martino Grandolfo

Dal punto di vista storico, la prima organizzazione di ricerche dichiaratamente di Fisica dello Stato solido all'interno del Laboratorio di Fisica può farsi risalire tra la fine degli anni '50 e gli inizi degli anni '60. In effetti, nel documento "Piano organizzativo al 15 novembre 1958" stilato da Mario Ageno poco prima di assumere la direzione del Laboratorio, il termine Fisica dello Stato solido non compare e l'unico collegamento a questa disciplina può trovarsi nell'ivi menzionato VI Reparto (Spettrografia di massa), diretto da Mario Chiozzotto. La decisione di attivare un Reparto di Fisica dello Stato solido si concretizzò con l'incontro di Ageno con Gianni Ascarelli.

Gianni Ascarelli si era laureato in Fisica a Roma, dopo una prima laurea conseguita a San Paolo (Brasile) dove la sua famiglia, a causa delle leggi razziali, nel 1938 si era trasferita da Roma. I suoi interessi lo avevano portato ben presto negli USA (MIT, Università dell'Illinois), per rientrare successivamente a Roma nel 1960. Fu nei primi mesi del 1961 che Ascarelli iniziò a frequentare il Laboratorio di Fisica, invitato da Ageno a dirigere il neonato Reparto di Fisica dello Stato solido, che sostituiva il precedente Reparto di Spettrografia di massa. Quanto detto è chiaramente deducibile dalla lettura di un Rapporto interno (ISS, 1962) volto a illustrare le principali caratteristiche tecnico-scientifiche e organizzative del Reparto. Nel Rapporto, tra l'altro, si legge che "Il Reparto di Fisica dello Stato solido ha iniziato la sua attività nella seconda metà del 1961, al rientro dagli Stati Uniti del Dr. Ascarelli, che ha assunto le funzioni di capo reparto. Il lavoro di ricerca è rimasto pertanto, per tutto il 1961, in quello stadio iniziale che contempla essenzialmente l'impianto e la messa a punto delle tecniche fondamentali" ed è mostrata la suddivisione in Reparti e Servizi dei Laboratori di Fisica (Figura 1), con Ascarelli indicato

come Direttore del 6° Reparto (Fisica dello Stato solido) e Chiozzotto quale Direttore del 4° Reparto (Fisica dei raggi X), responsabilità che aveva avuto anche in precedenza, ma solo come facente funzione. Lo stesso Rapporto permette di conoscere anche la strumentazione a quel tempo in dotazione al nuovo Reparto, costituita da un banco per misure con microonde, da un elettrometro a corda vibrante della Cary App. Phys. Co, da un apparecchio per la purificazione a zone, da un sistema di recupero di gas elio, da un sistema di dewar per misure ottiche a bassa temperatura e dallo spettrometro di massa della Italelettronica mod. SP21B, ereditato dal disattivato Reparto di Spettrografia di massa. La decisione di attivare un Reparto di Fisica dello Stato solido mostra l'apertura mentale che contraddistingueva Mario Ageno che, già nel 1960, aveva compreso con chiarezza che in Laboratorio dovesse essere presente un reparto che, in generale, si occupasse di struttura della materia e andasse a completare le tematiche scientifiche di base già trattate.

Il principale interesse di Ascarelli in quegli anni era rivolto allo studio delle proprietà dei semiconduttori (principalmente germanio e silicio), cui fornì pionieristici contributi nell'ambito della spettroscopia, attraverso lo sviluppo innovativo di alcune tecniche di modu-

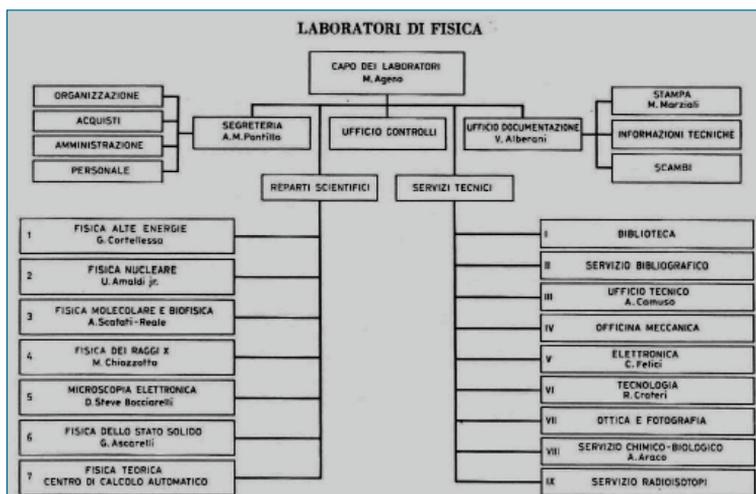


Figura 1 - Schema organizzativo dei Laboratori di Fisica, con la suddivisione in Reparti scientifici, Servizi tecnici e strutture direttamente afferenti al Capo dei Laboratori (1962).

lazione da lui stesso progettate e lo studio dei fenomeni di risonanza magnetica in semiconduttori drogati (Ascarelli, 1962a, 1962b). Fu da lui inizialmente utilizzata in Laboratorio la tecnica della fusione a zone, un metodo di purificazione del silicio in cui silicio di grado metallurgico veniva riscaldato entro un lungo cilindro di vetro, partendo da una delle sue estremità, fino a quando questa iniziava a fondersi. La bobina ad alta temperatura veniva lentamente spostata lungo il materiale, mantenendo una sua piccola porzione fusa mentre la massa si raffreddava e solidificava nuovamente dietro di essa. Poiché la maggior parte delle impurità tendeva a rimanere nella parte fusa, piuttosto che a solidificarsi di nuovo, alla fine del processo queste risultavano spostate nell'ultima parte della barra. Questa estremità veniva quindi tagliata e gettata via e si ripeteva il processo per raggiungere, se necessario, un grado di purezza ancora più elevato.

Quella che era sembrata essere una situazione caratterizzata da grandi prospettive di sviluppo futuro si trasformò però, in pochi mesi, in un significativo problema organizzativo, con motivazioni essenzialmente legate alle forti personalità di Ageno e Ascarelli, che non tardarono molto a scontrarsi rinforzando, fra continui alterchi, la decisione di Ascarelli di lasciare definitivamente l'Istituto e l'Italia per trasferirsi, nel 1964, alla Purdue University (West Lafayette, Indiana).

Nel maggio del 1962, al fine di collaborare con Ascarelli, era arrivato in Istituto il giovane Pietro Luigi Indovina, per tutti Piero, da poco laureatosi all'Università di Palermo sotto la guida di Ugo Palma e Beatrice Vittorelli Palma, che avevano sviluppato la tecnica della risonanza paramagnetica elettronica (EPR). Piero aveva svolto una tesi su "Un probabile fenomeno cooperativo dovuto all'effetto tunnel in alcuni alogenuri di Nickel esammoniato". Dopo un colloquio avuto con Ageno e Ascarelli, fu chiamato da Ageno a collaborare nel campo delle Risonanze Magnetiche, in cui aveva una formazione di base. Le Risonanze Magnetiche non solo avrebbero avuto un grande sviluppo nel Laboratorio di Fisica, ma avrebbero anche contribuito alla formazione di molti ricercatori, sia nel Laboratorio che all'interno dell'ISS.

Piero Indovina ebbe modo d'interagire con Gianni Ascarelli solo per pochi mesi e, come già indicato in precedenza, rimase solo ad affrontare, insieme al valido tecnico Giovanni Nalini (per tutti Gian-

ni), l'arduo problema della realizzazione di un reparto di Fisica dello Stato solido, con la definizione di una chiara messa a punto dei temi da affrontare. I primi temi furono lo studio delle proprietà dei solidi alle frequenze delle microonde e lo sviluppo della metodologia della tecnica della fusione a zone, non completato da Gianni Ascarelli per motivi di tempo.

A questo punto, per chiarire il prosieguo degli avvenimenti, è necessario spendere qualche parola su chi scrive. Io avevo messo piede per la prima volta in Laboratorio il 5 novembre 1962, quando insieme a Sandro Ruggiero (entrambi studenti del terzo anno di Fisica) chiedemmo ad Ageno la possibilità di svolgere nei Laboratori di Fisica il lavoro di preparazione della nostra tesi di laurea. Fummo entrambi accettati e, seguendo le nostre inclinazioni, Sandro iniziò a interessarsi con Guido Missoni di luce di Sincrotrone mentre io, con interessi maggiormente rivolti alla Fisica nucleare, cominciai a lavorare sotto la guida di Giorgio Cortellessa, allora Direttore del 1° Reparto (Fisica delle alte energie), che mi assegnò una tesi sperimentale, da svolgersi presso l'Elettrosincrotrone di Frascati, su "Misure di fotoproduzione di mesoni π^+ mediante coincidenze neutrone-pione".

Mi laureai nel novembre del 1964 e, nei due anni di attività per la tesi, ebbi solo pochissimi e casuali incontri con Gianni Ascarelli e con Piero Indovina, dagli interessi così lontani dalla Fisica nucleare. Qualche giorno dopo la mia laurea, Ageno mi convocò nel suo studio per congratularsi con me per la laurea ma anche per mettermi al corrente di alcune sue idee organizzative. A posteriori, posso dire che quel colloquio avrebbe avuto una ricaduta fondamentale e inattesa su tutta la mia futura vita di ricercatore. In poche parole, Ageno mi mise al corrente della situazione precaria venutasi a creare con la partenza di Ascarelli e mi pose la questione sostanzialmente nei seguenti termini: "ritengo che la Fisica dello Stato solido sia una branca moderna da sviluppare, cui il Laboratorio ha interesse a fornire risorse finanziarie e umane mentre i due Reparti focalizzati su argomenti di Fisica del nucleo (Fisica delle alte energie e Fisica nucleare) godono già della presenza di personale sufficiente allo svolgimento delle ricerche in programma". In altre parole, se io desideravo continuare a lavorare in Fisica nucleare ero ovviamente libero di farlo, ma scegliendo strade diverse dall'Istituto Superiore di Sanità. Altra possibilità era quella che io scegliessi di diversificare

i miei interessi da quelli che avevano caratterizzato la mia tesi di laurea, cominciando a interessarmi di Fisica dello Stato solido e affiancando Piero Indovina all'interno del 6° Reparto. Ageno mi dette due settimane di tempo per riflettere sulla sua proposta, parlare con Piero Indovina e fargli conoscere la mia decisione in merito.

Quale sia stata la mia decisione è facilmente comprensibile dal fatto che sia io a scrivere queste note e questo spiega anche perché passai tutte le vacanze di Natale di quell'anno a studiare il *Modern Theory of Solids* di Frederick Seitz. Non conoscevo praticamente nulla di Fisica dello Stato solido e il libro, la cui lettura mi era stata consigliata dallo stesso Piero Indovina, mi sembrò a quel tempo enormemente difficile e vasto anche se mi accorsi presto, con personale soddisfazione, che la sua lettura diventava sempre più facile e comprensibile con il passare del tempo. Devo anche dire che un grande aiuto mi venne, nella mia non facile transizione, anche dalla stessa interazione con Piero Indovina, cui mi legò subito una forte simpatia umana, presto trasformatasi in duratura e profonda amicizia. Della mia scelta fu particolarmente lieto anche Piero Indovina perché capì subito che, con l'arrivo in reparto di un altro ricercatore, il suo sviluppo sarebbe stato ben più realistico.

La prima problematica affrontata fu quella dello studio delle proprietà dielettriche dei solidi (in particolare germanio e plexiglass) alle frequenze delle microonde, inizialmente svolto con il banco a microonde realizzato in Reparto (Figura 2) con la preziosa collaborazione tecnica di Gianni Francesco Mariutti che, decenni dopo,

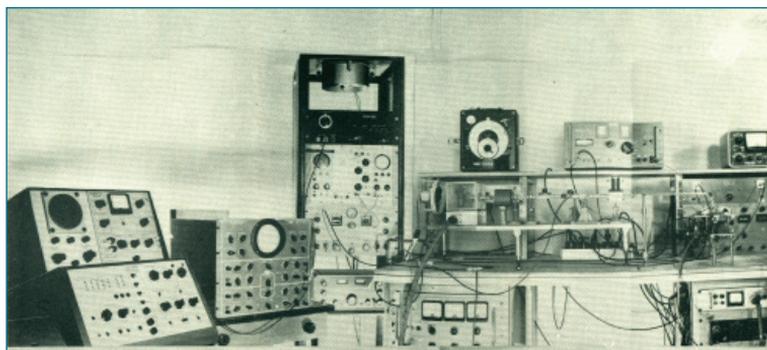


Figura 2 - Il banco a microonde operante nell'intervallo di frequenze comprese fra 26 e 40 GHz realizzato, nel 1965, presso il Reparto di Fisica dello Stato solido.

avrebbe poi assunto la direzione del Reparto. Il banco a microonde permetteva di applicare un metodo, sviluppato da Roberts e von Hippel, basato sullo studio del sistema di onde stazionarie generato in una guida d'onda cortocircuitata e terminata con un campione del solido in studio. La messa a punto del banco a microonde completava quanto iniziato da Indovina e costituiva un'apparecchiatura sperimentale di eccellenza per lo studio delle proprietà dielettriche dei solidi in funzione della frequenza nella regione delle microonde (Grandolfo e Indovina, 1965a, 1965b, 1966a, 1966b). Usando questa metodologia venne effettuata anche una misura della costante dielettrica del germanio nella regione delle onde millimetriche (Grandolfo e Indovina, 1969) che mise in evidenza un netto segnale, subito attribuito alla risonanza di plasma prevedibile in base ad alcuni risultati preliminari di Gibson (1956).

Nel 1965 Gianfranco Chiarotti si era trasferito da Messina a Roma portando con sé i suoi più giovani e stretti collaboratori e questo ebbe, poco dopo, profonde ripercussioni anche sulle attività svolte all'interno del Reparto. Chiarotti contattò infatti Ageno nell'ottobre del 1966, proponendogli l'avvio di una collaborazione in fisica dello stato solido che venne da questi subito accettata. Le discussioni che seguirono, all'interno del Reparto, per definire le modalità di questa collaborazione mostrarono subito l'interesse preponderante di Piero Indovina per le risonanze magnetiche e portò allo sviluppo di due linee di ricerca distinte, la prima rivolta alla risonanza magnetica nucleare (RMN), l'altra relativa allo studio delle proprietà ottiche dei solidi. Fu in questo secondo filone che si realizzò la collaborazione di chi scrive con Adalberto Balzarotti, per tutti Camillo – uno dei giovani del gruppo citato – allora assistente presso l'Università di Roma e professore incaricato all'Università dell'Aquila.

Il primo argomento della nostra collaborazione fu lo studio dei composti lamellari, a cominciare dalla grafite. La grafite è una sostanza caratterizzata da una forte anisotropia rispetto a un asse cristallino (asse c) e, a causa della grande separazione esistente fra i piani reticolari normali all'asse c, lo studio delle sue proprietà elettroniche e ottiche può essere svolto con buona approssimazione adottando un modello bidimensionale (da cui il termine lamellare). Questo interesse derivò dal fatto che, nei mesi precedenti, Franco Bassani e Giuseppe Pastori

Parravicini (1967) avevano mostrato che un uso semiempirico del metodo dell'elettrone fortemente legato portava, nell'approssimazione bidimensionale, a predire una struttura a bande della grafite che permetteva di spiegare molte delle sue proprietà ottiche. In particolare, la teoria forniva un valore per la soglia delle transizioni fra bande σ di circa 6 eV di cui, però, non si trovava traccia nelle misure di riflettività allora disponibili. Scopo dell'esperimento era quello di riuscire a mettere in evidenza la soglia fra le bande σ della grafite, così confermando la natura delle transizioni previste dalla teoria di Bassani e Pastori Parravicini. Poiché sapevamo di voler evidenziare una struttura estremamente debole, decidemmo di applicare una tecnica allora da poco descritta in letteratura, la spettroscopia modulata. Con il termine di spettroscopia modulata viene indicata la tecnica attraverso cui è possibile valutare la variazione indotta dalla modulazione periodica di un qualche parametro esterno nello spettro d'assorbimento o di riflettanza di un solido. Questa tecnica spettroscopica si era dimostrata estremamente sensibile, capace di evidenziare, anche a temperatura ambiente, strutture difficilmente osservabili con le normali tecniche spettroscopiche e, in misure di riflettività, era stata realizzata utilizzando come parametro esterno modulante, tra l'altro, un campo elettrico (elettroflettanza), la temperatura del campione (termoriflettanza) o un fascio laser (fotoriflettanza).

Fu sulla base di tutte le considerazioni precedenti che si decise di effettuare un esperimento di termoriflettanza della grafite. I campioni di grafite, in forma di lamelle ($\approx 100 \mu\text{m}$) dal contorno irregolare, venivano montati sopra un elemento refrigerante e da questo isolati tramite un sottile foglio di mylar ($\approx 40 \mu\text{m}$). I contatti elettrici per la corrente venivano stabiliti sui bordi con vernice d'argento che serviva, al tempo stesso, per sostenere i campioni che, in tal modo, risultavano liberi da sforzi e sollecitazioni meccaniche. La modulazione della temperatura era prodotta con onde quadre di corrente di bassa frequenza (10 Hz) e la temperatura media dei campioni veniva mantenuta vicino a quella ambiente (300 K) mediante un opportuno sistema di raffreddamento. Un fascio di luce monocromatica, proveniente da un monocromatore Hilger & Watts D96, veniva focheggiato sul campione e i raggi riflessi inviati a un fotomoltiplicatore RCA 6903. A causa dell'irregolarità della superficie dei campioni risultò necessario focheggiare nuovamente la

luce sul fotocatodo, dopo la riflessione, tramite una lente cilindrica di quarzo. In tutte le misure venne usata luce non polarizzata, ad incidenza quasi normale ($\leq 8^\circ$). Il segnale del fotomoltiplicatore veniva misurato a sensibilità di fase tramite un amplificatore lock-in capace di rivelare solo la componente ΔR del segnale alla frequenza di modulazione della temperatura, mentre simultaneamente veniva misurata la risposta in continua del fototubo, R , così permettendo la misura del loro rapporto, cioè del segnale $\Delta R/R$ normalizzato e, quindi, indipendente dallo spettro d'emissione della lampada. Con questa tecnica si potevano facilmente rivelare modulazioni termiche di riflettività fino a una parte su un milione.

In Figura 3 è mostrato l'apparato sperimentale realizzato per effettuare le prime misure di spettroscopia ottica modulata, mentre in Figura 4 è mostrata la variazione percentuale di riflettività, $\Delta R/R$, ottenuta nell'intervallo d'energia $4 \div 6,5$ eV. Alla modulazione della riflettività contribuiscono le variazioni percentuali sia della parte reale, ϵ_1 , che immaginaria, ϵ_2 , della costante dielettrica del solido in studio, per cui è necessario valutare separatamente i due contributi $\Delta\epsilon_1$ e $\Delta\epsilon_2$. Questo processo di separazione dei due contributi è ottenibile applicando ai risultati sperimentali di $\Delta R/R$ le relazioni di dispersione di Kramers-Kronig, che fornirono i risultati mostrati in Figura 5. Se $\Delta R/R$ è noto solo per un limitato intervallo

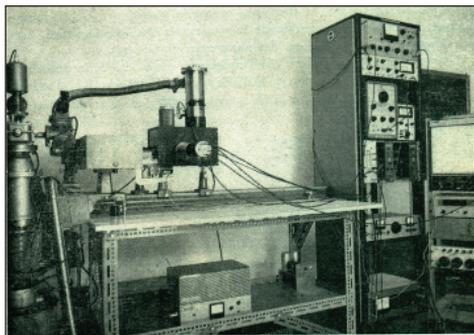


Figura 3 - Apparato sperimentale utilizzato nel Reparto di Fisica dello Stato solido, nel 1967, per esperimenti di spettroscopia ottica modulata. Si riconoscono, da sinistra, il sistema da vuoto per il criostato, il sistema ottico con il monocromatore, la scatola di misura e, infine, il sistema elettronico di rivelazione.

di lunghezze d'onda, i risultati del calcolo possono dipendere molto fortemente dal modo con cui si assume che $\Delta R/R$ possa variare al di fuori di questo intervallo. Tuttavia, a differenza di quanto succede nel caso di misure assolute, le misure differenziali danno luogo in generale a strutture oscillanti molto ben localizzate, cosicché il contributo che esse danno ad

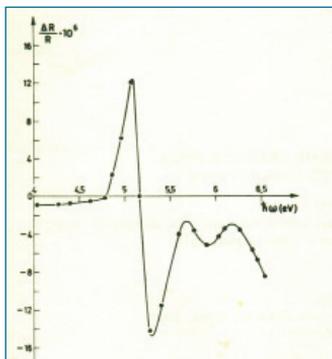


Figura 4 - Spettro di termoriflettanza di un campione di grafite monocristallina ottenuto con l'apparato sperimentale mostrato in Figura 3.

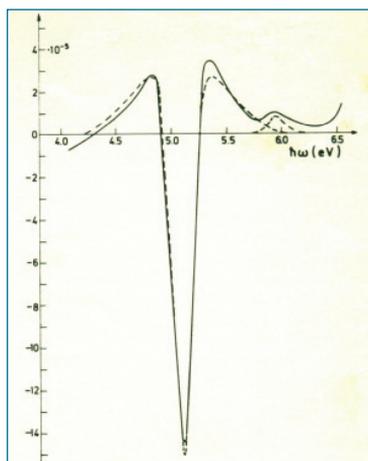


Figura 5 - Confronto fra risultati sperimentali (linea continua) e teorici (linea tratteggiata) ottenuti per la variazione della parte immaginaria della costante dielettrica della grafite con strutture localizzate a 5,11 e 5,96 eV.

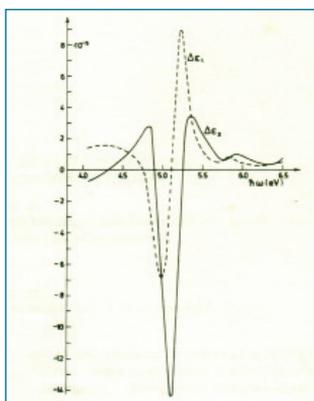


Figura 6 - Termomodulazione delle parti reale e immaginaria della costante dielettrica della grafite calcolata applicando le relazioni di Kramers-Kronig ai dati di Figura 4.

energie superiori a quelle del taglio sperimentale risulta in media trascurabile. In termini di interpretazione dei risultati, si deve ricordare che la teoria delle transizioni interbanda permette di valutare la dipendenza dall'energia di ϵ_2 , per cui la funzione che va discussa è la variazione con la temperatura della parte immaginaria della costante dielettrica, $\Delta\epsilon_2$. In Figura 6 è mostrato il confronto fra i risultati sperimentali ottenuti per $\Delta\epsilon_2$ e quelli calcolati sulla base della teoria di Bassani e Pastori Parravicini (1967). L'accordo risultò estremamente buono e grande fu la soddisfazione nel ricevere la lettera di accettazione del lavoro da parte della più prestigiosa rivista internazionale di Fisica (Balzarotti e Grandolfo, 1968a).

Lo spazio, relativamente esteso, rivolto alla descrizione di quel primo esperimento trova la sua spiegazione nel fatto che fu il capostipite di una lunga e fruttuosa attività. Il successo ottenuto nello studio della struttura a bande della grafite rinforzò, infatti, notevolmente l'interesse nei riguardi delle proprietà ottiche dei solidi e dell'utilizzo delle tecniche di spettroscopia modulata, tanto che queste tematiche impegnarono una parte del Reparto nei successivi venti anni. Attraverso l'assegnazione di una tesi di laurea, nel settembre del 1968 arrivò in Reparto Paolo Vecchia, che subito dopo vinse una borsa di studio e avrebbe poi percorso con successo tutti i gradini della sua carriera presso il Laboratorio, fino alla direzione del Reparto, seguito poco dopo da Fabrizia Somma, che avrebbe invece scelto la carriera universitaria, e da numerosi altri studenti che contribuirono, almeno per una frazione della loro vita professionale, alle attività del Reparto.

Negli anni vennero attivate misure di termoriflettanza (Balzarotti e Grandolfo, 1968b; Balzarotti, Grandolfo e Vecchia, 1970; Balzarotti *et al.*, 1971; Grandolfo, Somma e Vecchia, 1971, 1972; Gili-Tos, Grandolfo e Vecchia, 1973; Efendiev *et al.*, 1976; Cappuccio *et al.*, 1977; Grandolfo *et al.*, 1982a, 1982b), di elettroriflettanza (Burattini, Grandolfo e Ranghiasi, 1975), di termoassorbimento (Angelini *et al.*, 1981a, 1981b), di fotoriflettanza (Burattini *et al.*, 1973; Efendiev *et al.*, 1978a, 1978b), di spettroscopia fotoacustica (Grandolfo *et al.*, 1984; Grandolfo, Vecchia e Efendiev, 1986), di fotoluminescenza (Glurdgydze *et al.*, 1980) e di spettroscopia all'infrarosso (Burattini *et al.*, 1983b, 1988), con cui vennero studiate le proprietà del silicio, di una serie di composti lamellari (GaS, GaSe, GaTe) e di molti materiali ferroelettrici, quest'ultimi attraverso una fruttuosa collaborazione con l'Università di Stato dell'Azerbaigian, a Baku (Bernieri *et al.*, 1984; Burattini *et al.*, 1982, 1983a, 1984; Efendiev *et al.*, 1981a, 1981b, 1982; Grandolfo *et al.*, 1978; Osman *et al.*, 1981). Sui composti lamellari vennero anche effettuate analisi mediante la diffrazione elettronica (Arancia *et al.*, 1976) e studi di fotoconduzione ed effetto fotovoltaico (Grandolfo e Mariutti, 1971).

Verso la fine degli anni '60, per dare un ulteriore impulso alle attività di Fisica dello Stato solido, fu deciso di acquisire uno spettrometro di risonanza paramagnetica elettronica molto avanzato. Si

trattava di un apparato sperimentale che permetteva di registrare i segnali EPR utilizzando diversi banchi a microonde, dalle onde centimetriche a quelle millimetriche, e poteva operare fino alla temperatura dell'elio liquido (Figura 7), permettendo così le importanti applicazioni alla superconduttività di cui si parlerà in seguito. Questo tomografo era stato realizzato da Malcom W.P. Strandberg (Woody per gli amici) del MIT, che venne personalmente in Laboratorio e collaborò con Piero, Alfredo Rosati e Mario Flamini alla messa a punto e al collaudo dell'apparecchiatura. Una delle prime applicazioni fu quella di studiare materiali polimerici irradiati (Indovina e Rosati, 1969, 1970).

Alle ricerche svolte in sede si aggiunse ben presto un nuovo filone, sempre nell'ambito della collaborazione in atto con l'Università di Roma, legato all'attività svolta con la luce di sincrotrone prodotta dall'Elettrosincrotrone di Frascati. La radiazione di sincrotrone, o luce di sincrotrone, è la radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche accelerate, solitamente elettroni, quando vengono costrette da un campo magnetico a muoversi lungo una traiettoria curva (caso tipico quello di un elettrosincrotrone, da cui il nome). L'utilizzo della luce di sincrotrone per studi di spettroscopia si basava



Figura 7 - Spettrometro EPR modificato per la rivelazione di transizioni superconduttive, con metodologie a sensibilità di fase, in funzione del campo magnetico e della temperatura (al centro, il magnete con il criostato all'interno delle sue espansioni polari e il ponte a microonde).

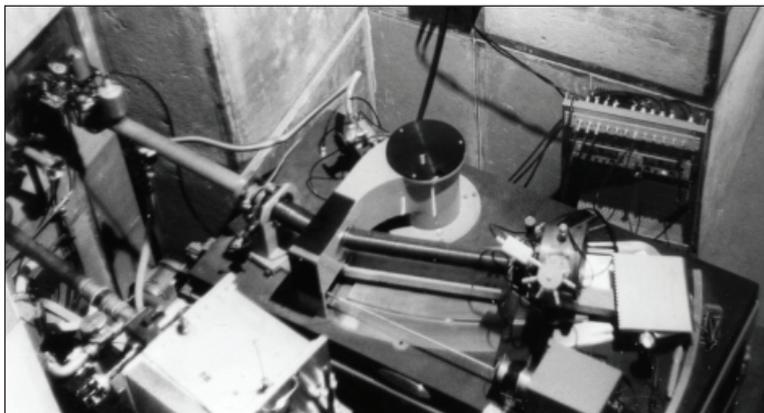


Figura 8 - Vista dall'alto del monocromatore McPherson e dell'apparato sperimentale utilizzato, nei primi anni '70, presso l'Elettrosincrotrone di Frascati per esperimenti di spettroscopia dei solidi con luce di sincrotrone.

sulla sua capacità di fornire una comoda sorgente continua di UV-C e raggi X, regioni spettrali non facilmente esplorabili con sorgenti convenzionali. In Italia, presso i Laboratori Nazionali di Frascati del Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari (CNRN), nel 1958 fu realizzato un Elettrosincrotrone da 1 GeV. Questa realizzazione permise di utilizzare lo spettro continuo della radiazione di sincrotrone per studi di spettroscopia e ciò portò inizialmente il Laboratorio a sviluppare la spettroscopia X attraverso quella collaborazione italo-francese ampiamente descritta, in questo stesso Quaderno, da Guido Missoni. La collaborazione fra il Laboratorio di Fisica e l'Università di Roma portò a quella che, con molta probabilità, può essere considerata la prima misura in Europa dello spettro completo emesso da una sorgente di luce di sincrotrone (Balzarotti, Piacentini e Grandolfo, 1970), per la cui determinazione venne utilizzato un monocromatore McPherson servendosi della geometria di Rowland (Figura 8).

Nel 1971 il sincrotrone non era più di interesse per la fisica delle alte energie, tanto che i ricercatori di quel settore si erano spostati a lavorare, sempre a Frascati, presso la nuova macchina Adone. Invece di essere smantellato, il sincrotrone venne allora utilizzato come sorgente di luce di sincrotrone e si costruirono le prime linee di fascio dedicate alla spettroscopia nell'ultravioletto da vuoto e nel campo dei raggi X

mollì, con energie dei fotoni comprese fra 10 e 200 eV. Negli anni '70 del secolo scorso il tema della ricerca con la radiazione di sincrotrone si spostò, quindi, dagli atomi ai solidi e nacque il gruppo Solidi Roma, di cui Gianfranco Chiarotti e Franco Bassani furono i mentori.

Il gruppo, cui lo scrivente si aggregò per naturale estensione di quella collaborazione iniziata qualche anno prima con l'Università di Roma, fu attivo tra il 1971 e il 1976 e, interessato a sviluppare la nuova spettroscopia X dei solidi, era formato dallo stesso Adalberto Balzarotti, da Antonio Bianconi (proveniente dal laboratorio Euratom di Frascati e professore incaricato all'Università di Camerino), da Emilio Burattini (proveniente dall'Università dell'Aquila e borsista CNR) e da Mario Piacentini (borsista dell'Università di Roma).

L'anello dell'acceleratore venne modificato per inserire due linee di fascio di araldite costruite da Bianconi, Burattini e Habel, che vennero installate nell'agosto del 1972 modificando sia le schermature del sincrotrone che i blocchi di cemento e i muretti di piombo. Fu allora che si cominciarono a utilizzare i nuovi rivelatori elettronici channeltron, una nuova elettronica con boxcar e amplificatori lock-in per la raccolta dati. Nell'ottobre del 1972 tutto l'apparato sperimentale cominciò a essere operativo e i risultati ottenuti mostrano chiaramente gli effetti della struttura locale dei materiali sugli spettri di assorbimento dai livelli di core nei raggi X molli, il ruolo alla soglia $L_{2,3}$ nei metalli della densità degli stati vuoti nella banda di conduzione all'energia di Fermi (Balzarotti, Bianconi e Burattini, 1974), il ruolo sotto la soglia X negli isolanti degli eccitoni di core (Balzarotti *et al.*, 1974a, 1974b) e il ruolo delle oscillazioni EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) nel continuo (Balzarotti *et al.*, 1974c). I picchi nel continuo a decine di elettronvolt sopra la soglia negli spettri di assorbimento X di materiali complessi (ossidi amorfi e cristallini, superfici, catalizzatori) vennero interpretati come *inner well resonances*, ovvero risonanze di *scattering* multiplo o *shape resonances* (Balzarotti *et al.*, 1974a, 1974b).

Nel 1975 l'Elettrosincrotrone di Frascati venne spento e, già alla fine del 1974, anche Adone aveva perso interesse per i fisici delle particelle elementari, che cominciarono a spostarsi al CERN di Ginevra. L'anello di accumulazione Adone aveva visto la luce a Frascati nel 1967, ma le richieste di utilizzazione della sua radiazione di sincrotrone erano sempre state respinte per dedicare la macchina alla

sola fisica delle particelle elementari. Nel 1974 Balzarotti, Bianconi, Burattini e Piacentini proposero al CNR un Progetto per l'Utilizzazione della Luce di Sincrotrone (PULS) presso Adone. Sulla base di una convenzione tra CNR e INFN si realizzò così, a Frascati, una struttura nazionale per l'utilizzo della radiazione di sincrotrone aperta a tutta la comunità scientifica nazionale. Il progetto PULS del CNR iniziò l'attività nel 1977, ma Adone venne riconvertito per ricerche con luce di sincrotrone solo nel 1980, quando tutti i ricercatori di alte energie si erano spostati al CERN di Ginevra. Il PULS utilizzò Adone come sorgente di luce di sincrotrone per 13 anni, dal 1980 al 1993, e si raggiunsero punte d'eccellenza internazionale nella spettroscopia d'assorbimento a raggi X nella regione XANES. Il termine XANES, inventato da Antonio Bianconi per indicare gli spettri dovuti a risonanze di *scattering* multiplo del fotoelettrone (Bianconi, 1980) venne usato nel primo articolo di luce di sincrotrone prodotto utilizzando Adone (Belli *et al.*, 1980), frutto anch'esso della collaborazione con il Laboratorio di Fisica, ma non più con il Reparto di Fisica dello Stato solido bensì con quello di Biofisica. Con i lavori presso Adone la spettroscopia XANES si dimostrò essere, infatti, un nuovo potente metodo sperimentale della Biofisica per lo studio della relazione tra funzione biologica delle metallo-proteine e struttura atomica del sito attivo, ma questa è un'altra storia.

Negli ultimi anni di vita dell'elettrosincrotrone di Frascati era già stata attivata una collaborazione tra i Laboratori di Frascati (Emilio Burattini e collaboratori), il gruppo di Ferrara (Otello Rimondi, Mauro Gambaccini e altri) e il Laboratorio di Fisica dell'ISS volta alla messa a punto di una struttura dell'elettrosincrotrone che permettesse di ottenere immagini senologiche con luce monocromatica. A questa attività parteciparono anche noti radiologi, quali Giovanni Simonetti e Roberto Passariello. In effetti, questa attività era fortemente correlata non solo alle competenze acquisite nell'ambito dei programmi dose qualità in mammografia (vedere in questo stesso Quaderno, Paolo Salvadori, Radioprotezione del paziente) ma anche a una serie di lavori, svolti in Laboratorio (Cesareo *et al.*, 1992; Calicchia *et al.*, 1994), mirati all'utilizzazione di diversi filtri su mammografi convenzionali al fine di evidenziare quale fosse il tipo di filtro migliore, per ottimizzare lo spettro energetico del mammografo e minimizzare la dose all'organo.

L'apparato sperimentale messo a punto a Frascati, grazie alle notevolissime competenze di Emilio Burattini nella fisica del sincrotrone, permise di ottenere le prime immagini esistenti in letteratura di tessuti mammari *in vitro*, utilizzando luce di sincrotrone monocromatica e, inoltre, di studiare la dipendenza dall'energia delle immagini così ottenute. Prima che la luce di sincrotrone fosse spenta il gruppo effettuò tutta una serie di esperimenti, anche su fantocci, che portarono a un numero consistente di pubblicazioni (Burattini *et al.*, 1990; Gambaccini *et al.*, 1990; Burattini *et al.*, 1992a, 1992b; Burattini *et al.*, 1994; Burattini *et al.*, 1995). Questa attività costituì la base per lo sviluppo, a Trieste, di un gruppo guidato da Eduardo Castelli che, successivamente, mise a punto una struttura dedicata agli esami mammografici *in vivo*, attualmente operante per la diagnosi del tumore alla mammella con luce monocromatica. Questa linea dell'elettrosincrotrone di Trieste viene oggi utilizzata sia per attività di ricerca che per pazienti rigorosamente selezionati.

Quasi contemporaneamente allo sviluppo dello studio delle proprietà ottiche dei semiconduttori, un altro importante settore d'attività scaturì dall'applicazione delle tecniche di rivelazione a sensibilità di fase allo studio delle transizioni superconduttive, resa possibile dalla eccezionale maestria tecnologica di Mario Flamini e Alfredo Rosati e dall'arrivo in Laboratorio di un giovane fisico teorico delle transizioni di fase, Eugenio Tabet (Flamini *et al.*, 1969; Grandolfo, Indovina e Tabet, 1969).

Lo sviluppo degli studi di superconduttività fu reso possibile, come già indicato in precedenza, dalla disponibilità di uno spettrometro EPR che permetteva di raggiungere la temperatura dell'elio liquido e dalle competenze esistenti in Reparto sulle metodologie di rivelazione a sensibilità di fase. Il metodo di misura permetteva, infatti, di rilevare la derivata prima di una transizione superconduttiva (Figura 9) con la tecnica della sensibilità di fase, mantenendo il campione a una temperatura più bassa di quella critica e distruggendo la superconduttività con uno spazzolamento del campo magnetico (Di Crescenzo *et al.*, 1971).

La problematica della superconduttività ebbe, successivamente, un forte impulso dall'arrivo in Laboratorio di Sandro Onori e dalle collaborazioni con Antonella Rogani, oltre che con Mirella Matzeu, Ennio Di Crescenzo e Paola Tonna e produsse, nel tempo, numerosi

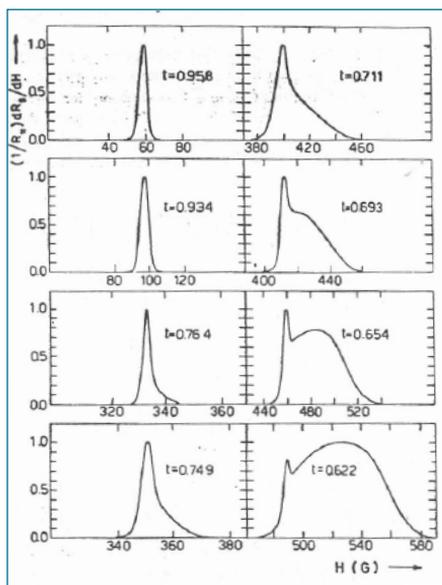


Figura 9 - Picchi di superconduttività in funzione del campo magnetico per diversi valori di temperatura e per uno spessore di 15000 Å. Segnali ottenuti applicando la metodologia della sensibilità di fase a uno spettrometro EPR, con curve normalizzate rispetto al valore massimo.

ni, Onori e Rogani, 1983). I risultati permisero di ottenere una chiara visione di come varia l'ordine della transizione di fase superconduttiva al variare dello spessore e della temperatura e di ottenere, inoltre, diverse espressioni semiempiriche per la dipendenza dei campi magnetici critici dalla temperatura e dallo spessore.

Il gruppo di superconduttività sviluppò anche un'altra serie di ricerche volte a chiarire alcune delle proprietà superconduttive superficiali di superconduttori di seconda specie e l'effetto che su queste aveva la presenza di impurezze fisiche (Indovina *et al.*, 1971c). Questi risultati vennero interpretati grazie a una teoria proposta da Eugenio Tabet, che modificò la teoria di Ginzburg-Landau imponendo diverse condizioni al contorno al parametro d'ordine.

Già a metà degli anni '60 si era sviluppato anche un forte interesse per la RMN, mai sopito in Piero Indovina, e ciò portò il Reparto all'acquisizione dello spettrometro a risonanza magnetica nucleare A-

importanti risultati, anche in relazione a sistemi biologici (Giaquinta *et al.*, 1985, 1986). L'attività principale fu rivolta allo studio delle proprietà magnetiche di superconduttori di prima e seconda specie. In particolare, vennero eseguiti studi dettagliati delle proprietà magnetiche di film di piombo in campo magnetico parallelo alla superficie dei campioni, per studiare sia l'ordine della transizione di fase in campo magnetico che il problema della superconduttività superficiale (Indovina, Onori e Tabet, 1970; Indovina *et al.*, 1971c, 1976; Rogani e Tabet, 1972, 1975; Di Crescenzo *et al.*, 1973; Onori e Rogani, 1980, 1981; Flami-

60 della Varian, corredato del time averaging computer C-1024, che permetteva di aumentare la sensibilità dello strumento e il rapporto segnale/rumore. Con questa strumentazione si ottennero le prime misure di suscettività magnetica utilizzando una soluzione di solfato di manganese in acqua (Benfatto, Grandolfo e Indovina, 1966) e, con questo nuovo spettrometro, Indovina e il suo gruppo furono tra i primi fisici italiani a utilizzare la RMN protonica ad alta risoluzione. Il gruppo, avvalendosi di questa nuova tecnica, estese il proprio campo di studio anche a ricerche di strutturistica dei liquidi, cui lo stesso Ageno risultò interessato. Ageno aveva messo a punto un modello collettivo per il legame idrogeno dell'acqua, vagliando la connessione che esisteva tra lo spettro di risonanza protonico di miscele acqua-alcoli e la viscosità delle miscele stesse. I risultati ottenuti costituirono un forte supporto sperimentale per giustificare l'esistenza di un legame collettivo nell'acqua e furono presentati all'Accademia delle Scienze degli Stati Uniti da Emilio Segrè (Ageno, 1967; Ageno e Indovina, 1967; Ageno e Frontali, 1967; Indovina, 1967). Le ricerche basate sull'utilizzo della risonanza magnetica nucleare ebbero ben presto un impulso decisivo, sia in termini tecnologici, con il potenziamento della strumentazione a disposizione e l'acquisizione di un nuovo spettrometro ad alta risoluzione, che in termini di risorse umane, con l'arrivo in Laboratorio prima di Franca Podo e, successivamente, di Vincenza Viti e Laura Guidoni e con fruttuose collaborazioni con l'Istituto di Fisica dell'Università dell'Aquila (Sunil K. Gosh e Enzo Tettamanti) e con due validissimi ospiti ungheresi (George Némethy e Lajos Radics). Diversi studi furono inizialmente dedicati ai sistemi acqua-polisaccaride, più in generale all'interazione acqua-macromolecole. La risonanza magnetica ad alta risoluzione fu poi applicata allo studio del segnale protonico dell'acqua nelle transizioni sol-gel nei sistemi acqua-agarose e per lo studio di problemi strutturali nelle miscele acqua-alcool etilico, acqua-etanolo e quello delle strutture del glicol etilenico e dei suoi derivati (Indovina e Tettamanti, 1969; Podo e Viti, 1969; Indovina *et al.*, 1971d; Coccia *et al.*, 1971; Indovina, Podo e Viti, 1971a, 1971b; Coccia *et al.*, 1973; Podo *et al.*, 1974; Viti *et al.*, 1974; Coccia *et al.*, 1975; Guidoni, Indovina e Tettamanti, 1976).

Parallelamente agli studi con la RMN, ci si cominciò a interessare anche alla risonanza paramagnetica elettronica i cui concetti

basilari, com'è noto, sono analoghi a quelli della RMN ma che, essendo gli spin elettronici a essere eccitati e non quelli dei nuclei atomici, risulta essere la tecnica spettroscopica più appropriata per individuare e analizzare specie chimiche paramagnetiche, cioè contenenti uno o più elettroni spaiati. In particolare, Piero Indovina e collaboratori cercarono di trasferire in campo biomedico tematiche e metodologie approfondite attraverso l'attività di ricerca in struttura della materia, in particolare utilizzando l'EPR dopo l'acquisizione di un piccolo spettrometro EPR della Varian, il modello E4, che si dimostrò particolarmente versato per le applicazioni in campo biomedico.

Inizialmente ci si rivolse allo studio della possibilità di utilizzare il sangue in toto, o il plasma, per la diagnosi di stati patologici nell'uomo. Un primo risultato chiarì che il segnale di risonanza di spin che si rivelava nel sangue umano liofilizzato era un artefatto prodotto durante il processo di liofilizzazione (Bomba *et al.*, 1975). Successivamente, fu messo a punto un nuovo metodo che permettesse la rilevazione diretta del complesso rame-ceruloplasmina (CP) e ferro-transferrina (Fe-TF) nel siero umano e le variazioni strutturali e di concentrazione di queste due metallo-proteine collegate a diversi stati patologici (Bomba *et al.*, 1977; Indovina, 1978). Il metodo consisteva nella preparazione di un cilindro di siero umano congelato, all'azoto liquido, all'interno di un dewar direttamente posto all'interno della cavità risonante dell'EPR. Questo semplice metodo innovativo permise d'ottenere un elevato rapporto segnale/rumore (Figura 10) per i centri paramagnetici presenti nel siero e, quindi, anche un'ampia applicazione dell'EPR alla rilevazione di stati patologici nell'uomo (Indovina, 1986; Indovina e Santini, 1988).

Le applicazioni dell'EPR alla rilevazione di stati patologici permisero anche di seguire dinamicamente la struttura e le concentrazioni della CP e della Fe-TF nel siero umano e le loro eventuali variazioni strutturali e di concentrazione in diversi stati patologici (Bomba *et al.*, 1977; Indovina, 1978). Venne, per esempio, mostrato come la misura EPR della CP e della Fe-TF potesse costituire un mezzo diagnostico utile per la diagnosi precoce dell'infarto del miocardio e per l'individuazione della dinamica di queste due metallo-proteine (Figura 11) durante l'infarto stesso (Cannistraro e Indovina, 1979, 1984; Ianzini *et al.*, 1982; Ianzini, Onori e Rosi, 1983).

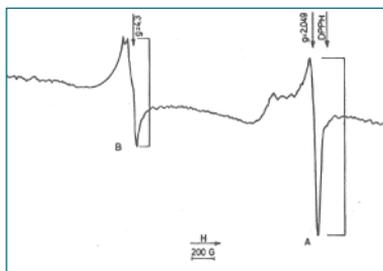


Figura 10 - Spettro EPR di siero umano congelato all'azoto liquido e registrato con uno spettrometro Varian E4. Il segnale A è dovuto al complesso CP e il segnale B al complesso Fe-TF. Le barre verticali indicano le intensità dei segnali misurati con l'EPR.

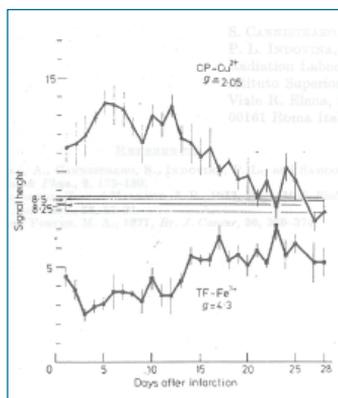


Figura 11 - Andamento dell'intensità dei segnali CP e Fe-TF misurati durante un infarto del miocardio. I segnali vengono misurati nei giorni successivi all'infarto e, dopo circa 30 giorni, le intensità ritornano ai valori normali.

Al fine di ottenere informazioni sul ruolo fisiologico della CP, venne studiata con l'EPR l'interazione molecolare tra CP umana e Fe-TF, rilevando per la prima volta la presenza di un complesso paramagnetico CP-Fe-TF tipico di uno ione ferrico ad alto spin in una simmetria rombica (Cannistraro, Indovina e Sportelli, 1980b; Cannistraro, Ianzini e Indovina, 1981).

Applicando l'EPR a plasmi di pazienti affetti da beta talassemia venne individuata la presenza di un segnale di risonanza addizionale, non presente nei plasmi di individui normali o eterozigoti. Il segnale è dovuto a un gruppo eme ad alto spin che presenta una distorsione, dalla simmetria tetragonale verso la rombica, di un complesso eme-albumina (Cannistraro *et al.*, 1980a; Sportelli *et al.*, 1983a, 1983b).

Di grande interesse furono, inoltre, alcuni risultati che mostrarono la possibilità di applicare l'EPR in immunologia, per ottenere informazioni sul ruolo dei radicali liberi dopo l'attivazione del sistema complementare nel siero (Brai *et al.*, 1980).

Tutti questi risultati, dovuti anche alla collaborazione con Salvatore Cannistraro e Luigi Sportelli, portarono a un'analisi critica sui limiti di applicabilità dell'EPR in ematologia e su quali fossero le reali prospettive diagnostiche (Indovina, 1981, 1982).

Nell'ambito dell'applicazione dell'EPR a tematiche di interesse biomedico, venne messo a punto un dosimetro che permetteva la misura della dose assorbita da radiazioni ionizzanti, basato sui radicali liberi prodotti dalle radiazioni sugli amminoacidi. Questo tipo di dosimetria fu iniziata da Sandro Onori e Piero Indovina e, successivamente, portata avanti da Sandro Onori e dai suoi collaboratori e, infine, da Paola Fattibene. Una prima applicazione di questa metodologia dosimetrica, poi largamente sviluppata nel Laboratorio di Fisica, venne utilizzata avvalendosi di un dosimetro ad alanina per determinare la dose impartita ai pazienti in radioterapia, in particolare la dose durante le procedure di irradiazione totale corporea prima del trapianto di midollo (Primavera *et al.*, 1987; Indovina *et al.*, 1989). In definitiva, furono molteplici e molto fruttuosi i contributi forniti dagli studi EPR al settore delle applicazioni biomediche (Ianzini, Onori e Rosi, 1983; Indovina *et al.*, 1984; Caccia *et al.*, 1985; Gosh *et al.*, 1986; Santini, Indovina e Hausman, 1987; Onori *et al.*, 1990). Nel 1987 Piero Indovina decise di lasciare l'Istituto Superiore di Sanità per dedicarsi all'insegnamento universitario, presso l'Università Federico II di Napoli.

A conclusione di questa storia, certamente non esauriente, per completezza di informazione è utile delineare quelle che furono le direttrici dello sviluppo successivo delle tematiche menzionate. Per quanto riguarda le linee di spettroscopia modulata dei solidi, le attività messe in atto risultarono troppo numerose in relazione alle risorse umane disponibili e, da un certo momento in poi, anche in relazione alla decisione di affrontare in maniera organica il nascente problema, di rilevanza sanitaria, della protezione dalle radiazioni non ionizzanti (NIR, si veda il relativo capitolo in questo stesso volume). Vennero, quindi, inizialmente chiuse le collaborazioni che prevedevano un'attività sperimentale fuori sede, come quella presso l'Elettrosincrotrone di Frascati e, gradualmente, anche le attività intra moenia si ridussero, all'aumentare dell'impegno rivolto alle NIR, fino a esaurirsi del tutto. Nel tempo, la RMN venne poi applicata allo studio di varie tematiche collegate a problematiche biomediche, con l'intento di fornire avanzamenti originali in risposta a

problemi medici o biologici e di fornire modelli per dare supporto a ricerche indirizzate a rispondere a quesiti rilevanti in campo biomedico. In particolare, la spettroscopia a RMN portò a ottenere spettri *in vivo* anche da pazienti, rendendo così ancora più importanti le informazioni che la spettroscopia *in vitro* fornisce sui processi metabolici, sulla risposta ai farmaci o a trattamenti terapeutici e sull'individuazione di marker per diverse patologie. Altre informazioni di interesse vennero ottenute dalla misura dei tempi di rilassamento in campi assai diversi, dalla dosimetria su sistemi tessuto-equivalente alla ricerca di sostanze presenti in tracce nei fluidi biologici. La stessa transizione caratterizzò l'EPR, in particolare per quanto riguarda la dosimetria delle radiazioni ionizzanti, nel cui ambito si impose presto all'attenzione internazionale come tecnica di particolare rilevanza. L'attività in questo settore risultò subito varia, spaziando dalla dosimetria in terapia alle applicazioni industriali, dalla dosimetria accidentale a quella degli alimenti e dei farmaci irraggiati.

Il risultato finale fu che, negli anni, si attuò una diversificazione che, anche come effetto delle varie fasi di ristrutturazione attraversate nel tempo dall'Istituto, fu rivolta ad ottimizzare le attività svolte salvaguardando, nello stesso tempo, le specificità del personale coinvolto. Le iniziali ricerche di Fisica dello Stato solido e di Struttura della materia divennero, quindi, all'interno del Laboratorio di Fisica, non più patrimonio dell'antico 6° Reparto, ma di più Reparti (Fisica atomica, Fisica biomedica, Fisica degli Stati aggregati) e si estesero, in parte, anche a Laboratori diversi da quello di Fisica (in particolare il Laboratorio di Biologia cellulare e immunologia).

Per il grande livello professionale e umano che caratterizzò, in tutti quegli anni, il loro contributo tecnico allo svolgimento delle attività in precedenza descritte, vanno inoltre ricordati con grande affetto e stima, tra molti altri, Vittorio Angelini, Attilio Corradini, Riccardo Crateri, Peppino Di Nunzio, Corindo Felici, Giacomo Monteleone, Carlo Ramoni, Claudio Ranghiasi e Arduino Verdecchia.

Bibliografia

- Ageno M. On the nature of the hydrogen bond and the structure of water. *Proc Nat Acad Sci USA* 1967;57:567-72.
- Ageno M e Frontali C. Viscosity measurements of alcohol-water mixtures and the structure of water. *Proc Nat Acad Sci USA* 1967;57:856-60.

- Ageno M, Indovina PL. A Nuclear Magnetic Resonance Study of Water-Ethanol Mixtures. *Proc Nat Acad Sci USA* 1967;57:1158-63.
- Angelini V, Casalboni M, Grandolfo M, Somma F, Vecchia P, Efendiev SM. Thermoabsorption of SbSI near the ferroelectric-paraelectric phase transition. *Ferroelectrics* 1981a;34:231-4.
- Angelini V, Casalboni M, Grandolfo M, Vecchia P. Exciton thermoabsorption of GaSe_{1-x}S_x solid solutions. *Phys Stat Sol(b)* 1981b;105:63.
- Arancia G, Grandolfo M, Manfredotti C, Rizzo A. Electron diffraction study of Melt and Vapour-Grown GaSe_{1-x}S_x single crystals. *Phys Stat Sol(a)* 1976;33:563-71.
- Ascarelli G. *Nuclear magnetic resonance with ultrasounds in Si*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1962a. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 62/17).
- Ascarelli G. Scarica a campi di bassa intensità nel Germanio di tipo n. *Rend Ist Super Sanità* 1962b;25:284.
- Balzarotti A, Grandolfo M. Analysis of critical points of graphite from temperature-modulated reflectance. *Phys Rev Lett* 1968a;20:9-11.
- Balzarotti A, Grandolfo M. Thermoreflectance spectrum of silicon. *Solid State Commun* 1968b;6:815-20.
- Balzarotti A, Bianconi A, Burattini E. Role of the density of conduction states on the L_{2,3} absorption spectrum of aluminum. *Phys Rev* 1974;B9:5003.
- Balzarotti A, Grandolfo M, Vecchia P. Applicazione della tecnica della termoriflettanza all'analisi della struttura a bande di un solido. *Ann Ist Super Sanità* 1970;6:62-87.
- Balzarotti A, Piacentini M, Grandolfo M. Measurement of the spectral distribution of the Frascati Electron Synchrotron Radiation in the 80-1200 Å Region. *Lettere al Nuovo Cimento* 1970; Serie I, 3:15-8.
- Balzarotti A, Grandolfo M, Somma F, Vecchia P. Temperature-modulated reflectance of GaSe at the ground state exciton line. *Phys Stat Sol(b)* 1971;44:713-6.
- Balzarotti A, Bianconi A, Burattini E, Grandolfo M, Habel R, Piacentini M. Core transitions from the Al 2p level in amorphous and crystalline Al₂O₃. *Phys Stat Sol(b)* 1974a;63:77.
- Balzarotti A, Bianconi A, Burattini E, Piacentini M, Strinati G, Grandolfo M, Habel R. Soft X-ray electronic transitions from Al 2p level. In: Koch E, Kunz C, Haensel RH (Eds). *IV International Conference on Vacuum-Ultraviolet Radiation Physics*. New York: Pergamon Vieweg; 1974b.
- Balzarotti A, Bianconi A, Burattini E, Strinati G. Far ultraviolet absorption spectrum of the K⁺ ion in KCl. *Solid State Commun* 1974c;15:1431.
- Bassani F, Pastori Parravicini G. *Il Nuovo Cimento* 1967;L:B95.
- Belli M, Scafati A, Bianconi A, Mobilio S, Palladino L, Reale A and Burattini E. X-ray absorption near edge structures (XANES) in simple and complex Mn compounds. *Solid State Commun* 1980;35:355-61.
- Benfatto G, Grandolfo M, Indovina PL. Misure di suscettività magnetica mediante la risonanza magnetica nucleare. *Ann Ist Super Sanità* 1966;2:707-9.

- Bernieri E, Burattini E, Cappuccio G, Dalba G, Fornasini P, Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. Fine structures at the X-ray L absorption edges of antimony in SbSI. *Ferroelectrics* 1984;56:257-264.
- Bianconi A. Surface X-Ray absorption spectroscopy. Surface EXAFS and surface XANES. *Appl Surface Sci* 1980;6:392-418.
- Bomba M, Flamini M, Indovina PL e Rosati A. *Risonanza di Spin elettronico di sangue umano lioflizzato*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1975. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS P 75/17).
- Bomba M, Camagna A, Cannistraro S, Indovina PL, Samoggia P. EPR study of serum ceruloplasmin and iron transferrin in myocardial infarction. *Physiol Chem Phys* 1977;1:175-80.
- Brai M, Bartolotta A, Messina M, Indovina PL. ESR spectra of normal human serum after treatment with complement activating agents. *Z Naturforsch* 1980;35C:844-7.
- Burattini E, Grandolfo M, Ranghiasi C. Electric-field-modulated reflectance of the band-gap exciton region of GaTe. *Phys Rev B* 1975;12:664-8.
- Burattini E, Cappuccio G, Dalba G, Fornasini P, Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. Near edge structure and EXAFS of antimony LI and LIII edges of SbSI. *Ferroelectrics* 1984;55:7-10.
- Burattini E, Cappuccio G, Ferrari MC, Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. Medium infrared transmittance and reflectance spectra of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals. *J Optical Soc America B* 1988;5:714-20.
- Burattini E, Cappuccio G, Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. Near-infrared refractive index of bismuth germanium oxide ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$). *J Optical Soc Am* 1983b;73:495-7.
- Burattini E, Cavallo N, Cappuccio G, Efendiev ShM, Grandolfo M, Vecchia P. Temperature dependence of antimony LI absorption edge of SbSI near Tc. *Ferroelectrics* 1982;43:211-5.
- Burattini E, Cavallo N, Cappuccio G, Dalba G, Fornasini P, Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. EXAFS of antimony LIII edge of ferroelectric SbSI above the phase-transition temperature. In: Bianconi A, Incoccia L, Stipcich S (Eds). *Proceedings of the International Conference "EXAFS and Near Edge Structure"*. Frascati, 13-17 settembre 1982. Berlin: Springer-Verlag, 1983a. pp. 216-8.
- Burattini E, Cossu E, Di Maggio C, Gambaccini M, Indovina PL, Marziani M, Pocek M, Simeoni S, Simonetti G. Mammography with synchrotron radiation. *Radiology* 1995;195:239-44.
- Burattini E, Gambaccini M, Indovina PL, Marziani M, Rimondi O. S/N ratio evaluation in synchrotron radiation radiography. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Applications in Med. and Biol. Med. Diagn. Imaging Giorgio Alberi Memorial*. Trieste. *Phys Med* 1990;VI(3-4):299-300.
- Burattini E, Gambaccini M, Marziani M, Rimondi O, Indovina PL, Pocek M, Simonetti C, Benassi M, Tirelli C, Passariello R. X-ray mammography with Synchrotron Radiation. *Rev Sci Instrum* 1992a;63:638-40.

- Burattini E, Gambaccini M, Indovina PL, Pocek M, Simonetti G. La luce di sincrotrone: una nuova sorgente nella mammografia con raggi X. *Radiol Med* 1992b;84:181-8.
- Burattini E, Gambaccini M, Indovina PL, Marziani M, Simeoni S, Taibi A. Dose and image quality evaluation in Synchrotron Radiation Mammography. *Europ Radiol* 1994;4:464-9.
- Burattini E, Grandolfo M, Mariutti G, Ranghiasi C. Exciton photoreflectance of semiconducting layer compound GaTe. *Surface Sci* 1973;37:198-204.
- Caccia B, Indovina PL, Randazzo R, Rosati A. *Spettrometro di ESR automatizzato per applicazioni in campo biomedico*. III Congresso Nazionale dell'AIFB. Torino, 15-18 ottobre 1985. Abstracts: p. 80.
- Calicchia A, Gambaccini M, Indovina PL, Mazzei F, Pugliani L, Taibi A. Molybdenum filter optimization in mammography. *Physica Medica* 1994;XII:70-8.
- Cannistraro S, Indovina PL. Electron spin resonance of serum metallo-proteins in myocardial infarction. *Phys Med Biol* 1979;24:197-8.
- Cannistraro S, Indovina PL, Rosi A, Sportelli L. Risonanza di spin elettronico di plasmii in pazienti affetti da beta-talassemia. *Fisica in Medicina* 1980a;2:19-30.
- Cannistraro S, Indovina PL, Sportelli L. Para-magnetic species in beta-thalassaemic sera: an ESR study. *Z Naturforsch* 1980b;35C:193-6.
- Cannistraro S, Ianzini F, Indovina PL. Electron spin resonance study on the molecular interaction between human ceruloplasmin, iron and transferrin. *Studia Biophysica* 1981;86:163-75.
- Cannistraro S, Indovina PL. Molecular dynamics and interactions of human ceruloplasmin: a spin labelling study. *Il Nuovo Cimento* 1984;4D:206-18.
- Cappuccio G, Corsi C, Giansantelli A, Grandolfo M, Ranghiasi C. Thermo-reflectance spectra of RF-sputtered epitaxial single-crystal films of $Pb_xSn_{1-x}Te$. *Phys Rev B* 1977;15:3986-93.
- Cesareo R, Appoloni CR, de Almeida A, Indovina PL. Monoenergetic radiation from an X-ray tube and microtomographic measurements. *IEEE Transact Nuclear Sci* 1992;27:61-4.
- Coccia A, Indovina PL, Podo F, Viti V. *Studi strutturali mediante risonanza magnetica nucleare in miscela acqua-etanolo. I*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1971. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 71/6).
- Coccia A, Indovina PL, Podo F, Viti V. A PMR investigation on structural problems in water-ethyl alcohol mixtures. In: *Atti dell'International Symposium on Structure of Water and Aqueous Solutions*. Marburg-Lahn, 19-28 luglio 1973.
- Coccia A, Indovina PL, Podo F, Viti V. PMR studies on the structure of water-ethyl alcohol mixtures. *Chem Phys* 1975;7:30.
- Di Crescenzo E, Flamini M, Indovina PL, Onori S, Rosati A. Rivelazione a sensibilità di fase di transizioni superconduttive nella regione delle microonde. *Ann Ist Super Sanità* 1971;7:560-84.
- Di Crescenzo E, Indovina PL, Onori S, Rogani A. Temperature and thickness dependence of critical magnetic field in lead superconducting films. *Phys Rev B* 1973;7:3058.

- Efendiev SM, Zeynalli AH, Grandolfo M, Mariutti G. Thermoreflectance spectra of the ferroelectric phase of semiconducting SbSI. *Solid State Commun* 1976;18:167-9.
- Efendiev SM, Grandolfo M, Ranghiasi C, Vecchia P. Band-gap photoreflectance spectra of SbSI near the phase-transition temperature. *Ferroelectrics* 1978a;21:565-7.
- Efendiev SM, Grandolfo M, Ranghiasi C, Vecchia P. Laser-modulated reflectance of SbSI Near T_c. *Solid State Commun* 1978b;26:251-3.
- Efendiev SM, Kulieva TZ, Lomonov VA, Chiragov MI, Grandolfo M, Vecchia P. Crystal structure of bismuth titanium oxide Bi₁₂TiO₂₀. *Phys Stat Sol (a)* 1981a;74:K17.
- Efendiev SM, Nagiev VM, Yakovlev VA, Grandolfo M, Vecchia P. Surface polariton states in gadolinium molybdate. *Ferroelectrics* 1981b;36:419-21.
- Efendiev SM, Bagiev VE, Zeinally AK, Grandolfo M, Vecchia P. Deep localized centers in sillenite-type non-linear crystals. *Ferroelectrics* 1982;43:217-21.
- Flamini M, Onori S, Rogani A. Microwave study of intermediate-to mixed state behaviour changes in tin superconducting films. *Il Nuovo Cimento* 1983;2D:1497-1508.
- Flamini M, Grandolfo M, Indovina PL, Rosati A. Sistema a microonde per la rivelazione a sensibilità di fase di transizioni superconduttive. *Boll SIF* 1969;71:58.
- Gambaccini M, Marziani M, Burattini E, Indovina PL, Rimondi O. Rapporto segnale-rumore in immagini radiografiche ottenute con luce di sincrotrone. In: *Atti del Convegno Nazionale di Fisica Biomedica su Fisica Biomedica e Servizio Sanitario Nazionale*. Cesena. A cura di S. Lazzari 1990. pp. 53-8.
- Giaquinta G, Di Mauro C, Onori S, Cannistraro S. Experimental evidence of superconducting properties in human ceruloplasmin. In: Grandolfo, Michaelson, Rindi (Eds). *Biological effects and dosimetry of static and ELF electromagnetic fields*. Plenum Press; 1985. pp. 339-43.
- Giaquinta G, Onori S, Di Mauro C, Cannistraro S. Superconductivity in biological systems. Proposals and perspectives. In: Onori S, Tabet E (Eds). *Atti del Convegno "Physics in Environmental and Biomedical Research"*. 1986. pp. 529-40.
- Gibson AF. The absorption of 39 kMc/s (39 Gc/s) radiation in Germanium. *Proc Phys Soc Lond* 1956;B69:488.
- Gili-Tos D, Grandolfo M, Vecchia P. Exciton thermoreflectance of GaTe. *Phys Rev B* 1973;7:2565-7.
- Glurdgydze LN, Grandolfo M, Ranghiasi C, Vecchia P, Efendiev SM. Photoluminescence spectra of SbSI in the ferroelectric phase. *Ferroelectrics* 1980;26:827-9.
- Gosh SK, Ricchiuto A, Panatta A, Indovina PL. Orientation order of uniaxial nematic liquid crystals using electron spin resonance of solute molecules. *Il Nuovo Cimento* 1986;7D:825.

- Grandolfo M, Indovina PL. *Richiami sulla misura della costante dielettrica complessa nei solidi alla frequenza delle microonde mediante cavità risonanti. (Rassegna)*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1965a. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 65/6).
- Grandolfo M, Indovina PL. *Un banco a microonde per misure di costante dielettrica complessa nei solidi, operante nella regione delle onde millimetriche*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1965b. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 65/7).
- Grandolfo M, Indovina PL. *Misura della costante dielettrica complessa del plexiglass a 35 kMc/s*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1966a. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 66/9).
- Grandolfo M, Indovina PL. Andamento della costante dielettrica complessa in un campione di Germanio intrinseco, nella regione delle microonde. *Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti Nella Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali*, Serie VIII, vol. XL, fasc. 5, 1966b.
- Grandolfo M, Indovina PL. Microwave plasma mode excitation in Ge single-crystals. *Solid State Commun* 1969;7:751-3.
- Grandolfo M, Mariutti G. *Fotoconduzione ed effetto fotovoltaico nella regione della soglia indiretta del GaS*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1971. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 71/33).
- Grandolfo M, Indovina PL, Tabet E. Magnetoriflettanza di Pb superconduttore alla frequenza delle microonde. *Boll SIF* 1969;71. p. 100.
- Grandolfo M, Somma F, Vecchia P. Experimental Evidence for Exciton Effects at M1 Saddle-Point Singularities in a Layer Structure. *Phys Rev B* 1971;3:3485-7.
- Grandolfo M, Somma F, Vecchia P. Temperature modulation of the optical constants of layer compounds GaSe and GaS. *Phys Rev B*;1972;5:428-34.
- Grandolfo M, Vecchia P, Efendiev SM. Photoacoustic spectroscopy of the ferroelectric-semiconductor compound SbSI. *Physica* 1986;142B:65-70.
- Grandolfo M, Mariutti G, Zeinally AK, Kogan LS, Mamedov AM, Efendiev SM. The study of energy-band structure of antimony sulphoiodide by modulation spectroscopy. *Ferroelectrics* 1978;18:75-9.
- Grandolfo M, Ranghiasi C, Vecchia P, Efendiev SM. Analysis of the para-ferroelectric phase transition of SbSI through photoacoustic spectroscopy. *Ferroelectrics* 1984;56:87-90.
- Grandolfo M, Somma F, Vecchia P, Efendiev SM, Bagiev VE. Temperature modulated spectroscopy of piezoelectric Bi₁₂TiO₂₀ single crystals near the absorption edge. *Ferroelectrics* 1982a;43:87-9.
- Grandolfo M, Somma F, Vecchia P, Efendiev SM. Thermomodulated spectroscopy of the band gap region of SbSI. *Ferroelectrics* 1982b;43:203-9.
- Guidoni L, Indovina PL, Tettamanti E. *Risonanza magnetica nucleare in sistemi acqua-polisaccaride*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1976. Rapporti dei Laboratori di Fisica. (ISS P 76/15).
- Ianzini F, Onori S, Rosi A. ESR *Quantitative determination of CP-Cu²⁺ complex*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1983. Rapporti del Laboratorio di Fisica (ISS T 83/2).

- Ianzini F, Ascani F, Cannistraro S, Indovina P.L., Solinas P. Electron spin resonance of ceruloplasmin and iron transferrin: useful tool in the early diagnosis of myocardial infarction. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Medical and Biological Engineering*. Hamburg; 1982. p. 922,
- Indovina P.L. The viscosity of water-propanol mixtures and their behaviour in NMR. *Atti Accad Naz Lincei Rend Classe Sci Fis Mat Nat* 1967;42:53-9.
- Indovina P.L. ESR studies on different pathological states. *Ann Ist Super Sanità* 1978;14:863-73.
- Indovina P.L. Risonanza di spin elettronico sul sangue di pazienti con differenti stati patologici. In: *Atti del Seminario Biomedico sulle soluzioni alternative alle radiazioni ionizzanti in medicina*. S. Elpidio a Mare, 1980. A cura della Società Elettronica SpA, Roma 1981. pp. 85-91.
- Indovina P.L. Risonanza di spin elettronico in biomedicina. *Giornale di Fisica* 1982;23:303-11.
- Indovina P.L. *Spin elettronici paramagnetici nel corpo umano e spettroscopia a risonanza paramagnetica elettronica in oncologia*. Estratti da: Campi magnetici in Medicina. 3° Ed. 1986. pp. 127-135.
- Indovina P.L., Rosati A. *Risonanza paramagnetica elettronica di polimetilmetacrilato irradiato con ^{60}Co* . 1969. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 69/12).
- Indovina P.L., Rosati A. Risonanza paramagnetica elettronica di polimetilmetacrilato irradiato con Co-60 . *Ann Ist Super Sanità* 1970;6:365-75.
- Indovina P.L., Santini M.T. Electron paramagnetic resonance of normal and pathological cells. *Ann Ist Super Sanità* 1988;24:33-44.
- Indovina P.L., Tettamanti E. *Introduzione alla risonanza magnetica nucleare ad impulsi*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1969. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 69/16).
- Indovina P.L., Onori S, Tabet E. Magnetic field modulation of the microwave impedance of Pb superconducting films. *Solid State Commun* 1970;8:1721-4.
- Indovina P.L., Podo F, Viti V. *Studi strutturali mediante risonanza magnetica nucleare in miscele acqua-etanolo – II*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1971a. Rapporti dei Laboratori di Fisica. (ISS 71/7).
- Indovina P.L., Podo F, Viti V. *Studi strutturali mediante risonanza magnetica nucleare in miscele acqua-etanolo – III*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1971b. Rapporti dei Laboratori di Fisica (ISS 71/8).
- Indovina P.L., Bartolotta A, Benassi M, Caccia B, Onori S, Rosati A. Applicazione della dosimetria EPR nel campo della radioterapia. In: *XXXI Congresso Nazionale della SIRMN*. Firenze; 1984.
- Indovina P.L., Benassi M, Giacco G.C., Primavera A, Rosati A. *In vivo* ESR-dosimetry in total body irradiation. *Strahlenther Onkol* 1989;165:611-9.
- Indovina P.L., Matzeu M, Onori S, Tabet E. Temperature dependence of $\text{H}_{\text{c}3}/\text{H}_{\text{c}2}$ near T_{c} for Nb. *Solid State Commun* 1971c;9:1759-62,
- Indovina P.L., Némethy G, Podo F, Radics L, Viti V. Studio delle strutture del

- glicol etilenico, metossietanolo e dimetossietano con la RMP ad alta risoluzione. *Boll Soc Ital Fisica* 1971d;87:78.
- Indovina PL, Onori S, Rogani A, Tabet E, Tonna P. Upper critical fields behaviour in vanadium near the transition temperature. *Solid State Commun* 1976;20:85.
 - Istituto Superiore di Sanità. *I Laboratori di Fisica dell'Istituto Superiore di Sanità al 31 marzo 1962*. Rapporto interno ISS 62/14 RIST., 20 novembre 1962.
 - Onori S, Rogani A. Crystal magnetic fields in tin superconducting films. *Physics* 1980;100B:93-6.
 - Onori S, Rogani A. Mixed and intermediate states in type-I superconducting films. Microwave study. *Physica* 1981;1078:443.
 - Onori S, Bartolotta A, Caccia B, Indovina PL, Milano F, Renzi R, Scarpa G, Caporali G, Moscati M. Dosimetric characteristics of alanine-based ESR detectors in electron beams used in radiotherapy. *Radiat Protect Dosim* 1990;33:287-9.
 - Osman MA, Zeinally AKh, Lebedeva NN, Efendiev ShM, Grandolfo M, Vecchia P. Optical properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystals. *Ferroelectrics* 1981;38:861-3.
 - Podo F, Viti V. Comportamento degli spostamenti chimici dei segnali di risonanza magnetica nucleare ad alta risoluzione in alcune miscele acquose liquide binarie. *Boll Soc Ital Fisica* 1969;71:100.
 - Podo F, Némethy G, Indovina PL, Radics L, Viti V. Conformational studies of ethylene glycol and its two methyl ether derivatives – I – Theoretical analysis of intramolecular interactions. *Mol Phys* 27, 521-539, 1974.
 - Primavera A, Benassi M, Giacco SG, Rosati A, Indovina PL. ESR dosimetry in total body irradiation. *Phys Med* 1987; Vol III (2), Suppl. 2:65-8.
 - Rogani A, Tabet E. Surface excitations of type-I superconductors in a static magnetic field. *Solid State Commun* 1972;11:127.
 - Rogani A, Tabet E. Critical magnetic fields in first kind superconducting films. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics*. Otaniemi, II, 125, 1975.
 - Santini MT, Indovina PL, Hausman RE. Changes in myoblast membrane order during differentiation as measured by EPR. *Biochim Biophys Acta* 1987;896:19.
 - Sportelli L, Rosi A, Indovina PL, Brancati C, Tagarelli A. I. A spin label study on the internal microviscosity of homozygous beta-thalassemic erythrocytes. *Il Nuovo Cimento* 1983a;2D:993-1004.
 - Sportelli L, Rosi A, Indovina PL, Brancati C, Tagarelli A. II. A comparative electron spin resonance study of erythrocyte membrane in homozygous beta-thalassemia. *Il Nuovo Cimento* 1983b;2D:1005-12.
 - Viti V, Indovina PL, Radics L, Némethy G. Conformational studies of ethylene glycol and its two methyl ether derivatives – II – A nuclear magnetic resonance Study of 2-methoxyethanol and 1,2-dimethoxyethane. *Mol Phys* 1974;27:541-59.