

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

SPETTROSCOPIA NEUTRONICA

Relatore:

Prof. Federico Boscherini

Presentata da:

Sofia Dall'Orso

Sessione II

Anno Accademico 2013/2014

Sommario

La tesi si propone di descrivere in generale i processi di produzione di neutroni e le tecniche per l'indagine della materia mediante scattering di neutroni. Si elucidano le potenzialità e i vantaggi dell'utilizzo dei neutroni nell'indagine della materia, descrivendo in modo basilare i concetti teorici della diffusione dei neutroni e le tecniche di scattering, in modo particolare lo scattering a piccolo angolo. Di questa tecnica si riporta un esperimento realizzato presso l'Institut Laue-Langevin, il quale possiede gli strumenti tra i più sofisticati al mondo per lo small-angle neutron scattering.

Indice

1	Sorgenti di neutroni	3
1.1	Perchè i neutroni	3
1.2	Reattori nucleari a fissione	5
1.2.1	ILL	8
1.3	Sorgenti a spallazione	10
2	Scattering di neutroni	12
2.1	Scattering	12
2.2	Incoerenza di spin	13
2.3	Oggetti di indagine e strumenti della spettroscopia neutronica	16
2.4	Scattering elastico	18
2.5	Scattering anelastico	21
3	Small angle neutron scattering	27
3.1	La tecnica SANS	28
3.1.1	Il fattore di forma	29
3.1.2	Problema della fase e Contrasto	35
4	Esperimento SANS e analisi dati	38
4.1	Diffrattometro D11 di ILL	38
4.2	Esperimento	40
4.3	Analisi Dati	43

Introduzione

Questa tesi nasce dalla partecipazione alle *Giornate Didattiche 2014* della *Società Italiana di Spettroscopia Neutronica* (SISN) dedicate all'Introduzione alle tecniche neutroniche per lo studio microscopico della materia, con applicazioni alla Fisica, Chimica, Biologia e Geologia. Nel corso di questa scuola ho assistito a lezioni frontali ed esercitazioni grazie alle quali ci sono stati introdotti i fondamenti della spettroscopia con i neutroni, il loro utilizzo in diversi campi applicativi e ci sono state fornite i principi dell'analisi dei dati. La seconda sessione della scuola si è tenuta presso l'istituto di ricerca *Laue-Langevin* (ILL), a Grenoble. Qui abbiamo avuto la possibilità di effettuare un esperimento didattico e familiarizzare con la trattazione dei dati sperimentali.

Lo scattering di neutroni è una tecnica utilizzata per l'indagine della materia ormai in diversi ambiti: dalla fisica alla chimica, dalla biologia alle scienze della vita, dalla geologia alla scienza dei materiali fino alla conservazione dei beni culturali. I neutroni sono un'ottima sonda per l'investigazione della materia su scala atomica e gode inoltre di proprietà specifiche che lo rendono unico rispetto alle altre tecniche di scattering.

Il primo capitolo è dedicato a illustrarne le potenzialità e le ragioni di utilizzo. Successivamente si descrivono le modalità di produzione dei neutroni soffermandosi sulla struttura dell'ILL, una tra le più grandi infrastrutture di ricerca per la neutronica al mondo, dove sono stati effettuati gli esperimenti di scattering di neutroni.

Il capitolo 2 è dedicato a una trattazione della tecnica di scattering. Saranno dapprima introdotti i concetti di sezione d'urto e lunghezza di scattering. Viene quindi spiegata la differenza tra scattering coerente e incoerente dovuto allo spin del neutrone e alla presenza di diversi isotopi nel campione. Verranno infine descritte alcune tecniche sperimentali basate sullo scattering di neutroni.

Il capitolo 3 è dedicato interamente alla tecnica di diffusione a basso angolo. Questa è un tipo di scattering elastico ed è la tecnica che viene approfondita più nel dettaglio in quanto è stata utilizzata direttamente durante l'esperienza della scuola. In particolare vengono descritte le tecniche di studio del fattore di forma sia attraverso l'applicazione di modelli *shape-dependent* che si basano sul fit della curva di scattering tramite modelli teorici, sia mediante l'uso di modelli indipendenti dalla forma applicando l'approssimazione di Guiner la quale fornisce il raggio di girazione.

Nel capitolo 4 sarà quindi descritto l'esperimento effettuato e i risultati ottenuti sui diver-

si campioni analizzati, tra cui tre campioni di riferimento e tre campioni oggetto di studio.

Capitolo 1

Sorgenti di neutroni

1.1 Perché i neutroni

I neutroni, scoperti nel 1932 da Chadwick, sono particelle subnucleari composte da due quark down e un quark up tenuti insieme dalla forza nucleare forte. Caratteristica fondamentale dei neutroni è il loro essere elettricamente neutri. Questo fa sì che siano fortemente penetranti nella materia interagendo direttamente con i nuclei atomici (interazione a corto raggio: $\sim 10^{-15}$ m), tramite interazioni nucleari. Poiché interagiscono con i nuclei, è possibile studiare anche atomi leggeri. In virtù di queste proprietà, i neutroni sono una sonda singolare nell'indagine della materia condensata.

Inoltre, poiché i neutroni possiedono uno spin non nullo, sono dotati di momento magnetico ($\mu = -9.6623610^{-27}$ J/T). Questa proprietà può essere sfruttata per studiare le strutture magnetiche a livello microscopico e le sue fluttuazioni, utili anche per lo studio di nuovi materiali magnetici.

Sempre per questa proprietà si può studiare sia lo scattering coerente sia quello incoerente a differenza dei raggi-x. Il primo del quale ci dà informazioni collettive della struttura e della dinamica, il secondo tipo apporta informazioni sul singolo atomo.

Una specificità rilevante è la sensibilità isotopica, il neutrone interagisce infatti con i nuclei dando risposte differenti a seconda dell'isotopo presente a parità di numero atomico. Le proprietà fin ora esposte spiegano il perché i neutroni possono essere considerati ottime sonde per studiare la dinamica e la struttura di sistemi sia solidi sia liquidi.

Nonostante il neutrone sia una particella instabile che decade emettendo radiazione β ha un tempo di decadimento sufficientemente lungo da essere trascurato durante la fase sperimentale. I neutroni hanno una vita media di 894 secondi e decadono in un protone, un elettrone e un antineutrino. Non si trovano quindi liberi in natura, ma devono essere prodotti.

La produzione dei neutroni avviene tramite processi di *fissione* nucleare o di *spallazione*. Nel primo caso i neutroni vengono prodotti in flusso continuo mentre nel secondo caso

si parla di sorgenti pulsate.

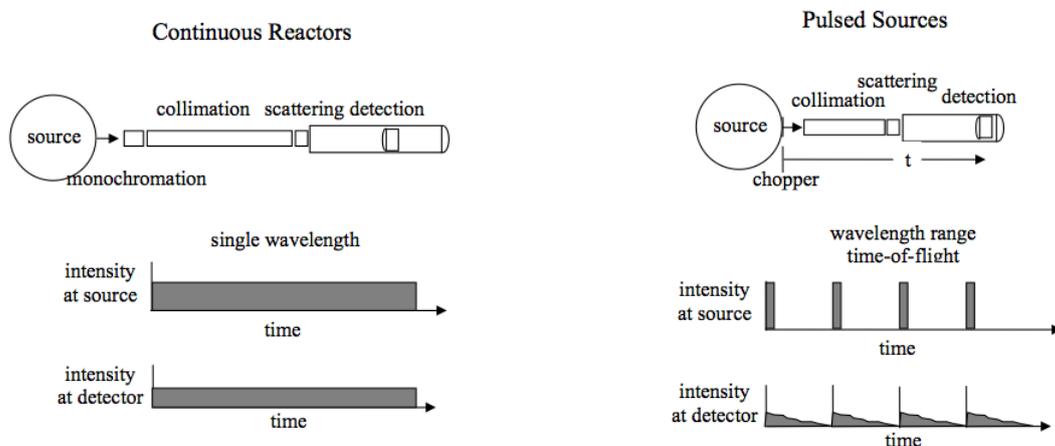


Figura 1.1: Confronto tra i due principali tipi di sorgenti di neutroni.

In base alla loro energia, i neutroni, si distinguono in termici con $E = 0.25$ eV, epitermici con $E = 1$ eV, lenti con $E = 1-100$ keV e veloci con $E > 100$ keV.

Le lunghezze d'onda e lo spettro dei neutroni di bassa energia (termici) si accordano bene con le distanze atomiche e allo stesso tempo con lo spettro di eccitazione della materia condensata, per cui il neutrone rappresenta una sonda potente per studiare la struttura molecolare, atomica e nucleare della materia.

I neutroni prodotti hanno energie fino a dieci o addirittura 100 MeV e una corrispondente lunghezza d'onda così piccola da non poter essere utilizzata nell'indagine della materia. Inoltre neutroni di queste energie danneggiano i solidi strappando atomi dalle loro posizioni. Per questa ragione i neutroni devono essere decelerati prima di poter essere utilizzati in un esperimento. Il raffreddamento si ottiene portando i neutroni in equilibrio termico con un moderatore. Per moderatore si intende un materiale con una grande sezione d'urto di diffusione, per esempio l'acqua o l'idrogeno liquido, posto vicino alla sorgente di neutroni.

I neutroni del flusso uscente hanno velocità che seguono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Alcune relazioni utili da tener presente sono:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

$$\lambda_{max} = \frac{h}{(5mk_B T)^{1/2}} \quad (1.2)$$

$$E = 1/2mv^2 = 3/2k_B T \quad (1.3)$$

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{81,799}{\lambda^2} \quad \lambda(\text{\AA}) \quad E(\text{meV}). \quad (1.4)$$

dove λ_{max} è la lunghezza d'onda più probabile dei neutroni ad una certa temperatura T alla quale corrisponde un'energia cinetica E .

In generale, negli esperimenti di spettroscopia i neutroni utilizzati sono neutroni termici a temperatura ambiente $T=293$ K con rispettiva energia intorno a 25 meV da $E = 3/2k_b T \approx k_b T$. Le lunghezze d'onda dei neutroni aventi energia 25 meV si aggirano intorno a 1.8 Å sono quindi comparabili con le dimensioni atomiche, rendendoli adatti per esperimenti di scattering.

1.2 Reattori nucleari a fissione

I vantaggi di usare un reattore nucleare come sorgente per l'imaging a neutroni sono legati alla possibilità di utilizzare un fascio stabile e continuo, consentendo pertanto di effettuare misure con lunghi tempi di esposizione.

La reazione nucleare più utilizzata nei reattori nucleari è la fissione. Tramite l'opportuno bombardamento di neutroni, alcuni elementi pesanti possono scindersi in altri elementi più leggeri liberando una grande quantità di energia e radioattività ([3]).

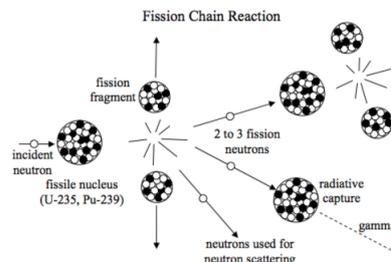
Ci sono diversi nuclei fissili in natura, quali ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu e ^{241}Pu , ma i più usati sono ^{235}U e ^{239}Pu , nonostante l'abbondanza relativa dell'Uranio fissile sia del solo 0.7%. Il nucleo del reattore è solitamente una miscela di Uranio (^{238}U) arricchito fino al 5% con ^{235}U . Ogni evento di fissione rilascia una quantità enorme di energia sotto forma di energia cinetica dei frammenti fissili, raggi gamma e neutroni veloci, per un totale di circa 200 MeV. Per confronto si pensi che la combustione, quindi l'energia chimica, si aggira intorno ai 4 eV, meno di cinquanta millesimi di quella prodotta durante una reazione di fissione. Gli elementi isotopi prodotti dalla reazione (Krypton e Bario nel caso di ^{235}U) rimangono all'interno del nucleo e sono radioattivi perchè contengono un eccesso di neutroni, emettono quindi energia ritardata dovuta a decadimenti β . Le radiazioni emesse vengono controllate da lastre metalliche (barre di controllo), in questo modo i neutroni prodotti vengono parzialmente riassorbiti dagli atomi di Uranio vicini inducendo una seconda fissione. Si instaura così una reazione a catena che può far aumentare in modo esponenziale il numero di fissioni, oppure raggiungere un livello di stabilità detta *condizione critica*. Se la massa è critica la reazione si autoalimenta in maniera stabile

conservando il numero di neutroni nel sistema. I neutroni così prodotti hanno energia troppo elevata per essere inutilizzabili direttamente sul campione sia per essere riassorbiti. Devono quindi essere rallentati per mantenere attivo il ciclo di produzione e per poterne usufruire alla lunghezza d'onda più opportuna. All'esterno del nucleo c'è un moderatore per termalizzare i neutroni riducendone l'energia all'ordine del meV.

I neutroni penetrano il moderatore e dopo una serie di collisioni perdono energia. Successivamente ad una decina di urti, l'energia dei neutroni è comparabile a quella degli atomi del moderatore. Perciò dalla superficie del moderatore sono emessi neutroni termici aventi uno spettro energetico che dipende dal materiale del moderatore stesso.

La perdita di energia da parte del neutrone è tanto più efficace quanto più le molecole del moderatore hanno una massa simile ad esso. Inoltre il moderatore non deve catturare il neutrone, ma solo rallentarlo, perciò deve aver una sezione d'urto tale da non assorbirlo. Utilizzando acqua pesante (D_2O) a temperatura intorno ai 293 K l'energia dei neutroni emergenti è centrata intorno a 25 meV con una corrispondente lunghezza d'onda $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$. L'acqua pesante è preferibile a quella leggera in quanto se assorbe un fotone di energia sufficiente, l'atomo di deuterio emette un neutrone. In alcuni esperimenti è desiderabile usare neutroni con lunghezza d'onda maggiore (la tecnica SANS ne è un esempio) o minore. I *neutroni freddi* sono ottenibili con un moderatore di idrogeno liquido a $T=20 \text{ K}$, mentre lunghezze d'onda più corte sono raggiungibili usando grafite scaldata a 2000 K. La maggior parte dei neutroni appare in 10^{-14} s dall'evento di fissione. Una frazione dell'1% appare invece con un ritardo in seguito al decadimento dei frammenti della fissione. Sebbene siano in proporzione una piccola quantità, sono indispensabili per mantenere controllata la reazione a catena rallentandola. Ulteriori dettagli in [2].

Figura 1.2: Produzione di neutroni mediante fissione nucleare.



Una breve lista dei reattori utilizzati per la ricerca coi neutroni in USA:

- HFIR-Oak Ridge National Laboratory (100 MW)
- NIST-The National Institute of Standards and Technology (20 MW)
- MURR-University of Missouri Research Reactor (10 MW)

Questi reattori sono stati costruiti intorno al 1960 ma sono stati rinnovati diverse volte. Un'importante istituto di ricerca e lo sviluppo di tecnologie nucleari si trova in Canada

- CRNL-Chalk River, Canada (135 MW)

A livello Europe si trovano molti reattori per la ricerca come sorgenti di neutroni:

- ILL-Grenoble, France (57 MW)
- NERF-Petten, Netherland (45 MW)
- FRM-II Munich, Germany (20 MW)
- KFKI-Budapest, Hungary (15 MW)
- LLB-Saclay, France (14 MW)
- HMI-Berlin, Germany (10 MW)
- Riso-Roskilde, Denmark (10 MW)
- VVR-M Leningrad, Russia (10 MW)
- GKSS Geesthacht, Germany (5 MW)
- TRIGA Casaccia, Italia (1MW)

Anche l'Asia ne possiede diversi, di seguito una breve lista:

- DRHUVA-Bombay, India (100 MW)
- CIAE-Beijing, China (60 MW)
- NLHEP-Tsukuba, Japan (50 MW)
- Bhabha ARC-Bombay, India (40 MW)
- HFANAR, KAERI, Hanaro, Korea (30 MW)
- JRR3-Tokai Mura, Japan (20 MW)
- HWRR-Chengdo, China (15 MW)

Un reattore esiste anche in Oceania:

- Bragg Institute, ANSTO, Australia (20 MW)

1.2.1 ILL

L'ILL possiede il reattore ad alto flusso più intenso al mondo: 1.5×10^{15} neutroni al secondo per cm^2 , con energia termica di 58.3 MW. Al centro di una tanica di 2.5 m di diametro contenente il moderatore si trova il combustibile di Uranio. La circolazione di acqua pesante permette di raffreddare i neutroni e moderarne il flusso riflettendo nel nocciolo parte dei neutroni. Intorno alla tanica di acqua pesante c'è una piscina di acqua leggera che funge da schermaggio dalle radiazioni.

In totale ci sono:

- 13 canali orizzontali
- 4 canali inclinati
- 2 stanze di guide per i neutroni
- 5 guide per neutroni termici
- 8 guide per neutroni freddi
- 1 guida verticale per neutroni molto freddi (ultra-cold)

Il reattore opera in modo continuo per un ciclo di 50 giorni seguiti dallo spegnimento per il cambio del combustibile. Viene inoltre spento una volta l'anno per permettere la manutenzione della strumentazione. Normalmente ci sono 4.5 cicli all'anno per un totale di 225 giorni fruibili per la ricerca.

Il flusso di neutroni termici è in equilibrio con acqua pesante a 300 K con velocità che seguono la distribuzione Maxwelliana con picco centrato intorno ad una lunghezza d'onda di 1.2 Å. Per alcuni fasci e guide è incluso un moderatore specifico con lo scopo di modificare la velocità dei neutroni (figura 1.5). C'è una **sorgente calda** ottenuta con un moderatore di grafite a 2400 K (10 litri) che emette neutroni con lunghezza d'onda inferiore a 0.8 Å.

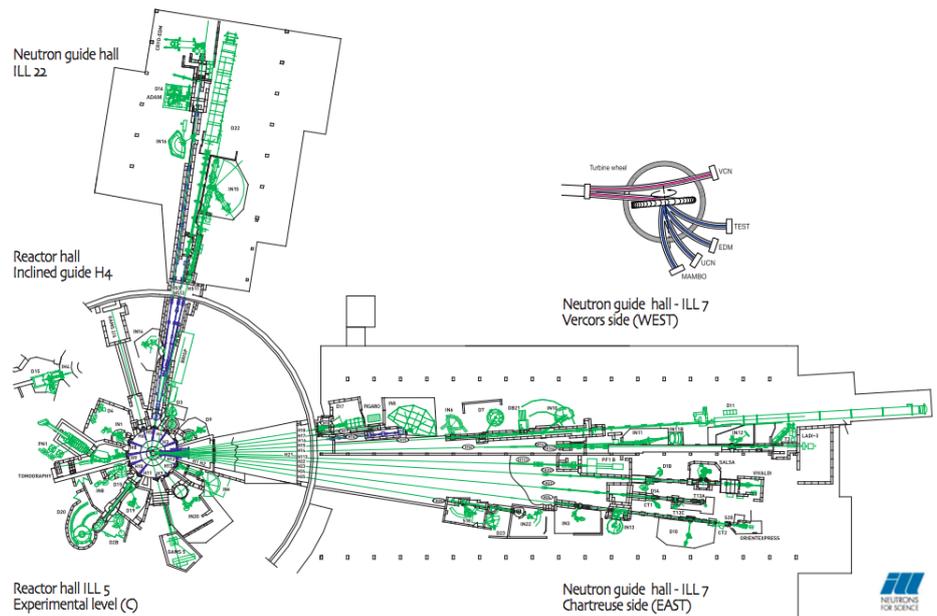
Una **sorgente fredda verticale**, con moderatore di deuterio liquido a 25 K (20 litri), che emette un flusso di $4.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ di neutroni con lunghezza d'onda più lunga di 3 Å.

Una sorgente orizzontale fredda, con moderatore di deuterio liquido a 25 K (6 litri), che fornisce un flusso di $8.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2 \text{ sec}$.

Nella stanza del reattore sono disponibili neutroni caldi, termici e freddi, nella prima stanza (guide-hall 1) ci sono porte per neutroni sia freddi sia termici mentre nella seconda stanza sono disponibili solo neutroni freddi.



Figura 1.3: Vista panoramica dell'ILL e schema interno



Thermal power	58.3 MW
Max. unperturbed thermal flux in the reflector	1.5×10^{15} neutrons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
Max. perturbed thermal flux at the beam tubes	1.2×10^{15} neutrons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
Coolant flow in fuel element	2400 m^3/h
Coolant velocity	17 m/s
Coolant pressure (outlet)	4 bar
Coolant temperature (outlet)	50 °C
Reactor cycle	50 days
Average consumption of ^{235}U	36 %

Figura 1.4: Specifiche principali del reattore ad alto flusso

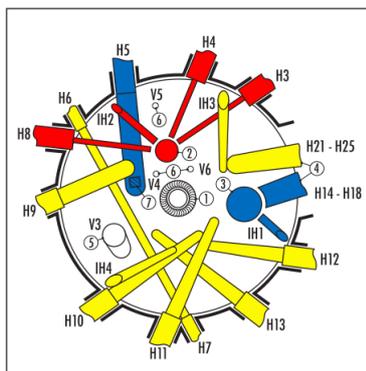


Figura 1.5: Disposizione dei tubi guida del reattore ad alto flusso all'ILL: In rosso le sorgenti calde, in giallo le sorgenti fredde, in blu le sorgenti ultra-fredde.

1.3 Sorgenti a spallazione

Fasce di ioni ad alta energia (70 MeV) vengono prodotti in acceleratori lineari, i quali vengono poi immessi in un anello del sincrotrone per aumentarne maggiormente l'energia. Quando gli ioni raggiungono energia intorno ai 500-800MeV vengono indirizzati contro un bersaglio di atomi pesanti ricchi di neutroni, per esempio ^{183}W o ^{238}U . La collisione produce in risposta l'espulsione di 10-30 neutroni (per protone incidente) con energia intorno a 1 MeV. Questi neutroni vengono poi rallentati, riflessi e collimati. La maggior parte delle sorgenti a spallazione opera in modalità impulsata. Il processo di spallazione produce relativamente pochi raggi gamma ma un alto flusso ($10^{15} - 10^{16}$ n/s) di neutroni altamente energetici (50 MeV). È possibile aumentare ulteriormente il flusso arricchendo il bersaglio con ^{235}U .

Maggiori informazioni sono reperibili in [3].

I neutroni prodotti dal processo di spallazione sono meno energetici di quelli risultanti dalla fissione nucleare, ma l'energia necessaria per l'attivazione del processo di fissione è più elevata, rendendo il bilancio energetico finale delle due sorgenti equivalente.

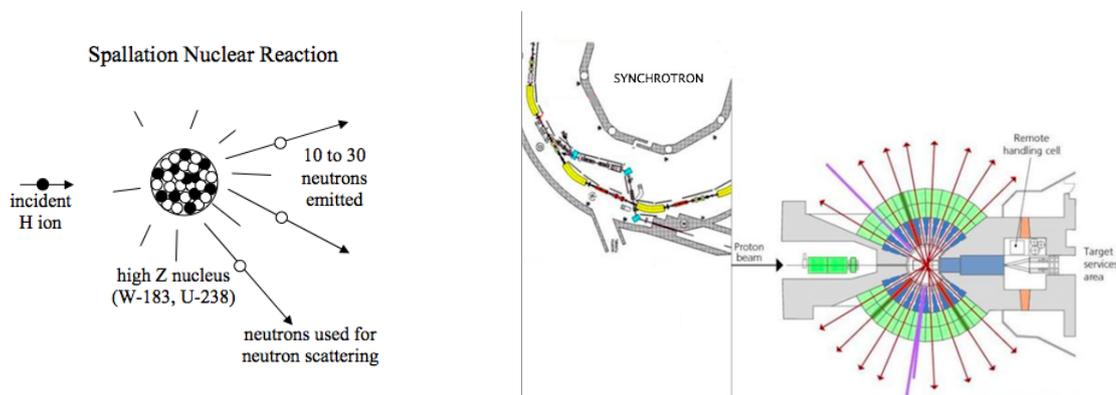


Figura 1.6: Produzione pulsata di neutroni mediante processo di spallazione.

I neutroni prodotti da sorgenti a spallazione non sono emessi in un flusso continuo, questo rende non necessari i cristalli monocromatori. In questo modo tutti i neutroni generati sono utilizzabili. Misurando il tempo di volo dei neutroni viene determinata la loro velocità e quindi lunghezza d'onda. A differenza dei neutroni prodotti da un reattore, non serve creare un fascio monocromatico.

Un neutrone con energia di 25 meV viaggia circa a 2.2 chilometri al secondo. Un tipo spettrometro è lungo circa 10 metri, quindi il neutrone lo attraversa in 5 millisecondi. Poiché la durata di un impulso di neutroni è tipicamente di poche decine di millisecondi, il tempo di volo del neutrone può essere determinato con relativamente alta precisione.

È qui riportato un elenco di sorgenti a spallazione presenti negli Stati Uniti:

- IPNS (Argonne National Lab): 500 MeV, ^{238}U target, $12\mu\text{A}$ (30 Hz), pulse width = $0.1\mu\text{sec}$, flux = 1.5×10^{15} n/sec, operativo dal 1981 fino alla fine del 2007 quando venne spento
WNR/PSR LANSCE (Los Alamos): 800 MeV protons, W target, $100\mu\text{A}$ (12 Hz), pulse width = $0.27\mu\text{sec}$, flux = 1.5×10^{16} n/sec, attivo dal 1986
- SNS (Oak Ridge National Lab): 1.3 GeV, Hg target, 2 mA (60 Hz), pulse width = $0.945\mu\text{sec}$, attivato nel 2006

Altre sorgenti a spallazione nel mondo:

- ISIS (Rutherford, UK): 800 MeV protons, U target, $200\mu\text{A}$ (50 Hz), pulse width = $0.27\mu\text{sec}$, flux = 4×10^{16} n/sec, attivo dal 1984
KENS (Tsukuba, Japan): 500 MeV protons, U target, $100\mu\text{A}$ (12 Hz), pulse width = $0.07\mu\text{sec}$, flux = $\times 10^{14}$ n/sec, attivo dal 1980
- SINQ, Paul Scherrer Institut (PSI), Switzerland, 590 MeV protons, Pb target, 1.8 mA, flux = 5×10^{14} n/sec, attivo dal 2002.

In fase di costruzione c'è la ESS (European Spallation Source), in Svezia, la quale produce protoni a 2 GeV.

Capitolo 2

Scattering di neutroni

2.1 Scattering

Un fascio collimato di neutroni, quando questo incide contro la materia, viene diffuso in direzioni diverse rispetto a quella di incidenza. La sezione d'urto rappresenta l'area ipotetica che descrive la probabilità con cui la radiazione (neutroni) viene diffusa dalla particella (nucleo). Possiamo semplificare la geometria di un generico esperimento di scattering come in figura 2.1 cioè come un'onda piana incidente $\Psi_{inc} = |\Psi_{inc}|^2 e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{R}_0}$ sul campione il quale modifica l'onda uscente come onda sferica $\Psi_{scat} = |\Psi_{scat}|^2 \left(\frac{b}{r - \mathbf{R}_0}\right) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)}$, dove la costante b è determinata sperimentalmente. Al di là del campione è posizionato un detector che conta i neutroni che attraversano la superficie dS sottesa dall'angolo solido $d\Omega$.

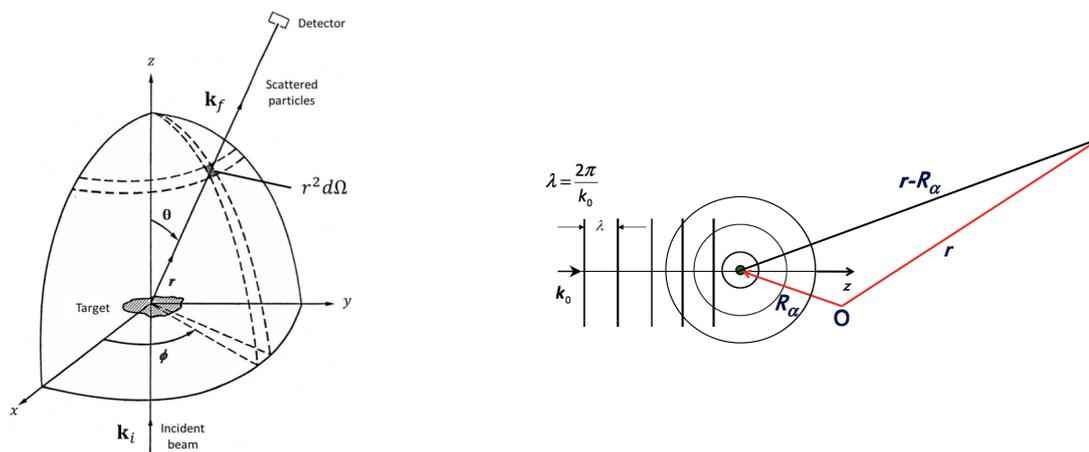


Figura 2.1: Generico esperimento di scattering

La sezione d'urto differenziale misura l'efficienza con cui il nucleo diffonde i neutroni

incidenti ed è definita come il rapporto tra il numero di neutroni diffusi per unità di tempo in un angolo solido $d\Omega$ e il flusso dei neutroni incidenti sul bersaglio :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{v|\Psi_{scat}|^2 dS}{v|\Psi_{inc}|^2 d\Omega} = \frac{dS}{d\Omega} \left| e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \sum_{\alpha} b_{\alpha} \frac{e^{i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{R}_{\alpha}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right|^2 \quad (2.1)$$

con v velocità dei neutroni. La sezione d'urto totale è calcolata su tutto l'angolo solido

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.2)$$

Svolgendo il modoulo quadro dell'equazione 2.1 si ricava per la sezione d'urto differenziale la seguente rappresentazione:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})} \quad (2.3)$$

dove $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ è il vettore d'onda scambiato e l'approssimazione deriva da

$$\mathbf{r} \gg \mathbf{R}_{\alpha} \Rightarrow |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}| \approx |\mathbf{r}| \approx r$$

La costante b è la *lunghezza di scattering* la quale dipende dal nucleo e dallo spin del sistema nucleo-neutrone. I valori di b variano in modo piuttosto irregolare al variare del numero atomico Z e differiscono anche da isotopo a isotopo il che rende i neutroni una sonda singolare. Come si può vedere dalla tabella 2.1 l'idrogeno e il deuterio hanno b molto diverse e questo si rivela essere molto utile perché tramite sostituzione isotopica è possibile individuare la posizione in composti chimici. Si osserva che b può assumere valori positivi o negativi, reali o complessi. Nel caso in cui la lunghezza di scattering sia complessa, la diffusione è in realtà una risonanza alla quale è associata l'assorbimento del neutrone. Maggiore è la parte immaginaria di b maggiormente il nucleo assorbe i neutroni. La maggior parte dei nuclei hanno però parte immaginaria trascurabile, inoltre può essere considerato costante in relazione all'energia dei neutroni incidenti.

2.2 Incoerenza di spin

La lunghezza di scattering dipende anche dall'orientazione relativa fra lo spin del neutrone ($s = \pm \frac{1}{2}$) e lo spin del nucleo (l). Si hanno quindi due possibili valori di b a parità di isotopo considerato. È pensabile come se il fascio di neutroni incontrasse un campione costituito da due tipi di nuclei con lunghezza di scattering b^+ o b^- corrispondenti rispettivamente a $l + \frac{1}{2}$ e $l - \frac{1}{2}$. Se il fascio incidente non è polarizzato la probabilità che un neutrone abbia spin UP è la stessa di avere spin DOWN, ma la probabilità che i

isotope	conc	Coh b	Inc b	Coh xs	Inc xs	Scatt xs	Abs xs
H	—	-3.7390	—	1.7568	80.26	82.02	0.3326
1H	99.985	-3.7406	25.274	1.7583	80.27	82.03	0.3326
2H (D)	0.015	6.671	4.04	5.592	2.05	7.64	0.000519
3H	(12.32 a)	4.792	-1.04	2.89	0.14	3.03	0
He	—	3.26(3)	—	1.34	0	1.34	0.00747
Li	—	-1.90	—	0.454	0.92	1.37	70.5
B	—	5.30-0.213i	—	3.54	1.7	5.24	767.(8.)
C	—	6.6460	—	5.551	0.001	5.551	0.0035
N	—	9.36	—	11.01	0.5	11.51	1.9
O	—	5.803	—	4.232	0.0008	4.232	0.00019
C	—	4.87-0.70i	—	3.04	3.46	6.5	2520.(50.)
V	—	-0.3824	—	0.0184	5.08	5.1	5.08

Tabella 2.1: tabella valori di lunghezza di scattering (b in cm^{-12}) e cross section (xs in barn, 1 barn= $1 \times 10^{-24} cm^2$) di alcuni elementi. La lista completa si può trovare in [1].

nuclei diffondendo con lunghezza di scattering b^+ risulta maggiore della probabilità che i neutroni vengano diffusi con ampiezza b^- . Secondo le leggi di accoppiamento di spin e momento magnetico orbitale [8] risulta

$$p(b^+) = \frac{2(l+1)}{2(l+1)+2l} \quad p(b^-) = \frac{2l}{2(l+1)+2l}$$

Campione monoisotopico

Consideriamo il caso di un campione costituito da nuclei di uno stesso isotopo. Per predire il modo in cui i neutroni vengono diffusi dal campione in esame, per quanto sopra detto, è possibile definire la lunghezza di scattering come

$$b_\alpha = \langle b \rangle + \delta b_\alpha \quad (2.4)$$

dove α indica il nucleo al quale ci si riferisce, $\langle b \rangle = p(b^+)b^+ + p(b^-)b^-$ è il valore medio della distribuzione di b^+ e b^- ed è ugualmente vista dai neutroni in tutti i siti, δb_α è la fluttuazione tale che $\langle \delta b_\alpha \rangle = 0$ la quale tiene conto delle deviazioni dal valor medio sito per sito, includendo così l'effetto delle diverse orientazioni di spin. Riprendendo la formula 2.3, facendo la media sui vari nuclei

$$\langle b_\alpha, b_\beta \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{\alpha,\beta}(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$$

la sezione d'urto differenziale è riscrivibile come la somma di una parte che dipende da Q e dalla struttura e di un'altra parte isotropa e indipendente dalla struttura.

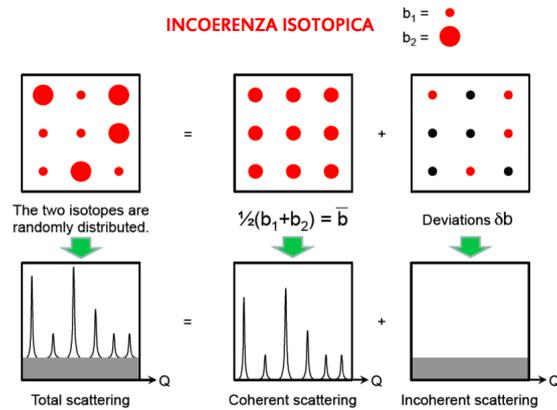


Figura 2.2: Un campione avente composizione isotopica mista produce un segnale di scattering dato da una parte coerente e da un background di fondo dovuto alle deviazioni della lunghezza di scattering dal valore medio

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left\{ \sum_{\alpha, \beta} \langle b \rangle^2 e^{iQ \cdot (R_\alpha - R_\beta)} \right\} + \left\{ N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \right\} \quad (2.5)$$

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad \sigma = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad (2.6)$$

$$\text{sezione d'urto coerente :} \quad \sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (2.7)$$

$$\text{sezione d'urto incoerente :} \quad \sigma_{inc} = \sigma - \sigma_{coh} \quad (2.8)$$

Ad eccezione per i campioni con spin nucleare $l = 0$ è sempre presente la cosiddetta incoerenza di spin. In studi di tipo strutturale, lo scattering incoerente dà luogo ad un background e rappresenta uno svantaggio. D'altra parte, in studi di tipo dinamico dà luogo ad un segnale dipendente dall'energia scambiata diventando quindi una proprietà vantaggiosa.

Incoerenza isotopica

Nel caso in cui il campione non sia monoisotopico si può fare un ragionamento analogo a quello appena fatto e in aggiunta all'incoerenza di spin bisogna tener conto dell'incoerenza isotopica. Si può visualmente rappresentare l'incoerenza isotopica come mostra la figura 2.2.

2.3 Oggetti di indagine e strumenti della spettroscopia neutronica

Gli intervalli di energie e lunghezze d'onda utilizzati in esperimenti di neutroni corrispondono approssimativamente a

$$\lambda : 10^{-8} \rightarrow 10^{-10} \text{ m} \quad E : 10^{-1} \rightarrow 10^3 \text{ meV}.$$

In base alla lunghezza d'onda, e quindi all'energia dei neutroni incidenti, si ottengono informazioni su scale dimensionali differenti.

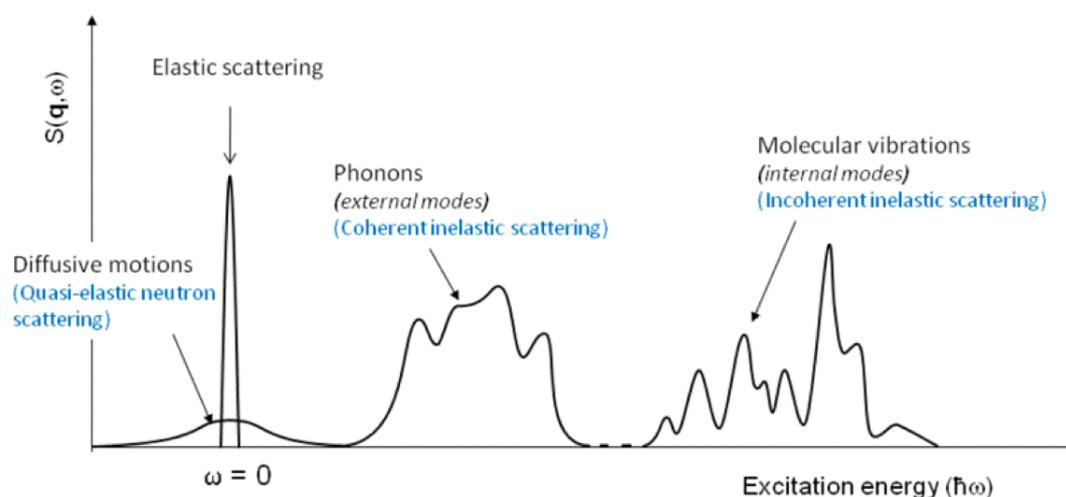


Figura 2.3: Spettro delle eccitazioni di energia di un cristallo molecolare

Non esiste uno strumento che copra tutto il range (Q, ω) , bisogna quindi valutare bene le priorità di informazione che si vogliono trovare per poter scegliere lo strumento che meglio si adatta alle esigenze di indagine. Per questo motivo varie tecniche di spettroscopia sono necessarie per raggiungere una conoscenza accurata. In figura 2.4 sono indicate le tecniche utilizzabili in base agli intervalli di energia, tempo e dimensione.

La conservazione dell'energia e della quantità di moto forniscono i limiti del *range cinematico* nel caso di esperimenti di scattering anelastico.

$$\text{Range cinematico:} \quad \frac{Q}{k_0} = \sqrt{1 + \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) - 2 \cos \theta \sqrt{1 - \frac{E}{E_0}}}$$

Aumentando l'energia incidente si amplia il range cinematico (vedi figura ??, ma peggiora la risoluzione strumentale. Come nella fotografia, se si aumenta il range di conseguenza si riduce la risoluzione dei dettagli.

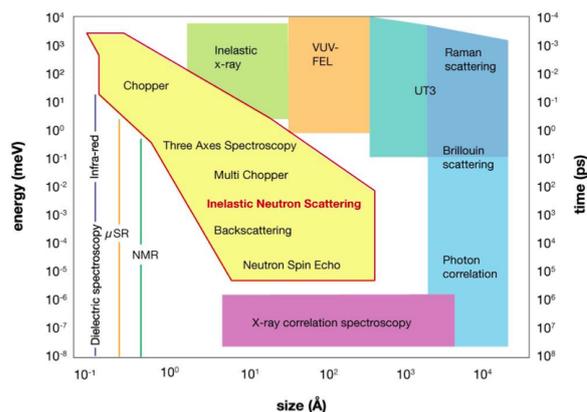
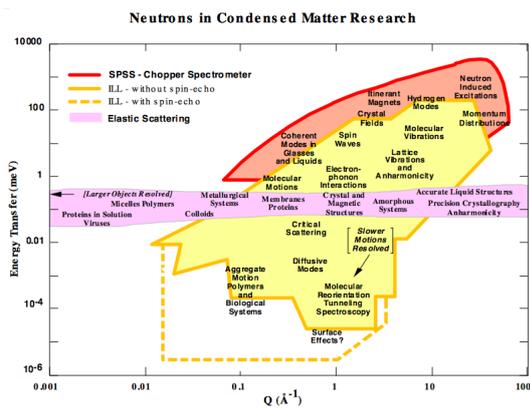


Figure 2.4: Confronto di diverse tecniche di spettroscopia

Strumenti di spettroscopia

Lo scattering elastico, anche detto diffrazione, è usato per determinare la struttura del campione.

Le misure di scattering elastico possono essere eseguite sia acquisendo dati step by step sia utilizzando detector sensibili alla posizione. I principali strumenti utilizzati per questa tecnica sono i diffrattometri. Questi vengono utilizzati su cristalli singoli, polveri o materiali amorfi. I diffrattometri lavorano ad alti valori di Q ($Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$). A valori più bassi di Q sono utilizzanti strumenti SANS o riflettometri. Entrambi indagano sia sistemi cristallini sia amorfi, ma il secondo sfrutta la riflessione e fornisce informazioni solo riguardanti la superficie.

Lo scattering anelastico e quasielastico può dare informazioni sulle vibrazioni molecolari, dinamiche atomiche e i modi del reticolo.

Gli strumenti per lo scattering anelastico o quasielastico consistono di un monocromatore, un collimatore come gli strumenti per lo scattering elastico, ma dopo la diffusione dei neutroni è presente un analizzatore che registra le energie dei neutroni, e solo dopo si trova il detector. Per misurare l'energia trasferita durante il processo di diffusione si può usare il metodo di tempo di volo o un cristallo. I principali tipi di strumenti utilizzati sono spettrometri triple axis, spettrometri a tempo di volo (TOF *time-of-flight*) e spettrometri di backscattering. Questi forniscono informazioni sia strutturali sia riguardanti le dinamiche del campione. Gli strumenti per l'anelastico si usano per studiare i modi normali quali i modi fononici o ottici.

Gli esperimenti di scattering quasielastico corrispondono ad uno scambio di energia intorno allo zero e sono effettuati principalmente per studiare i modi diffusivi.

Un'altro tipo di spettrometro quasielastico è lo spin-echo. A differenza degli strumenti appena citati questo misura nel dominio temporale anziché misurare le variazioni di

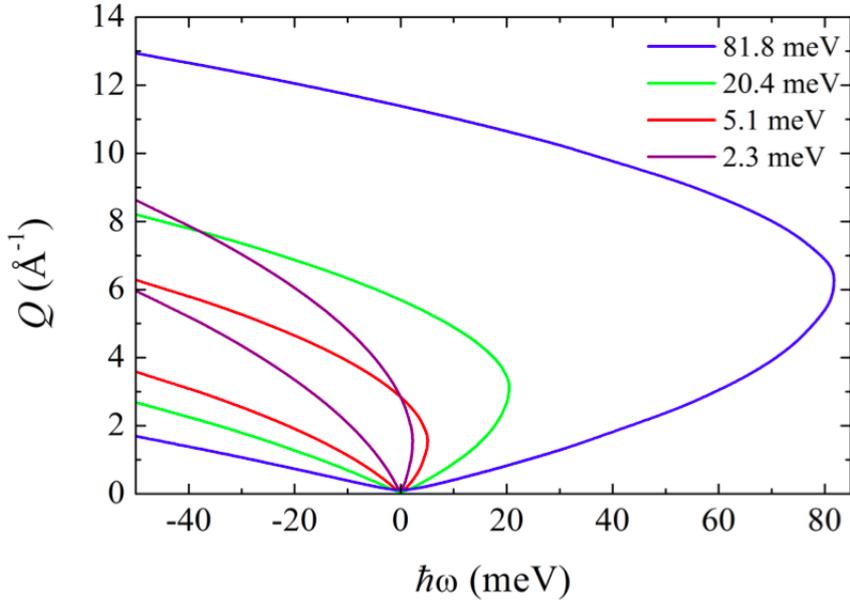


Figura 2.5: Range cinematico a diverse energie iniziali.

energia. Lo spin-echo fa uso di fasci di neutroni polarizzati e l'analizzatore tiene conto della precessione di spin. La differenza di orientazione di spin prima e dopo il campione è proporzionale alla variazione di velocità dei neutroni durante lo scattering e perciò al trasferimento di energia. Il range di Q analizzato va da 0.01 \AA^{-1} a 0.5 \AA^{-1} al quale corrispondono tempi dell'ordine dei nanosecondi. Lo strumento spin-echo è particolarmente utilizzato per lo studio dei moti diffusivi nella materia soffice.

Maggiori dettagli sui tipi di strumenti utilizzati per la spettroscopia di neutroni sono reperibili [4]

2.4 Scattering elastico

Lo scattering elastico permette l'indagine strutturale di un oggetto cristallino o di un sistema amorfo. Esso avviene quando non c'è uno scambio di energia tra i neutroni e i nuclei, il vettore d'onda cambia quindi direzione ma conserva il suo modulo. Consiste nella misura della diffusione al variare dell'angolo. In questo modo si può ricavare il vettore d'onda scambiato

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

dove λ è la lunghezza d'onda dei neutroni e θ è l'angolo di diffusione. Gli strumenti usati per questa tecnica sono i diffrattometri, riflettometri e strumenti SANS, il primo dei quali analizza alti valori di Q ($Q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) gli altri compongono il range inferiore.

Preso un campione in un certo stato iniziale l_0 gli viene fatto incidere un fascio di neutroni con vettore d'onda iniziale \mathbf{k}_0 e spin s_0 . I neutroni interagiscono con i nuclei del campione per mezzo di un potenziale V . I neutroni vengono poi diffusi in varie direzioni con vettore d'onda \mathbf{k}_1 e spin s_1 lasciando il campione in uno stato finale l_1 . Un cambiamento di stato del sistema può essere descritto per mezzo della regola d'oro di Fermi la quale calcola la probabilità per unità di tempo che una certa trasformazione avvenga in seguito ad una perturbazione. Per eventi di scattering di neutroni questo equivale ad utilizzare l'approssimazione di Born ed è sufficiente fermarsi al primo ordine ([6]). Le equazioni di Schroedinger che descrivono il sistema sono:

$$\begin{aligned} H_0 \Psi_0 &= E_0 \Psi_0 \\ H \Psi &= E_1 \Psi \\ H &= H_0 + V \end{aligned}$$

dove V è il potenziale neutrone-nucleo, 0 indica i neutroni incidenti, 1 i neutroni diffusi, H è l'operatore Hamiltoniano che ha come autovalori l'energia E .

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \\ \mathbf{p} &= i\hbar \nabla \quad \text{l'operatore momento} \\ E_0 &= \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \end{aligned}$$

$$\longrightarrow (H_0 - E_0) \Psi_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + k_0^2) \Psi_0(\mathbf{r}) = 0$$

$$\longrightarrow (H - E_1) \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + k_1^2) \Psi(\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r})$$

La soluzione generale dell'equazione è una forma integrale che può essere risolta in modo iterativo come segue:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \quad (2.10)$$

Sfruttando la notazione di Dirac la sezione d'urto differenziale che rappresenta il rapporto tra il flusso diffuso nell'angolo solido $d\Omega$ e il flusso di neutroni incidenti può essere descritta da:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 s_1 l_1} &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 [P_{\mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 s_1 l_1}(V)]^2 \\
&= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |\langle \mathbf{k}_1 s_1 l_1 | V(r) | \mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rangle|^2
\end{aligned} \tag{2.11}$$

dove $V(r)$ è il potenziale di interazione tra il nucleo e i neutroni, $P_{\mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 s_1 l_1}$ indica la probabilità che il passaggio tra i due stati del sistema nucleo-campione avvenga e r è la distanza tra il nucleo e il neutrone. L'interazione è descritta dallo *pseudopotenziale di Fermi*

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \tag{2.12}$$

Nei materiali non magnetici il contributo all'interazione è principalmente dato dalla forza nucleare forte, sebbene entrino in gioco anche le forze nucleare debole tra nucleo e neutrone e la forze elettromagnetica del neutrone con il nucleo e i suoi elettroni [7].

Approssimazione statica

Si può utilizzare l'approssimazione statica nel caso in cui l'energia dei neutroni incidenti sia molto maggiore dello scambio di energia che potrebbe avvenire tra i neutroni durante l'evento di diffusione, cioè

$$\hbar\omega_i \gg \hbar\omega = \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \Rightarrow \hbar\omega_i \approx \hbar\omega_f,$$

dove $\hbar\omega$ rappresenta il maggior scambio di energia compatibile con lo spettro di eccitazione alle date condizioni del campione ad una data temperatura. Il termine statico deriva dal fatto che se si guarda al dominio temporale dell'evento, nel tempo in cui il neutrone attraversa la distanza interatomica, la struttura del campione stesso si può considerare invariata. L'esperimento produce quindi una sorta di istantanea della struttura locale del campione preso in esame. I tempi della dinamica microscopica, quali le vibrazioni atomiche in un solido o i tempi di rilassamento in un liquido, si aggirano per la maggior parte della materia condensata intorno a $t \approx 10^{-13} - 10^{-12} s$. L'approssimazione statica vale sempre in caso di raggi-x, ma non è più attendibile nel caso di neutroni all'energia termica. Rimane comunque possibile utilizzare tale approssimazione aggiungendo delle correzioni inelastiche.

Inserendo la formula 2.12 nella 2.11 si ottiene un'espressione per la sezione d'urto differenziale in approssimazione statica

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \left\langle \sum_{j,i} \overline{b_j b_i^*} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \right\rangle. \tag{2.13}$$

In generale si assume che non ci sia correlazione tra lo spin nucleare e i siti, tra gli spin nucleari, tra gli isotopi e i siti, si separa quindi la media calcolata sulle b da quella sulle posizioni.

In alcuni esperimenti, tra cui esperimenti SANS, è più pratico definire la sezione d'urto macroscopica moltiplicando la 2.13 per la densità dei nuclei coinvolti nel processo di diffusione:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.14)$$

2.5 Scattering anelastico

Lo scattering di neutroni anelastico permette di studiare anche la dinamica del sistema. Durante lo scattering anelastico avviene uno scambio di energia tra i neutroni e la materia, la quale variazione deve essere a sua volta misurata diventando una variabile chiave per l'esperimento. Gli strumenti utilizzati per lo scattering elastico sono spettrometri triple axis, time-of-flight e backscattering.

Per descrivere la struttura dinamica è necessaria la sezione d'urto doppio differenziale

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 s_1 l_1} &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 [P_{\mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rightarrow \mathbf{k}_1 s_1 l_1}(V)]^2 \\ &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle k_1 s_1 l_1 | V(r) | \mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rangle|^2 \delta(E + E_{l_1} - E_{l_0}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

dove la funzione δ rappresenta la condizione di conservazione di energia ($E = E_0 - E_1 = E_{l_1} - E_{l_0}$). Sommando su tutti gli stati finali del campione (l) e gli stati di polarizzazione dei neutroni (s), mediando su tutti gli stati iniziali l_0 e s_0 distribuiti con probabilità p_{l_0} e p_{s_0} si ottiene la *master formula*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{l_0, s_0} p_{l_0} p_{s_0} \sum_{l_1, s_1} |\langle \mathbf{k}_1 s_1 l_1 | V(r) | \mathbf{k}_0 s_0 l_0 \rangle|^2 \delta(E + E_{l_0} - E_{l_1}) \\ &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,j} \langle b_i^* b_j e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\frac{E}{\hbar}t} dt \end{aligned} \quad (2.16)$$

dove il potenziale utilizzato è lo *pseudo-potenziale di Fermi* 2.12. La quale può essere riscritta in funzione di ω apportando la semplice sostituzione $E = \hbar\omega$.

Quando gli stati atomici sono indipendenti dalle coordinate dei nuclei, cioè gli spin nucleari

e gli isotopi sono distribuiti in maniera casuale, è possibile disaccoppiare le medie eseguite sulle posizioni degli atomi.

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} = \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,j} \langle b_i^* b_j \rangle \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt$$

e assumendo non ci sia correlazione tra i valori b_i e b_j delle lunghezze di scattering

$$\begin{aligned} \langle b_i b_j \rangle &= \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \langle b \rangle^2 & i \neq j \\ \langle b_i b_j \rangle &= \langle b_i^2 \rangle = \langle b^2 \rangle & i = j. \end{aligned}$$

L'equazione differenziale doppia può essere riscritta come la somma di una parte *distinct* ($i \neq j$) e di una *self* ($i = j$):

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_{i \neq j} \langle b \rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &\quad + \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_i \langle b^2 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned}$$

Definiamo il *fattore di struttura dinamico*

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= S_{dist}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{self}(\mathbf{Q}, \omega) \end{aligned} \quad (2.17)$$

dove S_{dist} sta ad indicare la sommatoria per gli $i \neq j$, mentre S_{self} la sommatoria su i . Questa notazione ci permette di distinguere il fattore di struttura che descrive la dinamica collettiva dalla dinamica della singola particella.

Addizionando alla prima parte un termine per $i=j$ e sottraendo lo stesso dalla seconda si ottiene un pratico modo di scrivere la *master formula*:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}_1} &= \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_{i,j} \langle b \rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &\quad + \frac{1}{N} \frac{k_1}{k_0} \frac{1}{2\pi} \sum_i [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2] \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (2.18)$$

La sezione d'urto doppio differenziale si può vedere come somma di un termine *coerente* avente lunghezza di scattering $b_{coh}^2 = \langle b \rangle^2$ e uno *incoerente* avente lunghezza di scattering

$b_{inc}^2 = [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]$. La sezione d'urto doppio differenziale coerente è data dalla somma su tutte le coppie i, j , ogni termine rappresenta la correlazione tra la posizione di un atomo i al tempo $t = 0$ e l'atomo j al tempo t . Essenzialmente lo scattering coerente descrive l'interferenza (da qui il nome coerente) tra le onde prodotte dalla diffusione di un singolo neutrone da tutti i nuclei nel campione. L'intensità di diffusione è fortemente legata all'angolo di scattering secondo la relazione 2.9. La sezione d'urto doppio differenziale incoerente invece è la somma su tutti gli atomi i , ogni termine rappresenta la correlazione tra la posizione di un atomo i al tempo zero e la posizione dello *stesso atomo* al tempo t . Le onde diffuse da atomi diverse non interferiscono tra di loro, da qui il nome incoerente. Per questo motivo lo scattering incoerente fornisce un buon metono per esaminare i processi di diffusione degli atomi. Nella maggior parte delle situazioni, l'intensità dello scattering incoerente è isotropica, non dipende quindi dall'angolo di diffusione. In questi casi l'effetto dello scattering incoerente può essere ingorato quando si guarda alla struttura poichè aggiunge semplicemente un background al segnale di scattering coerente. Utilizzando la definizione di fattore di struttura 2.17 possiamo riassumere quanto detto:

$$\begin{aligned} \text{Cosa fanno gli atomi:} & \quad \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = N \frac{k_1}{k_0} b_{coh}^2 S(\mathbf{Q}, \omega) \\ \text{Cosa fa un certo atomo:} & \quad \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = N \frac{k_1}{k_0} b_{inc}^2 S_{self}(\mathbf{Q}, \omega). \end{aligned} \quad (2.19)$$

È da notare che lo scattering corente contiene sia informazioni *self* sia *distinct*, mentre lo scattering incoerente fornisce informazioni solo sulla singola particella. Di solito lo scattering di neutroni riflette entrambe le informazioni, si deve perciò massimizzare la visibilità di ciò che si vuole studiare. La differenza di lunghezza di scattering dell'idrogeno, che è prevalentemente incoerente, e del deuterio, che è prevalentemente coerente, è alla base della tecnica di labeling di isotopi, chiamata *variazione di contrasto*, la quale è particolarmente importante nello scattering di neutroni applicato alle scienze dei polimeri e di strutture biologiche.

Le formule 2.19 mostrano come la sezione d'urto, che è ciò che si misura durante l'esperimento, dipende dall'elemento che compone il campione mediante b , dal rapporto $\frac{k_1}{k_0}$ conosciuto dall'impostazione dell'esperimento, e dal fattore di struttura che riguarda in modo specifico il campione dipendendo dalle posizioni relative e dai moti dei suoi costituenti. È quest'ultimo ad essere il punto chiave nell'indagine del capione. Riprendendo la definizione di fattore di struttura 2.17

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{N} \sum_{i,j} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\langle r - [\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)] \rangle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

definiamo la *funzione di distribuzione radiale dipendente dal tempo* (*time-dependent pair correlation function*) $G(\mathbf{r}, t)$:

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \delta\langle \mathbf{r} - [\mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_j(t)] \rangle \quad (2.20)$$

N è il numero di atomi nel campione. La funzione delta è nulla a meno che la distanza tra un atomo i al tempo zero e un atomo j al tempo t corrisponda al vettore \mathbf{r} . La *pair correlation function* definisce la probabilità che dato un atomo posizionato nell'origine $\mathbf{R} = 0$ al tempo iniziale $t = 0$ se ne trovi uno (lo stesso o un altro) alla posizione \mathbf{r} al tempo t [5]. Il *fattore di struttura dinamico* risulta proporzionale alla trasformata di Fourier nello spazio e nel tempo della *funzione di distribuzione radiale dipendente dal tempo*. Questo risultato

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} d\mathbf{r} dt \quad (2.21)$$

dà ragione di esistere agli esperimenti di spettroscopia neutronica. Utilizzando le trasformate di Fourier è possibile passare dallo spazio reale (\mathbf{r}, t) allo spazio reciproco (\mathbf{Q}, ω) .

Anche se c'è trasferimento energetico si possono ottenere informazioni strutturali ponendoci nella cosiddetta approssimazione statica. Queste si derivano dalla sezione d'urto differenziale ottenuta integrando su tutte le energie la sezione d'urto doppio differenziale:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE.$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle b \rangle^2 NS(\mathbf{Q}) + N(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \right\rangle$$

con $S(\mathbf{Q})$ *fattore di struttura statico*. In questo caso la parte coerente ci dice dove si trovano gli atomi, mentre la parte incoerente che cosa sono gli atomi. Anche in questo caso la trasformata di Fourier ci garantisce il passaggio dal fattore di struttura $S(\mathbf{Q})$ alla distribuzione radiale

$$S(\mathbf{Q}) - 1 = \rho \int_V [g(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j} d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

dove la $g(\mathbf{r})$ è definita come

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho} \left\langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\rangle \quad (2.23)$$

con $\rho = \frac{N}{V}$ densità del campione. Si può quindi calcolare il numero medio di particelle contenute in un guscio sferico di raggio r e spessore dr centrato intorno alla particella posizionata nell'origine $r = 0$

$$\langle n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.24)$$

Si veda ad esempio la figura 2.6 dove si può notare per la $g(r)$ la repulsione atomica per $r \rightarrow 0$ e le oscillazioni decrescenti intorno ad 1 ($g(r) \rightarrow 1$ per $r \rightarrow \infty$).

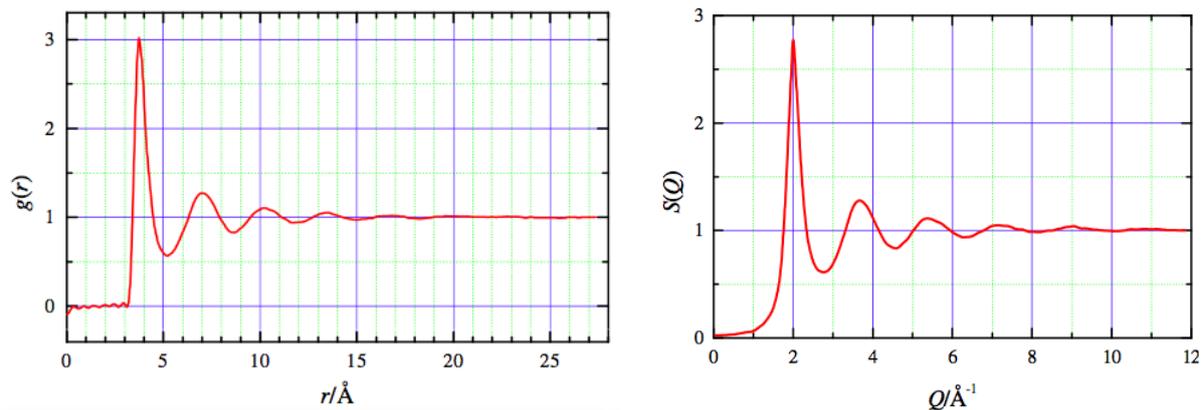


Figura 2.6: Coppia della Trasformata di Fourier $g(r)$ e $S(Q)$

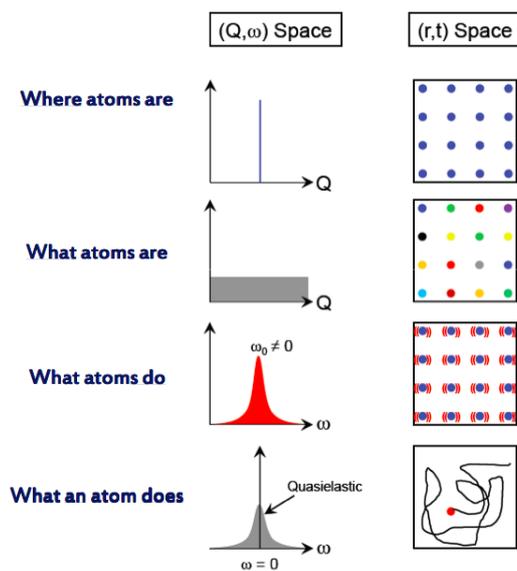


Figura 2.7: Rappresentazione delle informazioni fornite dalle varie sezioni d'urto: $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}$, $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{inc}$, $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{coh}$ e $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{inc}$

Capitolo 3

Small angle neutron scattering

La tecnica di diffusione a piccolo angolo di neutroni (Small-angle Neutron Scattering, SANS) è una tecnica di diffrazione utilizzata per la caratterizzazione delle strutture su larga scala. Per studiare un campione mediante scattering elastico coerente bisogna selezionare il valore di Q a seconda della dimensione d dell'oggetto sotto osservazione. Le due grandezze sono infatti inversamente proporzionali: maggiore la dimensione che si vuole investigare minore deve essere la variabile Q . La riduzione di Q si ottiene diminuendo l'angolo di diffusione e/o aumentando la lunghezza d'onda dei neutroni. Per larga scala si intende dagli Angstrom fino ai micrometri ai quali corrisponde un range di Q tipicamente da 0.001 \AA^{-1} a 0.45 \AA^{-1} . Nell'approssimazione di piccolo angolo, il momento scambiato 2.9 si può approssimare a

$$Q \approx \frac{2\pi\theta}{\lambda},$$

di conseguenza la tecnica SANS acquisisce tipicamente ad angoli di diffusione da 0.2° fino a 20° . Le misure di scattering forniscono una funzione nello spazio reciproco (spazio di Fourier), perciò i dati ottenuti dalle misure devono essere trasformati nello spazio reale. In alternativa si possono adattare curve modello che descrivono la struttura nello spazio reciproco ai dati acquisiti. Le trasformate di Fourier sono relative a funzioni di correlazione di densità-densità, perciò le informazioni sulla fase vengono perse. Non è possibile ricostruire un'immagine completa della struttura del campione effettuando misure su un solo campione. Ricostruire la fase è parzialmente possibile effettuando numerose misure di campioni di identica struttura ma con contrasto differente.

Il vantaggio della tecnica SANS rispetto alla diffusione a piccolo angolo di raggi-x (SAXS) è il metodo della deuteratione, cioè etichettare col deuterio alcune componenti del campione con lo scopo di migliorare il contrasto. Questa tecnica è attuabile anche con i raggi-x, ma utilizzando atomi pesanti con la conseguenza di modificare drasticamente il campione stesso. Inoltre la tecnica SAXS può misurare solo le fluttuazioni di densità mentre la SANS fornisce informazioni anche sulla concentrazione delle fluttuazioni.

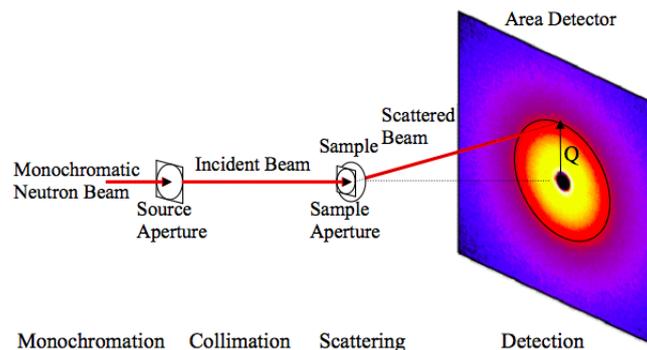


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della tecnica SANS. L'immagine non è in scala, le dimensioni verticali sono in centimetri mentre le distanze orizzontali in metri.

D'altra parte utilizzando i neutroni bisogna tenere conto di un limite intrinseco che è la bassa intensità del flusso. Come ogni tecnica deve essere affiancata dall'utilizzo di altre per dare più informazioni possibile. La microscopia elettronica (EM), la quale produce immagini 2D nello spazio reale, è un buon esempio di metodo complementare.

3.1 La tecnica SANS

Uno strumento SANS è costituito da quattro elementi fondamentali finalizzati alla monocromatizzazione, collimazione, diffusione e rilevamento, come illustrato in Figura 3.1. La prima fase generalmente è svolta da un selettore di velocità. La collimazione avviene mediante diverse aperture poste a diverse distanze tra loro, in generale una vicino alla sorgente e una anteposta al campione. I campioni liquidi o solidi, che possono essere disposti con un'ampia varietà di supporti, diffondono i neutroni incidenti in una camera sottovuoto alla quale estremità è presente un rivelatore.

La tecnica SANS si è rivelata molto efficace come metodo descrittivo in vari campi di ricerca tra cui polimeri, fluidi complessi, biologia e scienze dei materiali.

Si consideri un semplice sistema formato da un'inomogeneità globulare (particelle) in una matrice (solvente). La lunghezza di scattering varia all'interno del campione di volume V , è quindi conveniente riscrivere la sezione d'urto in funzione della densità di lunghezza di scattering.

$$\begin{aligned}\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) &= \frac{1}{V} \left\langle \left| \int_V dr \rho(r) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle \\ \rho(r) &\approx \frac{1}{v} \sum_{\substack{N \\ \text{atoms in } v}} b_i^{(coh)} \\ \lim_{v \rightarrow 0} \rho(r) &= \sum_i^N b_i^{(coh)} \delta(r - r_i)\end{aligned}$$

Assumendo il sistema essere incomprimibile, la sezione d'urto macroscopica coerente che risulta dalla SANS è esprimibile come

$$\frac{d\Sigma_c}{d\Omega}(Q) = \left(\frac{N}{V} \right) \langle V_p \Delta\rho \rangle^2 P(Q) S(Q). \quad (3.1)$$

N/V è la densità di particelle, V_p è il volume di una particella, $\Delta\rho^2$ è il *fattore di contrasto* dato da $(\rho_p - \rho_s)^2$, dove ρ_p e ρ_s sono le densità di lunghezza di scattering rispettivamente della particella e del solvente, $P(Q)$ è il fattore di forma effettivo e $S(Q)$ è il *fattore di struttura*. La sezione d'urto incoerente non dipende da Q , risulta quindi una costante di fondo che si somma allo scattering coerente. Il fondo dato dallo scattering incoerente è principalmente dovuto all'idrogeno presente nel campione.

Il fattore di struttura, rappresentando la distanza reciproca tra particelle, nel caso di sistemi concentrati, presenta dei picchi a distanze dello stesso ordine della dimensione della particella. D'altra parte se la soluzione è diluita, cioè la distanza tra le particelle è molto maggiore della dimensione di queste, $S(Q)$ può essere approssimato ad 1.

3.1.1 Il fattore di forma

Il *fattore di forma* $F(\mathbf{Q})$ è una quantità che descrive la forma della particella. Nelle misure SANS i centri di diffusione non sono più puntiformi come nelle misure su scala atomica. Entra quindi ad influenzare la sezione d'urto una componente che tiene conto dei dagli effetti di interferenza tra i fasci diffusi dalle differenti parti di uno stesso centro di diffusione. Tuttavia in un campione non tutte le particelle hanno la stessa forma, bisogna quindi considerare una media che restituisce il fattore di forma effettivo $P(Q)$.

$$P(Q) = \langle |F(\mathbf{Q})|^2 \rangle \quad (3.2)$$

$$F_i(\mathbf{Q}) = \frac{1}{f_i} \int_{V_i} d\mathbf{r} \delta\rho_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3)$$

$$f_i = \int_{V_i} d\mathbf{r} \delta\rho_i(\mathbf{r}) \quad \text{ampiezza di scattering ad angolo zero} \quad (3.4)$$

La $F(\mathbf{Q})$ si può considerare come la $S(\mathbf{Q})$ calcolata sulla singola particella, dipende quindi dalle fluttuazioni $\delta\rho$ della densità di lunghezza di scattering dal suo valore medio.

L'analisi dati SANS può essere effettuata su vari livelli. Il primo consiste nell'adattare modelli standard. Il successivo sfrutta modelli realistici utilizzando il fit non lineare dei minimi quadrati. Infine viene applicato il metodo di ricostruzione della forma per avere un'immagine interna della struttura e della morfologia del campione. Sono però necessarie delle conoscenze di base ottenute con altre tecniche per trarre informazioni accurate. Sono disponibili modelli che permettono di distinguere oggetti dalla forma compatta concentrati o diluiti sia gel e sistemi porosi.

Il fattore di forma $P(Q)$ fornisce informazioni sia sulla dimensione della particella, nella prima parte del grafico, sia riguardanti la forma, le fisionomie della curva. Per investigare la forma vengono adattati modelli standard dei quali si mostrano in figura 3.2 alcuni esempi.

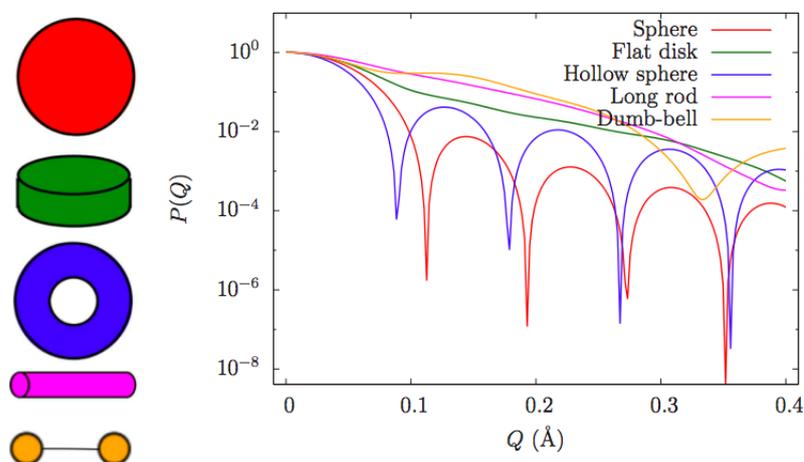


Figura 3.2: $P(Q)$ di corpi geometrici standard

Esistono espressioni analitiche per le forme più comuni:

Sfera di raggio R

$$P(Q) = \Phi^2(QR),$$

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}.$$

Sferoide di assi a e μa

$$P(Q) = \int_0^1 \Phi^2(Qa\sqrt{1+x^2(\mu^2-1)}) dx,$$

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3}.$$

Cilindro di altezza H e raggio R

$$P(Q) = 4 \int_0^1 J_1^2(QR\sqrt{1+x^2}) S^2\left(\frac{QHx}{2}\right) dx,$$

$$S(x) = 3 \frac{\sin x}{x},$$

J_1 primo ordine di armoniche cilindriche (Bessel function).

Il fattore di forma può essere scritto in termini della sua trasformata di Fourier isotropica:

$$P(Q) = \int_0^\infty dr p(r) \frac{\sin Qr}{Qr} \quad (3.5)$$

dove $p(r)$ è la *funzione di distribuzione della distanza*. La $p(r)$ rappresenta la probabilità di trovare un vettore di modulo r avente entrambe le estremità interne alla particella. Calcolata come l'inverso della trasformata di Fourier di $P(Q)$ fornisce la frequenza di trovare atomi ad una certa distanza. È normalizzato ad 1.

$$p(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty dQ P(Q) Q \sin Qr$$

$$\int_0^\infty dr p(r) = 1$$

Legge di Guiner

Quando l'oggetto di indagine è altamente diluito, il fattore di struttura è approssimabile a 1, viene perciò trascurato dall'intensità dei neutroni diffusi misurata, rendendo più facile la determinazione della forma. È possibile applicare per i valori di Q molto bassi l'*approssimazione di Guiner*. In accordo con l'approssimazione di Guiner, l'intensità a piccoli Q dipende dal raggio di girazione della particella. Il *raggio di girazione* è definito come la media quadratica delle distanze dei punti della particella dal centro di massa di essa.

$$R_g = \frac{1}{f_i} \int_{V_i} d\mathbf{r} r^2 \delta\rho(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

$$f = \int_{V_i} d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r})$$

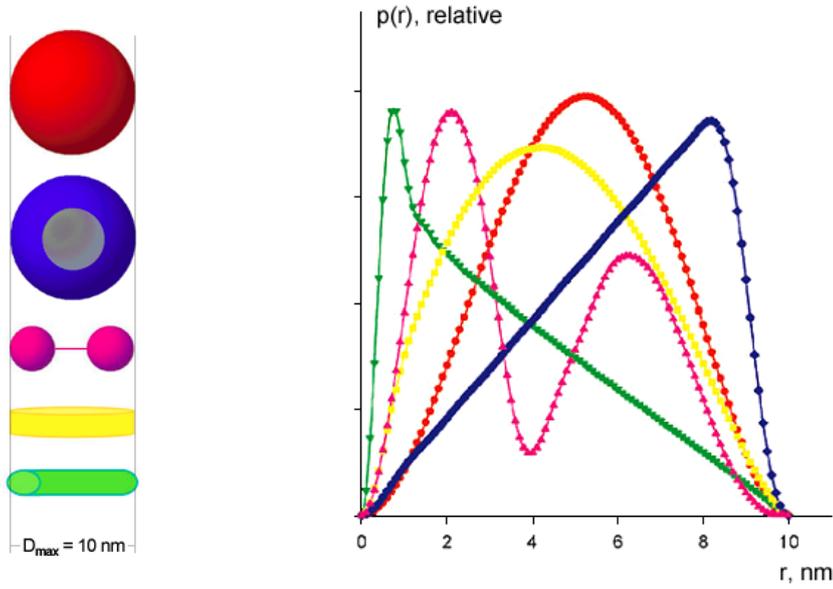


Figura 3.3: La $p(r)$ come interpretazione dello spazio reale della $P(Q)$ di alcune forme geometriche comuni.[9]

In un modello a due fasi possiamo distinguere il solvente dalle particelle, il raggio di girazione delle particelle risulta :

$$R_g = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} d\mathbf{r} r^2. \quad (3.7)$$

Per piccoli Q la media quadratica del fattore di forma $F(\mathbf{Q})$ della 3.5 può essere sviluppato con la serie di Taylor $\frac{\sin x}{x} = 1 - \frac{x^2}{3!} + \frac{x^4}{5!} + \dots$ e fermandosi al secondo ordine si trova

$$\begin{aligned} \langle F^2(\mathbf{Q}) \rangle &= 1 - \frac{Q^2}{3f} \int_{V_p} d\mathbf{r} r^2 \delta\rho(\mathbf{r}) \\ &= 1 - \frac{Q^2 R_g^2}{3} \end{aligned} \quad (3.8)$$

dove nella seconda uguaglianza si è tenuto conto della della 3.6. È possibile a sua volta approssimare $e^x \approx 1 + x$ e convenzionalmente si sceglie la condizione $QR_g \leq 1$

$$\langle F^2(\mathbf{Q}) \rangle \approx e^{\frac{Q^2 R_g^2}{3}}.$$

Nella pratica si fa il grafico dell'intensità $I(Q)$ in funzione di Q^2 e si applica il fit lineare per bassi valori di Q cioè finchè vale la condizione $QR_g \leq 1$. e grazie alla 3.8 il coefficiente

angolare della linea risulta essere $-R_g^2/3$. Dal raggio di girazione si ricavano direttamente le dimensioni della particella di forma conosciuta. Esempi:

- sfera (R): $R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$;
- sferoide (a, μa): $R_g^2 = \frac{a^2}{5}(2 + \mu^2)$;
- cilindro (R,H): $R_g^2 = \frac{R^2}{5} + \frac{H^2}{12}$;
- disco (R): $R_g^2 = \frac{1}{2}R^2$;
- asta (L): $R_g^2 = \frac{1}{12}R^2$.

Un altro metodo pratico per caratterizzare la particella sfrutta i grafici di *Stuhrmann* [11]. Consideriamo le fluttuazioni di densità di lunghezza di scattering come in figura 3.4.

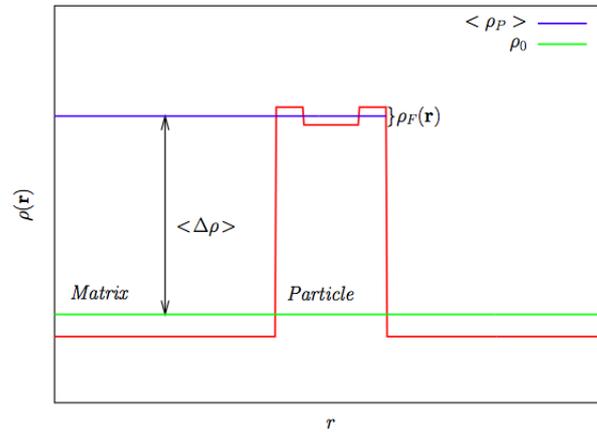


Figura 3.4: Cambiamento locale della densità di lunghezza di scattering di una particella. $\rho_P(r) = \langle \rho \rangle + \rho_F(r)$ con $\int dr \rho_F = 0$

Il raggio di girazione dipende dalla struttura interna e si può descrivere nel seguente modo:

$$R_g^2 = R_h^2 + \frac{\alpha}{\langle \Delta \rho \rangle} - \frac{\beta}{\langle \Delta \rho \rangle^2} \quad (3.9)$$

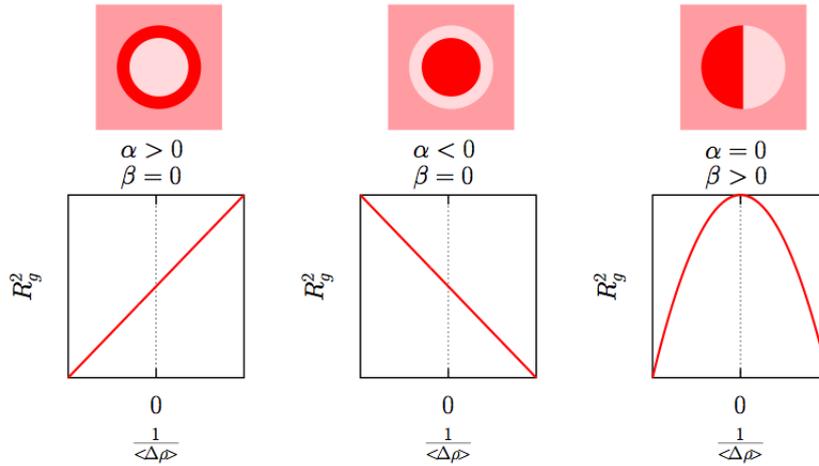


Figura 3.5: Grafici di Stuhrmann. A colore più intenso corrisponde valore di ρ maggiore.

dove

$$R_h^2 = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} d\mathbf{r} r^2 \quad \text{raggio di girazione della particella omogenea}$$

$$\alpha = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} d\mathbf{r} r^2 \rho_F(\mathbf{r})$$

$$\beta = \frac{1}{V_p^2} \left| \int_{V_p} d\mathbf{r} r \rho_F(\mathbf{r}) \right|^2 \quad \beta \geq 0.$$

Nel caso in cui β è nullo la parabola si trasforma in una retta e in questo caso la pendenza è data dal coefficiente α . Si faccia riferimento alla figura 3.5.

Legge di Porod

Günther Porod ha scoperto un andamento asintotico nell'intensità di scattering ad alti valori di Q .

$$P(Q) = \frac{2\pi S_p}{Q^4 V_p^2} + \frac{A(Qr_{max})}{Q^3 V_p^2} \sin(Qr_{max}) + \frac{B(Qr_{max})}{Q^3 V_p^2} \cos(Qr_{max}) + \dots \quad (3.10)$$

S_p è l'area superficiale della particella. La sua approssimazione descrive l'andamento del fattore di forma, come si vede dalla figura 3.6. Il primo termine è inversamente proporzionale a Q^4 , al quale poi sono sommate delle oscillazioni smorzate di semiperiodo $2\pi/r_{max}$. Ad oscillazioni più ampie corrisponde una particella più piccola. Dalla legge di Porod è possibile ricavare anche il volume e l'area superficiale della particella.

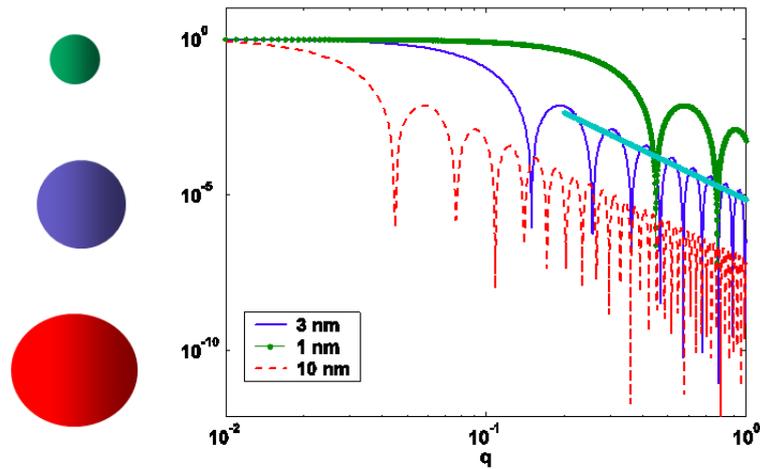


Figura 3.6: Acquisizione di diffrazione a piccoli angoli: $P(Q)$ normalizzato a $P(0)=1$. La linea azzurra evidenzia l'andamento, che in scala bilogarithmica risulta lineare, di $P(Q) \propto 1/Q^4$.

3.1.2 Problema della fase e Contrasto

Dalla natura del fattore di forma sorgono i problemi della fase. Le misure sono eseguite nello spazio reciproco ed essendo $P(Q)$ una forma positiva, servono più informazioni per ricostruire i valori negativi di $F(Q)$.

Semplifichiamo il problema e guardiamo la figura 3.7. Consideriamo due tipi di sfere con densità di lunghezza di scattering differenti ρ_b (per le sfere blu) e ρ_r (per le sfere rosse), immerse in un solvente di densità di lunghezza di scattering ρ_s . L'intensità di diffusione è sensibile al fattore di contrasto che è una forma positiva. Può risultare $(\rho_b - \rho_s)^2 = (\rho_r - \rho_s)^2$ e la misura di scattering vedrà le due sfere dello stesso tipo. Per superare questo problema è possibile misurare un secondo campione dove il solvente ha densità di lunghezza di scattering uguale a quella di un tipo di particelle (supponiamo le sfere blu). In questa seconda misura le sfere blu risulteranno invisibili ed è quindi possibile distinguere le sfere rosse.

Questo esempio, oltre a illustrare concettualmente il problema della fase, spiega una tecnica molto efficace utilizzata negli esperimenti SANS in particolare per l'indagine di biomolecole [10]. Sfruttando la significativa differenza di lunghezza di scattering di idrogeno (-0.374 cm^{-12}) e deuterio (0.667 cm^{-12}) è possibile effettuare misure di campioni in solventi a concentrazioni diverse di H_2O e D_2O . Si consideri come esempio un Ribosoma che è schematicamente rappresentabile da una sfera avente densità maggiore all'interno, dove è contenuto l'RNA, e minore all'esterno dove invece sono situate la maggior parte delle proteine. Le figure 3.8 e 3.9 mostrano come cambiando la concentrazione del sol-

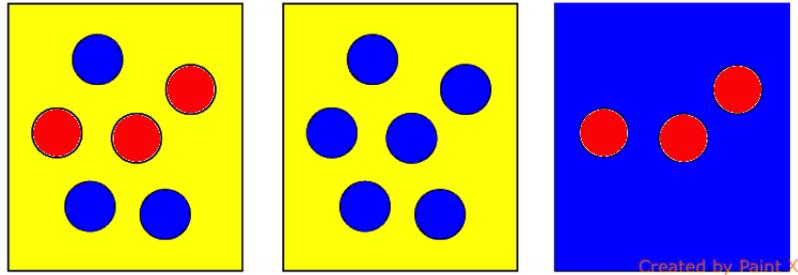


Figura 3.7: Due tipi di sfere aventi densità di lunghezza di scattering ρ_b e ρ_r immerse in un solvente di ρ_s . La seconda immagine rappresenta ciò che vede l'esperimento di diffusione nel caso in cui $(\rho_b - \rho_s)^2 = (\rho_r - \rho_s)^2$. La terza immagine è un secondo campione in cui la lunghezza di scattering del solvente uguaglia quella di un tipo di particella.

vente è possibile confrontare diverse acquisizioni e nei due casi estremi si isola il cuore interno dal guscio sferico.

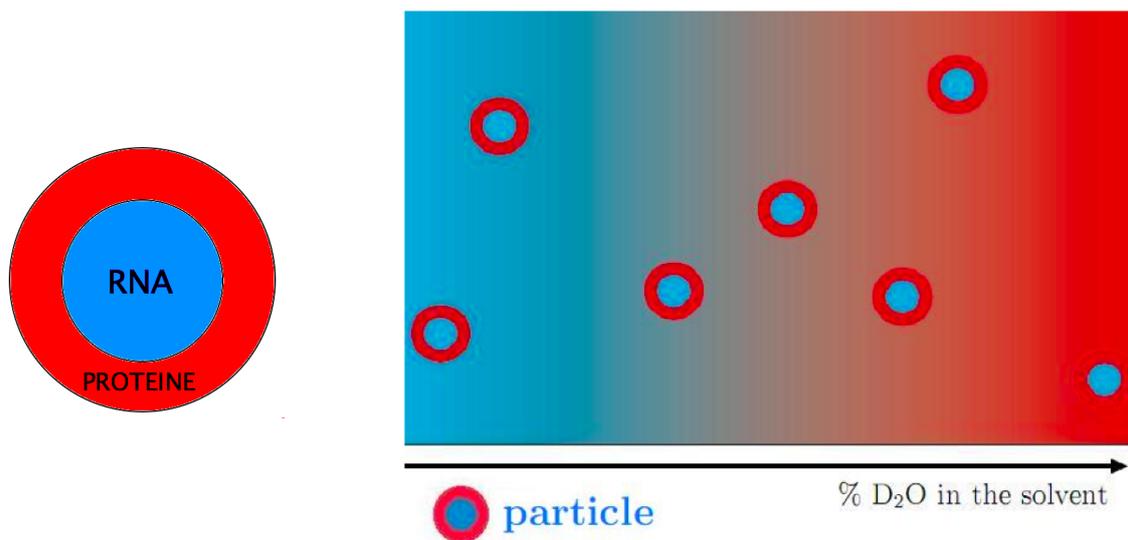


Figura 3.8: Rappresentazione schematica di un Ribosoma e di come questo viene visto al variare del contrasto

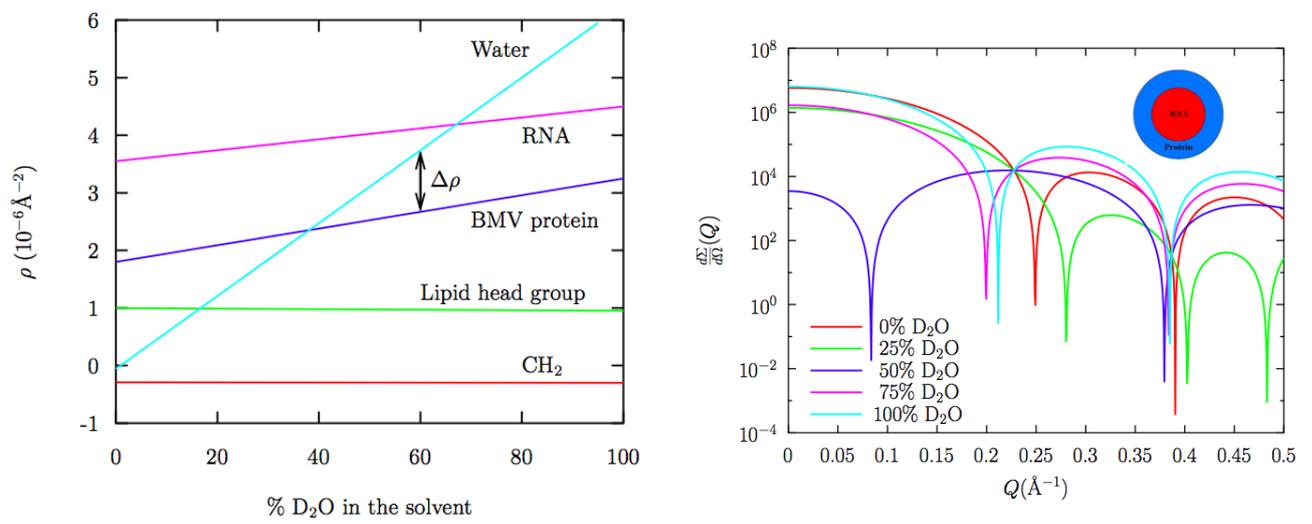


Figura 3.9: Misure effettuate sul ribosoma ipotetico al variare della concentrazione in D_2O del solvente. Nel caso 100% H_2O viene identificata la sfera interna, nel caso 50% D_2O viene osservato il guscio sferico.

Capitolo 4

Esperimento SANS e analisi dati

4.1 Diffrattometro D11 di ILL

Presso l'Institut Laue-Langevin (ILL) sono presenti due strumenti dedicati allo scattering di neutroni a piccolo angolo, indicati con gli acronimi D11 e D22. . Per gli esperimenti trattati in questo lavoro di tesi, lo strumento utilizzato è il D11 del quale si illustra uno schema in Figura 4.1. In particolare, il D11 è dedicato ad esperimenti di small-angle finalizzati allo studio della materia soffice condensata; infatti, circa il 60% degli esperimenti condotti presso tale beamline sono dedicati a tale argomento di ricerca.

All'interno dell'Istituto lo strumento D11 è situato lontano dal nucleo del reattore ad alto fusso (nella guide-hall 1) e riceve i neutroni dalla sorgente fredda verticale (H15).

Lo strumento è significativamente grande ed è caratterizzato dalla distanza campione-detector più lunga tra gli strumenti di small-angle disponibili nelle facilities europee, pari a 39.2 m (180 m dal reattore); grazie a tali distanze è possibile effettuare misure del momento trasferito Q fino a $3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$.

Analizzando la struttura dello strumento, la prima componente è rappresentata dal selettore di velocità a forma di turbina elicoidale, il quale dista circa 100 m dal reattore, consentendo di minimizzare il fondo che contribuisce al rumore percepito dal rilevatore. Il fascio di neutroni, fornito dalla sorgente fredda è policromatico, passa quindi attraverso un selettore di velocità (Astrium) a forma di turbina elicoidale che in base alla velocità di rotazione seleziona neutroni intorno ad una certa lunghezza d'onda in un intervallo del 9% . I neutroni vengono poi collimati da una serie di guide di vetro boro-silicato. Le guide possono essere inserite o rimosse a seconda della divergenza del fascio richiesta. Da notare che senza le guide si perde in convergenza ma si guadagna in intensità di flusso. Del sistema di collimazione fanno parte anche dei diaframmi con sei aperture di diversa forma e dimensione.

Il fascio di neutroni giunge quindi nella zona di alloggiamento del campioni, posta circa a 40 m di distanza dal selettore di velocità, la quale può essere equipaggiata in vario

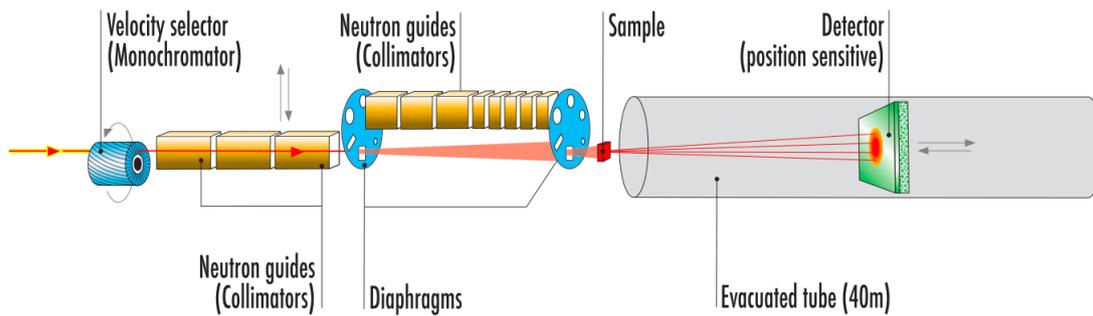


Figura 4.1: Schema di D11, diffrattometro per la tecnica Small-angle, @ILL

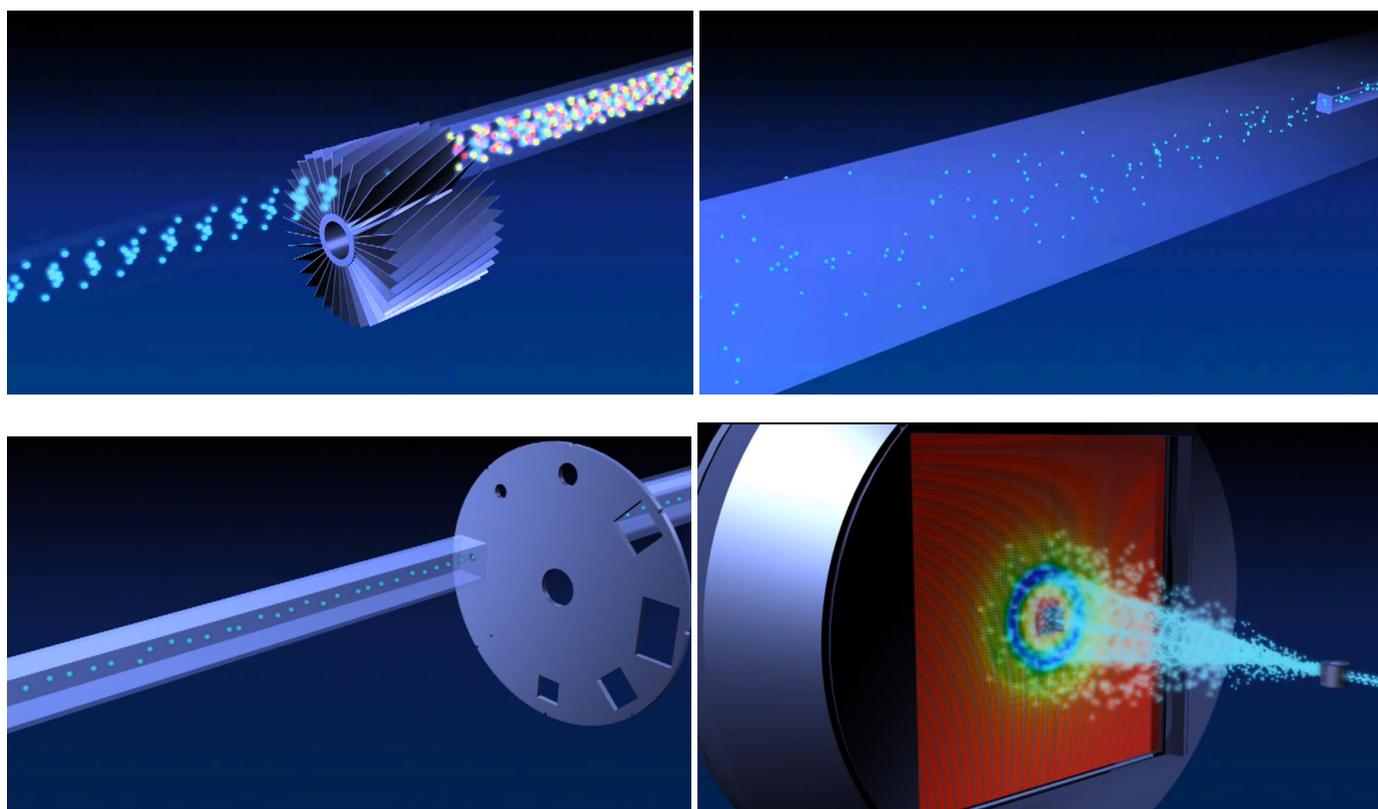


Figura 4.2: Selettore di velocità, collimatore, diaframma e detector di D11.

modo in funzione delle esigenze di misura, quali ad esempio controllori automatici di temperatura, criostati, magneti, *shearing cell* (cella di misura che consente di indurre deformazioni nel campione), *Bohlin rheometer*, refrigeratori a diluizione, caricatori automatici orizzontali sotto vuoto, o altri.

A seguito dell'interazione con il campione, i neutroni diffusi sono rilevati da un multi-detector CERCA ad ^3He di area 96×96 cm montato su una rotaia in un una camera sotto vuoto di Alluminio di diametro interno di 210 cm. Il detector può essere spostato da 1.1 a 39.2 m dalla posizione del campione alle quali distanze l'intervallo di momento scambiato misurabile va da 3×10^{-4} a 1 \AA^{-1} . Infine, un beam-stopper impedisce al fascio diretto di neutroni di raggiungere il detector, al fine di conteggiare solo i neutroni diffusi e non quelli trasmessi.

4.2 Esperimento

Il turno di misura condotto presso ILL – beamline D11 è stato finalizzato alla determinazione delle caratteristiche di forma di tre campioni di standard (s1, s2 e s3) e tre campioni di dendrimeri con colorante caratterizzati da dinamica di self-assembly, cioè sotto certe condizioni formano spontaneamente una struttura organizzata.

In particolare, gli standard presi in esame sono costituiti da una sospensione colloidale di nanoparticelle di polistirene (PS3) monodisperse in una soluzione di D_2O .

La densità di lunghezza di scattering calcolata per un polimero di polistirene dalla formula C_8H_8 è:

$$1.41 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}.$$

I campioni PANAM G4 + APhAcOHRAc a pH 3.5 e pH 4.5 (se ne mostra la struttura in figura 4.5) e PANAM G8 + SuARAc a pH 3.5, sono dendrimeri a simmetria radiale associati a coloranti, i quali a pH acido si assemblano formando aggregati supramolecolari a causa delle interazioni elettrostatiche $\pi - \pi$. Lo studio di tali sistemi risulta di notevole importanza in quanto in funzione del colorante associato ad uno stesso dendrimero e a differenti di valori di pH è possibile osservare la formazione di strutture di forma differente.

Prima di acquisire le misure sui campioni indagati sono state fatte misure di riferimento secondo la procedura consueta. Queste prevedono:

- misure di normalizzazione delle intensità, effettuate su un campione di acqua. Le intensità misurate devono essere divise per le intensità misurate per il campione di acqua.
- misure finalizzate alla sottrazione dei contributi provenienti dalla cella di misura; in particolare viene effettuata una misura della cella vuota (o con solo il solvente).

- una misura finalizzata alla verifica dell'allineamento del fascio; questa viene effettuata su un campione di teflon, essendo questo un grande diffusore di neutroni capace di fornire un pattern di scattering ampio. C'è infatti un beam-stopper che impedisce al fascio diretto di neutroni di raggiungere il detector, in questo modo si contano solo i neutroni diffusi e non quelli trasmessi.
- Un'ulteriore misura va effettuata su un campione di cadmio. Questo ha un coefficiente di assorbimento molto elevato, tale da poter considerare che tutti i neutroni vengono assorbiti. Questa misura che viene sottratta ai dati raccolti sul campione da esaminare è necessaria per eliminare il background. Ci possono infatti essere radiazioni di fondo che non provengono dal fascio di neutroni considerato.
- infine, misure dell'intensità del fascio incidente senza campione.

Una volta effettuate tali misure preliminari, necessarie per la successiva elaborazione dei dati, possono essere condotte le misure sui campioni da analizzare.

I dati restituiti dallo strumento vengono acquisiti dal software LAMP (Large Array Manipulation Program) che fornisce un'intuitiva interfaccia per la visualizzazione (2D e 3D) ed elaborazione dei dati. La figura 4.4 ne mostra un esempio.

I dati presentati in tale lavoro di tesi sono stati acquisiti utilizzando un fascio di neutroni di lunghezza d'onda di 20 Å, distanza detector-campione pari a 39 m e distanza collimatore-campione pari a 40.5 m. A queste condizioni il rilevatore ha risoluzione di 7.5 mm. I campioni di standard di polistirene (s1, s2 e s3) sono stati misurati per 2 ore ciascuno, mentre il solvente D₂O è stato misurato per 1 ora. Lo spessore di tutti i campioni era di 1 mm e il fascio di neutroni aveva dimensione 13 mm.

La trasmissione per i campioni era 83.1% per s1, 89.1% per s2 e s3, mentre per il solvente era 90.0%. Questi dati garantiscono che non ci sia scattering multiplo ed è quindi possibile analizzarli senza aggiungere le correzioni necessarie in caso di scattering multiplo. Nel caso dello studio delle caratteristiche di forma dei campioni di standard di polistirene, le dimensioni delle nanoparticelle sono state determinate applicando due differenti modelli:

- a) Modello indipendente dalla forma: → Approssimazione di Guiner
- b) Modello forma-dipendente: → FIT della curva utilizzando un modello sferico

a. Nel primo caso i dati relativi agli standard s1, s2 e s3 (acquisiti a $\lambda=20$ Å, distanza campione-detector 39 m) sono plottati nel grafico $\ln[I(Q)]$ vs. Q^2 . Applicando l'approssimazione di Guiner 3.1.1

$$\ln[I(Q)] = \ln[I(0)] - \frac{R_g^2}{3}Q^2.$$

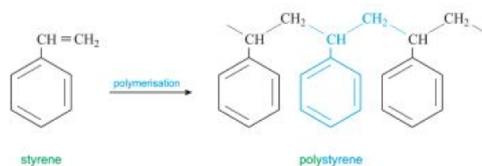
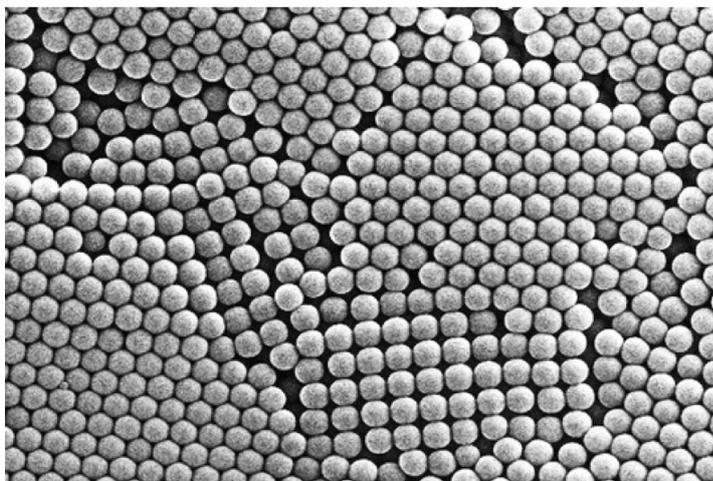


Figura 4.3: Immagine di polistirene PS3 e relativa formula grezza

abbiamo applicato un fit lineare sul primo tratto della curva tale da rispettare la condizione $R_g^2 Q_{max}^2 < 1$, dove R_g è ricavato dal coefficiente angolare della retta ottenuta con il fit stesso.

Trovato il raggio di girazione, sapendo che le particelle sono sferiche, si può facilmente trovare moltiplicando per $\sqrt{3/5}$.

b. Nel secondo caso i dati relativi agli standard (acquisiti a $\lambda=20 \text{ \AA}$, distanza campione-detector 39 m) sono stati fittati con modelli forma-dipendente attraverso il software *Sasview*. Il modello di fit scelto è quello di particelle sferiche.

Il programma permette di fissare alcuni parametri fittando la curva in maniera tale da determinare gli altri. I parametri presi in considerazione sono:

- sldSolv (scattering length density del solvente)
- sldSph (scattering length density della particella sferica)
- background
- scale (fattore di scala che regola l'altezza della curva)
- radius (raggio della particella)

è anche possibile includere la polidispersività che ha l'effetto di addolcire la fisionomia della curva ammorbidendone le curve.

Fissati i parametri noti di *sld* del solvente D_2O ($6.34 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) e del campione di polistirene ($1.41 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) il processo di fit è stato applicato in maniera iterativa fino al raggiungimento di un χ^2 accettabile.

Il fit di una curva di small-angle può richiedere molto tempo e la soluzione rimane non

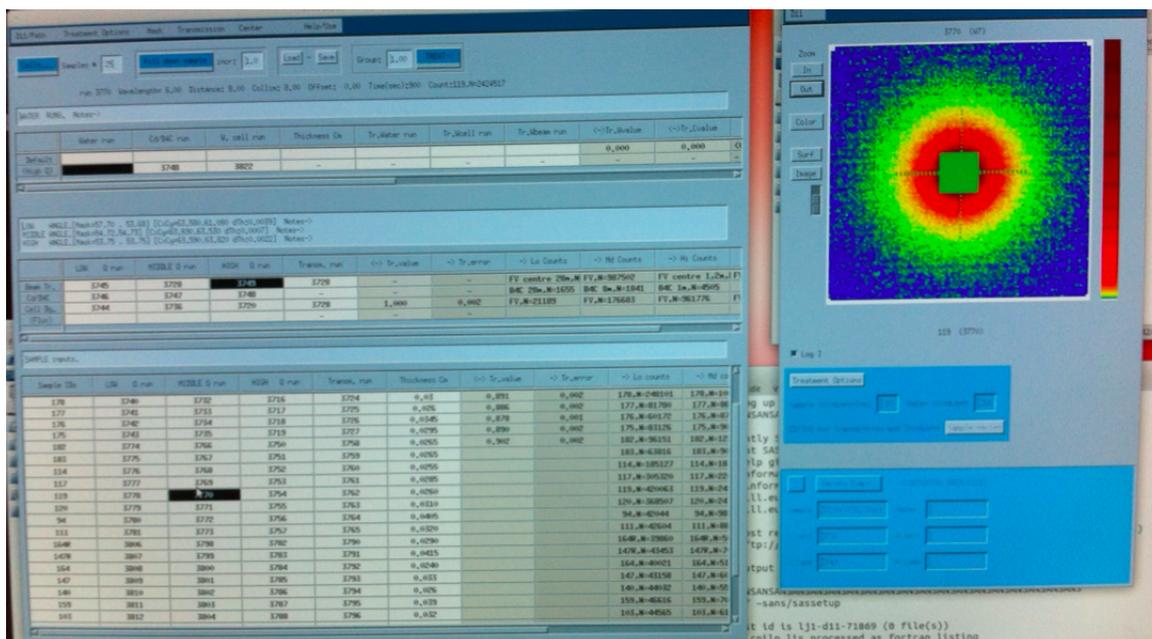


Figura 4.4: Schermata di LAMP. Il pattern che si vede è quello di una misura sul teflon, il quadrato al centro è l'ombra del *beam-stopper*.

univoca.

Nel paragrafo 4.3 si riportano i risultati ottenuti per il raggio della sfera e il raggio di girazione ottenuti con i due diversi metodi.

Il metodo (b) è stato utilizzato anche per fittare le curve dei campioni PANAM G4 + APhAcOHRAc a diversi pH (pH 3.5 e pH 4.5, rispettivamente) e PANAM G8 + SuARAc a pH 3.5.

Non abbiamo approfondito le finalità di studio di questi campioni, ma ci siamo limitati ad analizzare i dati per individuare la forma degli aggregati molecolari dopo l'auto-assemblaggio. Abbiamo dovuto utilizzare diversi modelli per evidenziare le diverse forme che il composto assumeva. I risultati finali sono riportati nel paragrafo 4.3.

4.3 Analisi Dati

In figura 4.6 riportiamo i dati 1D delle misure SANS, ottenuta integrando su tutto l'angolo solido i dati acquisiti. Possiamo notare che ad alti valori di Q la dispersione è molto elevata, questo effetto è dovuto alla sottrazione del rumore.

Il primo tratto delle curve dei dati è lineare e su questo applichiamo il fit lineare come in figura 4.7.

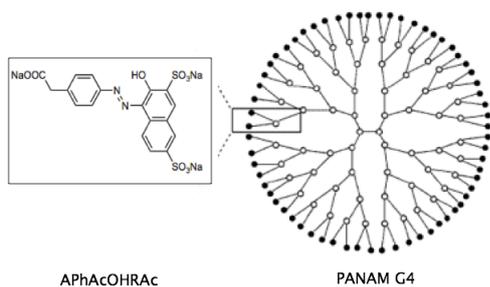


Figura 4.5: G4: struttura di PANAM al quale è legato il colorante APhAcOHRac.

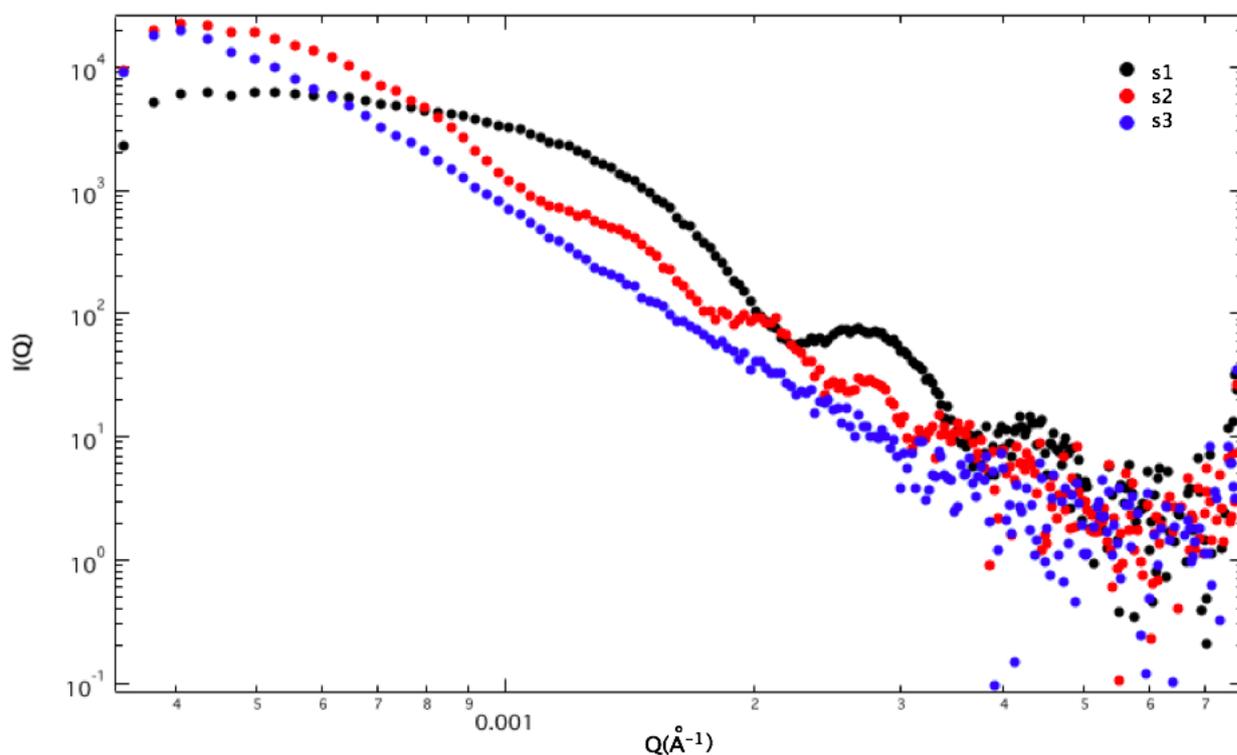


Figura 4.6: Dati SANS ($\lambda = 20 \text{ \AA}$) dei tre campioni di PS3

I fit ottenuti con *Sasview* sono invece riportati in figura 4.8.

In tabella 4.1 sono riassunti i risultati dei campioni standard mentre in tabella 4.2 i risultati dei campioni PANAM.

I risultati ottenuti riguardanti i campioni di riferimento sono consistenti con i parametri noti di essi. Le differenze nella misura del raggio ottenute nei due diversi metodi sono spiegabili dal fatto che con l'applicazione dell'approssimazione di Guiner si ricava il raggio di girazione e da questo il raggio della sfera. D'altra parte i risultati ottenuti con *Sasview* includono la presenza di polidispersività sul raggio. Non sono quindi sferette

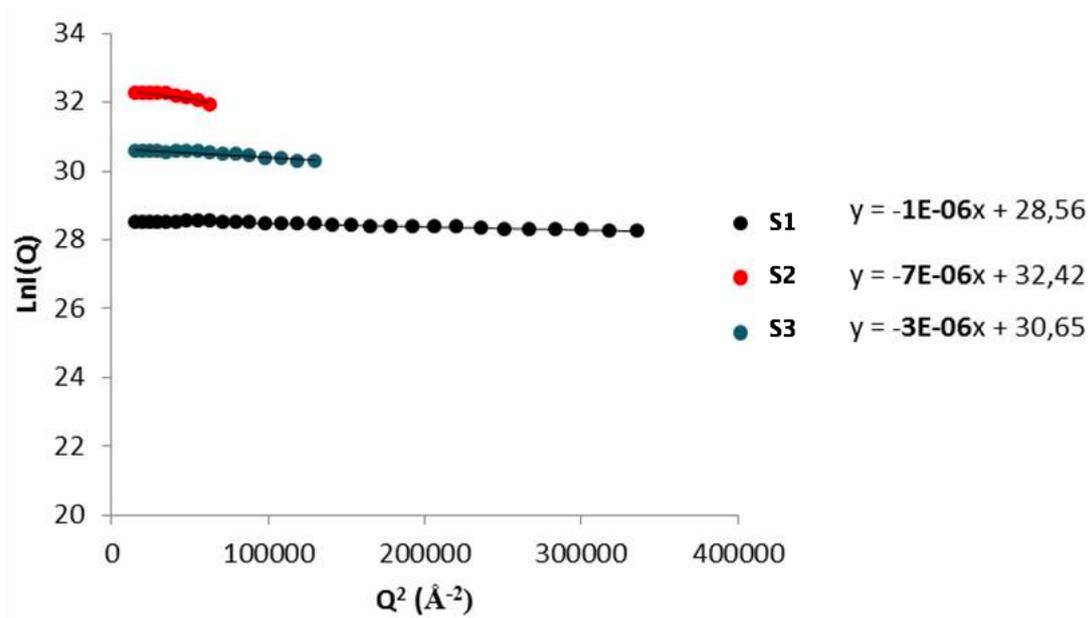


Figura 4.7: Approssimazione di Guiner applicata alle misure dei tre campioni di PS3.

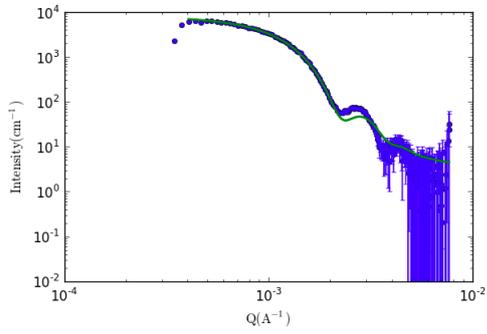
(a) shape-independent model

campione	R_g (Å)	R_{sph} (Å)
s1	1732	2249
s2	4585	5951
s3	3000	3896

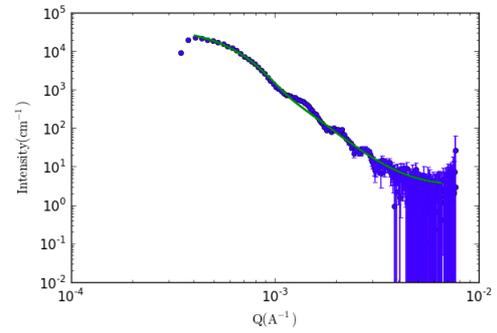
(b) shape-dependent model

campione	R_{sph} (Å)	PD
s1	1884 ± 1.38	0.126 ± 0.001
s2	4100 ± 2.89	0.140 ± 0.001
s3	2627 ± 4.55	0.524 ± 0.002

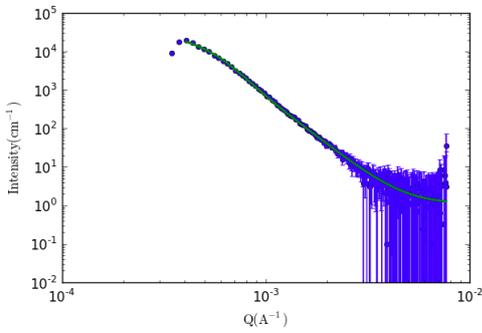
Tabella 4.1: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti nell'analisi dei campioni standard PS3. R_{sph} è il raggio della sfera e PD è la polidispersione.



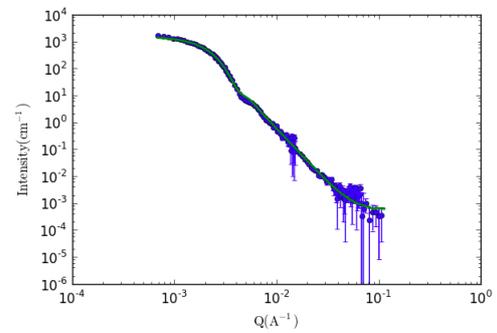
(a) s1



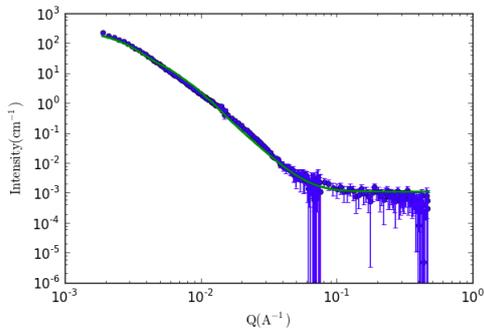
(b) s2



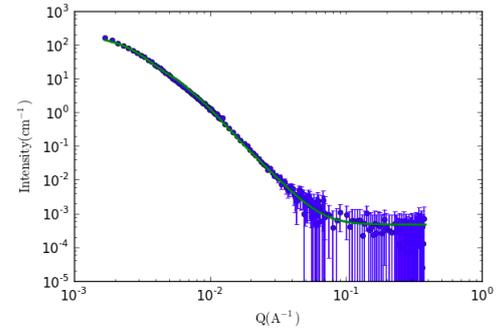
(c) s3



(d) G4 + APhAcOHRac pH 4.5



(e) G4 + APhAcOHRac pH 3.5



(f) G8 + SuACAc pH 3.5

Figura 4.8: Adattamento dei modelli ai dati acquisiti per i vari campioni. Nelle figure *a*, *b*, *c*, *d* è stato utilizzato il modello di una sfera, nella *e* il modello di una sfera con un guscio esterno (core-shelle) e nella *f* il modello di un'ellisse.

(a) G4 + APhAcOHRAc pH 4.5

modello	sfera
raggio (Å)	929± 1
polidispersione	0.2
χ^2	3.96

(b) G4 + APhAcOHRAc pH 3.5

modello	core-shell
raggio (Å)	247,6 ± 1.6
spessore (Å)	158.9± 1.2
PD raggio	0.6
PD spessore	0.5
χ^2	11.795

(c) G8 + SuACAc pH 3.5

modello	ellissoide
raggio a (Å)	205.0± 0.6
raggio b (Å)	1112± 27
PD raggio a	0.4
PD raggio b	0.4
χ^2	2.86

Tabella 4.2: Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti nell'analisi dei campioni PANAM.

perfette. Possiamo quindi ritenere che le misure eseguite sui campioni di riferimento hanno permesso una buona calibrazione dello strumento.

Per quanto riguarda il campione di G4 + APhAcOHRAc a pH 4.5 il modello teorico che meglio si adattava ai dati era quello sferico, ma al diminuire del pH è stato necessario cambiare il modello di fit. Inoltre cambiando il colorante associato al dendrimero si è riscontrato un ulteriore cambiamento della forma. Infatti per il campione di G8 + SuACAc a pH 3.5 il modello teorico più idoneo per la descrizione dei dati era quello ellissoidale.

Conclusioni

In questo lavoro sono state descritte le sorgenti di neutroni utilizzate per esperimenti di fisica della materia. Inoltre è stato analizzato lo scattering di neutroni e le sue potenzialità come tecnica per studiare la materia condensata.

Ci sono numerose tecniche di indagine, ognuna delle quali copre un range di informazioni differente. Prima di iniziare un esperimento è quindi importante chiedersi quale sia lo strumento più idoneo ed impostarlo accuratamente.

Tra le varie tecniche sperimentali mi sono soffermata su quella dello small angle neutron scattering (SANS). Questa tecnica è usata per esplorare la materia su scala nanometrica. Per ottenere tali informazioni bisogna operare le misure di diffusione con neutroni di lunghezza d'onda lunga una decina di Å. Di conseguenza gli strumenti coinvolti per performare misure di scattering a piccolo angolo sono di grandi dimensioni (fino 80 m). All'ILL si trova uno dei più grandi diffrattometri per lo studio della materia su larga scala: il D11.

Presso questo ho effettuato un esperimento didattico del quale ho presentato l'analisi. Lo scopo era quello di utilizzare in modo complementare diverse strategie per ottenere informazioni sulle dimensioni e sulla forma di alcuni campioni presi in esame.

Abbiamo sfruttato l'approssimazione di Guiner a piccoli Q per ricavare il raggio di girazione e quindi il raggio delle particelle di tre diversi campioni di riferimento. Abbiamo inoltre eseguito dei fit di curve modello servendoci del software *Sasview*. Nel caso dei campioni di riferimento abbiamo adoperato un modello teorico sferico, mentre per gli altri campioni abbiamo dovuto confrontare diversi modelli teorici per trovare quello che meglio si adattava alla curva.

Un risultato interessante ottenuto mostra come lo stesso dendrimero associato a diversi coloranti e il dendrimero G4 al variare del pH si aggregano in forme differenti.

Bibliografia

- [1] *Neutron News*, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 29-37.
- [2] J. J. Duderstadt, L. J. Hamilton, *Nuclear Reactor Analysis*, University of Michigan (1974)
- [3] L.R. Lamarsh, *Introduction to Nuclear Engineering*, Addison Wesley Pub. Co. (1977)
- [4] D.L Price and K. Skold, *Introduction to Neutron Scattering*, volume 23 parte A di *Methods of Experimental Physics*, capitolo 1, Academic Press Inc, (1986)
- [5] Roger Pynn, *Neutron Scattering : A Primer*, Los Alamos Science, No. 19 (1990)
- [6] L. Van Hove, *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles*, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- [7] Sears, *Electromagnetic neutron-atom interactions*, Physics Reports, Vol 141, Iss 5, pp. 281 – 317 (1986)
- [8] R. Eisberg, R. Resnick *Quantum Physics: Of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, Wiley and Sons, Inc. (1985) 2 ed. pp. 358-361
- [9] D .I. Svergun, M. H. J. Koch *Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution*, Reports on Progress in Physics (2003)
- [10] Jill Trehwella, *Biology on the Scale of Neglected Dimensions*, Los Alamos Science No. 19, 5 (1990)
- [11] L. L. M. van Deenen, A. Neuberger *Modern Physical Methods in Biochemistry*, Parte 2 (1988)

Ringraziamenti

Ringrazio la SISN e tutti i suoi associati per avermi permesso di vivere un'esperienza formidabile e avermi dato l'occasione di conoscere persone stupende. Ringrazio i professori, ricercatori e gli studenti conosciuti grazie alle "Giornate didattiche 2014" che hanno risposto ai miei dubbi. In particolare per il mio lavoro di tesi ringrazio Marco Zanatta per la sua disponibilità e i suoi buoni consigli e Simona Raneri, partner di laboratorio meticolosa e persona squisita.

Un ringraziamento al mio relatore, Federico Boscherini, che ha accolto la mia idea e mi ha seguito in questo lavoro di tesi.

Ringrazio i professori che ho avuto la fortuna di incontrare durante la mia educazione che mi hanno trasmesso la passione per la conoscenza e tutti gli amici fisici sparsi per l'Italia e per il mondo, i quali sono stati stimolo per il mio studio.

Ringrazio di cuore la mia famiglia, che è riuscita senza oppressione a stimolare il mio percorso di studio e di vita. Mi ha sempre sopportata nelle mie indecisioni e supportata nelle mie decisioni. Mi ha dato le occasioni di vivere esperienze fantastiche che mi hanno resa quella che oggi sono.

"Sbagliando si impara, ma sarebbe meglio non imparare a forza di sbagli", mi disse mio padre tanto tempo fa. Ho fatto diversi errori ed ho imparato tanto, ma ringrazio le persone che hanno contribuito a darmi gli strumenti e sono stati strumento per superare gli ostacoli.

Desidero ringraziare Caterina e Cecilia per essere state la mia seconda Casa in questo periodo di lavoro intenso e per essere delle amiche sincere. Un ringraziamento speciale a Danica che è stata al mio fianco durante l'esperienza erasmus ed ancora oggi, nonostante i chilometri e che ci separano, riesce ad essermi così vicina nelle fatiche e nelle gioie.

Ringrazio tutti gli amici che hanno accettato le mie priorità e hanno avuto la pazienza di aspettarmi comprendendo l'importanza dei miei obiettivi, in particolare Silvia Sighinolfi e Michele Bonetti.

Ringrazio inoltre gli amici del parkour, gli scout, The Pasturators, gli amici che mi hanno fatto svagare ed hanno dato corda ai miei deliri, per ricordarmi implicitamente che non di solo studio vive l'uomo.

Tutte le persone che hanno incrociato il mio sentiero di vita hanno lasciato un segno indelebile. C'è chi come pioggia che cade saltuariamente, chi mi ha travolto come un fiume in piena e chi si è insinuato delicatamente goccia dopo goccia nel profondo del mio cuore. Ringrazio tutti anche se non di persona per essere stati sorgente di acqua fresca lungo la mia strada.