

# Diffrazione di neutroni

Con “misure di diffrazione” si intendono esperimenti in cui:

- l'intensità dello scattering viene registrata, in generale, al variare di  $Q_{el}$ . Sui diffrattometri tipici, posti su sorgente stazionaria, ciò significa misurare l'intensità al variare dell'angolo di scattering  $\theta$
- i neutroni diffusi non vengono discriminati in base all'energia scambiata con il campione.
- si assume che lo scattering sia prevalentemente elastico (anche se ciò non è a rigore possibile per i liquidi)
- si è interessati alla struttura *statica* del campione



$$I \approx \Phi N \varepsilon \Delta\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

in realtà....

$$I(\theta) = \Phi N \Delta\Omega \varepsilon(k_0) \int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \frac{\varepsilon(k_1)}{\varepsilon(k_0)} = C [\tilde{S}(Q) + P(Q)]$$

$\theta = \text{costante}$

## Misure di diffrazione su fluidi semplici: tipici sistemi/proprietà di interesse oggi

- Fluidi quantici (He, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, Ne)
- Proprietà di interazione in sistemi nobili: potenziali a coppie, interazioni dipolari a grandi distanze, effetti delle interazioni irriducibili a tre corpi in liquidi densi
- Metalli liquidi/soluzioni metalliche: effetti dello screening elettronico, transizioni metallo-non metallo
- Struttura dei fluidi in sistemi confinati
- Fluidi molecolari: proprietà di interazione dal fattore di struttura dei centri di massa, correlazioni orientazionali dalle  $g(r)$  parziali
- Miscele di gas nobili: confronto con recenti teorie per le proprietà strutturali di fluidi a due componenti

Vedremo qualche esempio...

## Strumentazione per misure di $S(Q)$ : concetti base

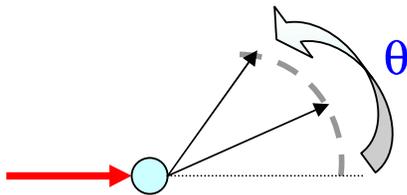
Cercando di semplificare un po', possiamo comunque scrivere "esattamente":

$$I(Q_{el}) = C \tilde{S}(Q_{el}) + C P(Q_{el})$$

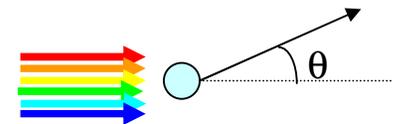
Correzione anelastica  
(da valutare in qualche  
modo indipendente)

Fattore strumentale da determinarsi tramite una  
misura specifica su un campione di *referimento*.

Ci sono 2 modi per misurare l'intensità diffratta in funzione di  $Q_{el}$ :



$$Q_{el} = 2 k_0 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

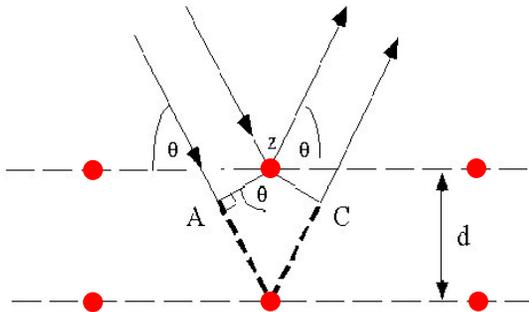


Fissare l'energia incidente ( $k_0$ ) e fare uno  
*scan* in  $\theta$

Fissare  $\theta$  e sfruttare la gamma di energie  
presente in un fascio polienergetico

## Diffrattometro a 2 assi

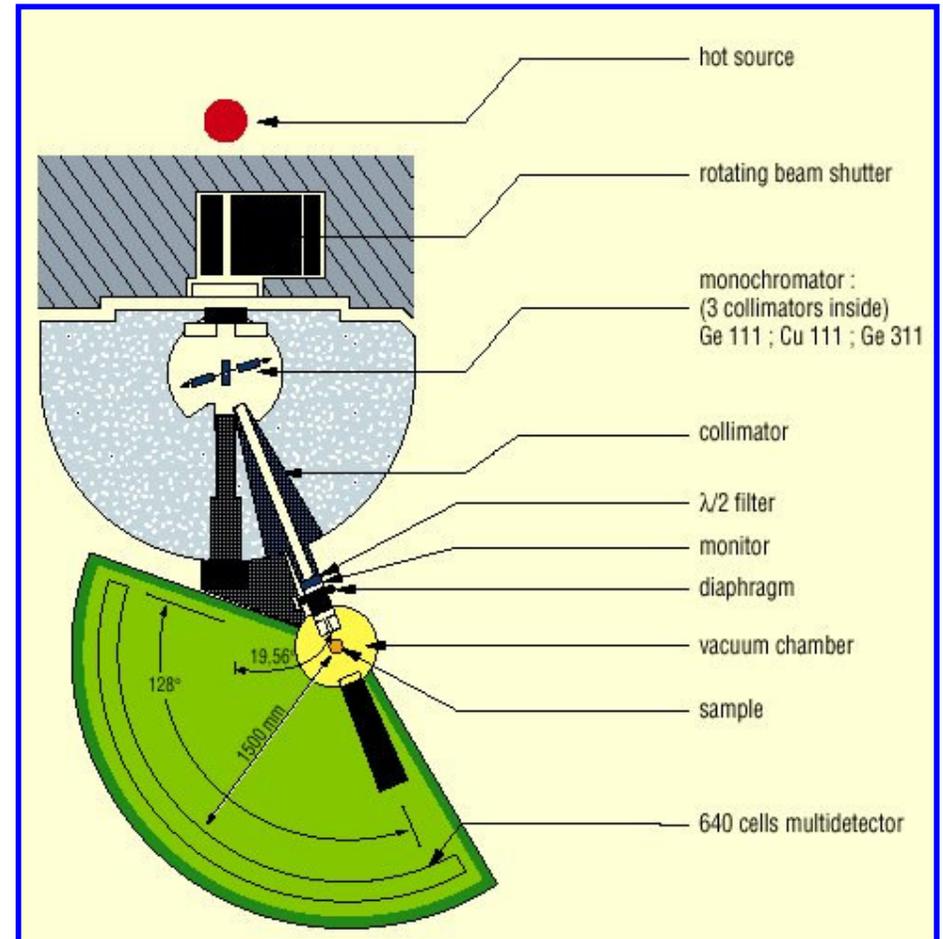
- Posto generalmente su sorgente stazionaria (reattore)
- Sfrutta fascio incidente reso monocromatico tramite riflessione di Bragg da cristalli



$$n\lambda = 2d \sin \theta_M$$

Se  $\theta_M$  e  $d$  sono fissati, vengono selezionate le lunghezze d'onda  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ , ... etc.

- Ciò che si misura è l'intensità in funzione dell'angolo di scattering  $\theta$ :  $I(\theta)$ .
- Visto che  $Q_{el} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  e la lunghezza d'onda è fissata, il range coperto in angolo di scattering corrisponde a un range coperto in  $Q_{el}$ . Per cui  $I(\theta) \Leftrightarrow I(Q_{el})$ , legata (a meno di  $C$ ,  $P$ , e delle sezioni d'urto) a  $S(Q_{el})$



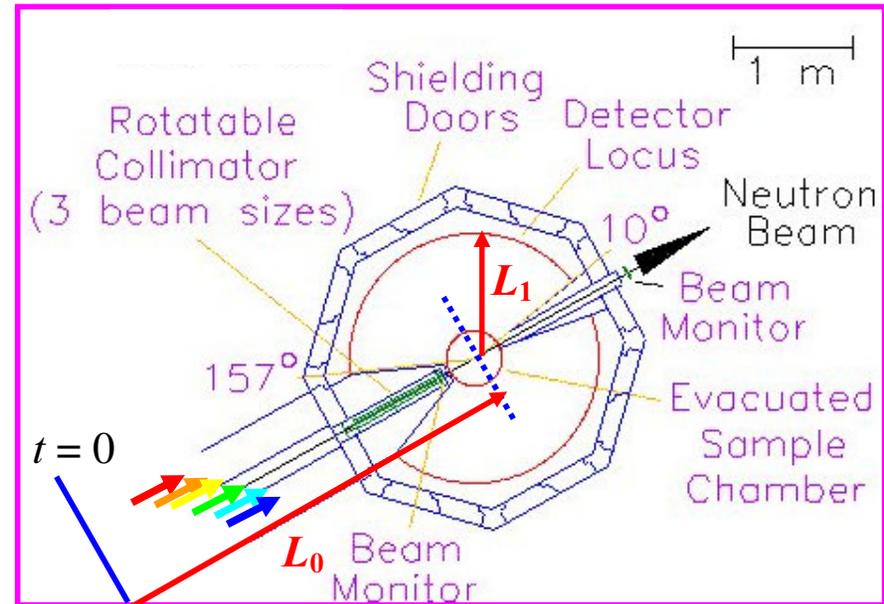
## Diffrattometro a tempo di volo (ToF:Time-of-Flight)

- Posto “*naturalmente*” su sorgente pulsata, ma realizzabile anche su reattore tramite l’uso di un chopper per pulsare il fascio neutronico. Sfrutta fascio polienergetico.

- Il tempo totale di volo di un neutrone con una certa energia  $\frac{1}{2} mv^2$  [cioè  $\lambda = h / (mv)$ ] è  $t_f = \frac{L_0}{v} + \frac{L_1}{v'}$ . Se lo scattering è **elastico** allora  $v = v'$  e, ad un angolo  $\theta_0$  fissato, si avrà:

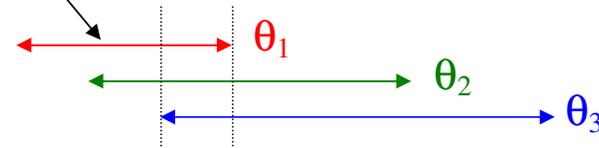
$$t_f = \frac{L_0 + L_1}{v} = \frac{m}{h} (L_0 + L_1) \lambda = \frac{m}{h} (L_0 + L_1) \frac{4\pi}{Q_{el}} \sin \frac{\theta_0}{2}$$

- Ad ogni angolo (fissato) si misura l’intensità in funzione dei tempi di arrivo al detector  $I(t_f)$ . Siccome (nell’ipotesi di scattering elastico) tempi di volo diversi corrispondono a  $\lambda$  diverse, ciò equivale a misurare  $I(\lambda)$ , ovvero  $I(Q_{el})$



*Ad ogni angolo di scattering si ha un intero pattern di diffrazione*

Se sono disponibili rivelatori a più di un angolo, si possono misurare interi profili di diffrazione estesi su intervalli diversi di  $Q_{el}$ . Nella zona di sovrapposizione la media degli spettri consente di migliorare la statistica.



## Vantaggi/svantaggi diffrattometri 2-assi/ToF

### 2-assi

#### Vantaggi

- Elevata stabilità e pochi parametri da conoscere con accuratezza
- Avere energia incidente fissata facilita la valutazione delle varie correzioni necessarie (assorbimento, multiplo)
- E' possibile una valutazione, spesso accurata, degli effetti anelastici

#### Svantaggi

- Tempi di conteggio lunghi per ottenere un profilo intero con buona accuratezza statistica
- Lo scattering anelastico influenza tutto il profilo di diffrazione e aumenta al crescere di  $\theta$ .

### ToF

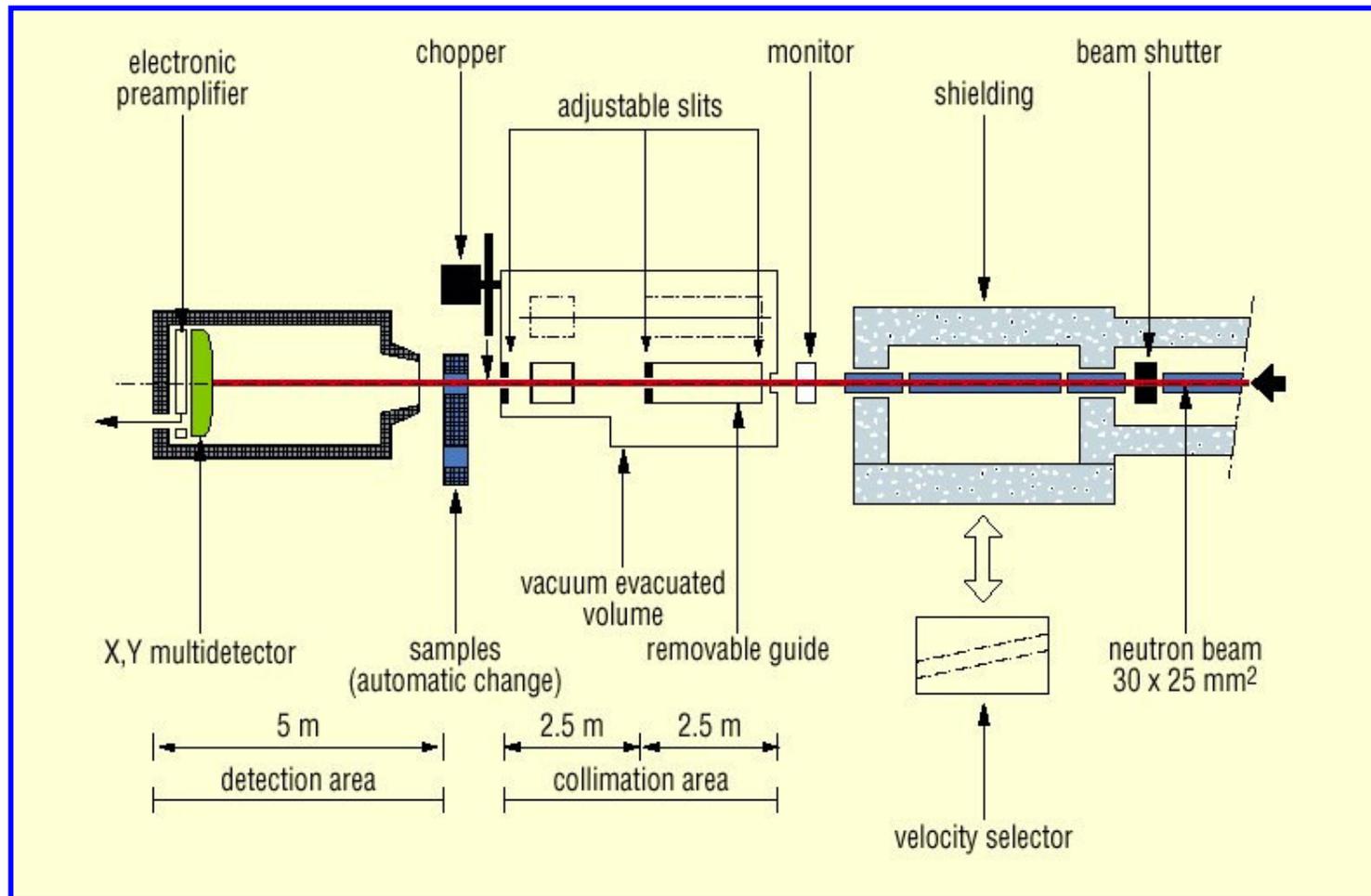
#### Vantaggi

- Interi profili di diffrazione ottenibili in tempi brevi
- A piccoli angoli di scattering i profili di diffrazione sono poco affetti da scattering anelastico (può essere spesso trattato come un fondo costante, tranne che a  $Q$  molto piccoli)

#### Svantaggi

- Avere fascio polienergetico complica la valutazione delle varie correzioni (assorbimento, multiplo)
- E' molto complicato eseguire una valutazione accurata degli effetti anelastici. Non esistono metodi totalmente affidabili
- Vari parametri devono essere conosciuti con accuratezza (cammini di volo, tempi di volo)

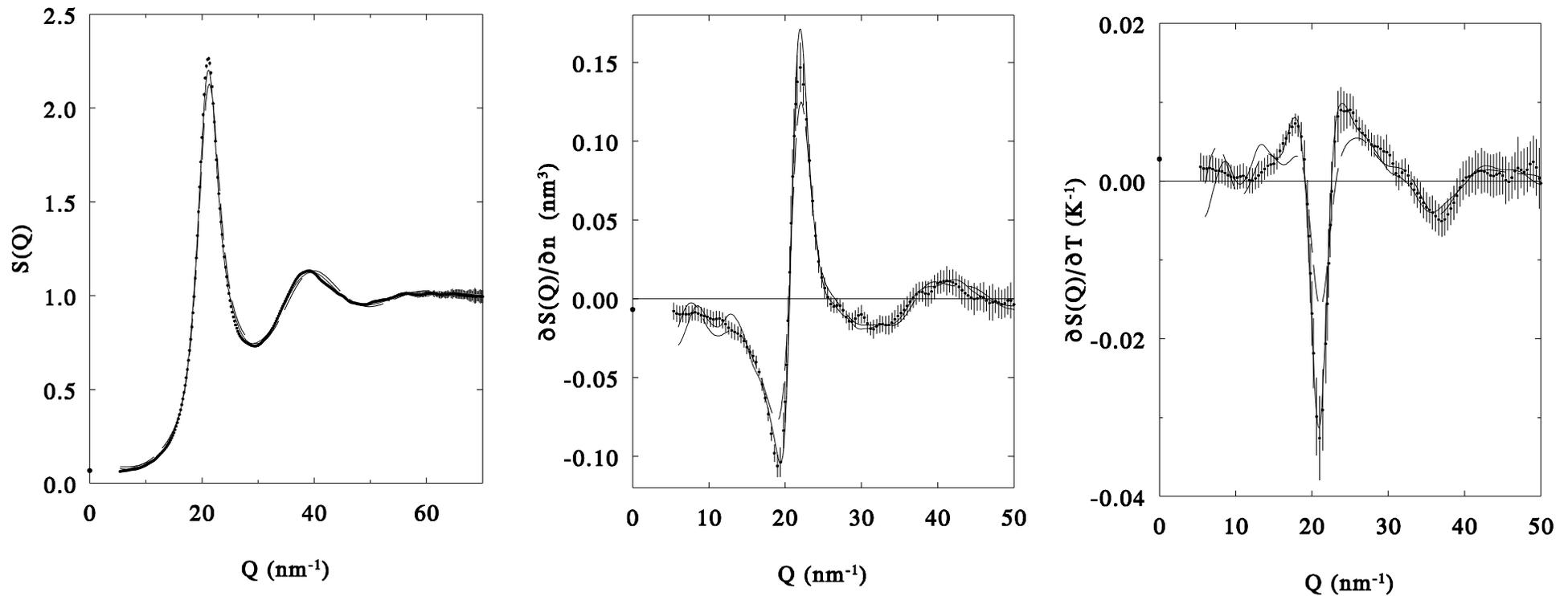
## Un altro esempio: diffrattometro a piccoli angoli



## Applicazioni della diffrazione di neutroni su fluidi: esempi

### Studi sui potenziali di interazione

a) Discriminazione fra modelli di potenziale: es.  $S(Q)$  del  $D_2$  liquido (20.7 K,  $25.4 \text{ nm}^{-3}$ ) e derivate



Phys. Rev. Lett. **75**, 1779 (1995)

**b) Sviluppi in densità e interazioni a coppie e triplette** (molte proprietà dei fluidi non possono essere descritte in approssimazione a coppie!)

*FUNZIONI DI CORRELAZIONE DIRETTA E TOTALE*  
*Relazione di Ornstein-Zernike:*

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(r') h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

*Trasformate di Fourier:*

$$H(Q) = \frac{S(Q) - 1}{n} = c(Q) + n H(Q) c(Q), \quad c(Q) = \frac{S(Q) - 1}{n S(Q)}$$

*SVILUPPI IN DENSITÀ*

A basse densità vale per  $g(r)$  uno sviluppo viriale del tipo:

$$g(r) = g_0(r) + n g_1(r) + O(n^2)$$

$$g_0(r_{12}) = \exp[-\beta V_2(r_{12})], \quad g_1(r_{12}) = g_1^{(2)}(r_{12}) + g_1^{(3)}(r_{12})$$

$$g_1^{(2)}(r_{12}) = g_0(r_{12}) \int f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_3; \quad f(r) = g_0(r) - 1$$

$$g_1^{(3)}(r_{12}) = g_0(r_{12}) \int g_0(r_{13}) g_0(r_{23}) \left\{ \exp[-\beta V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)] - 1 \right\} d\mathbf{r}_3$$

Analogo sviluppo vale per  $c(q)$ :

$$V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = v \frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(r_{12} r_{23} r_{13})^3}$$

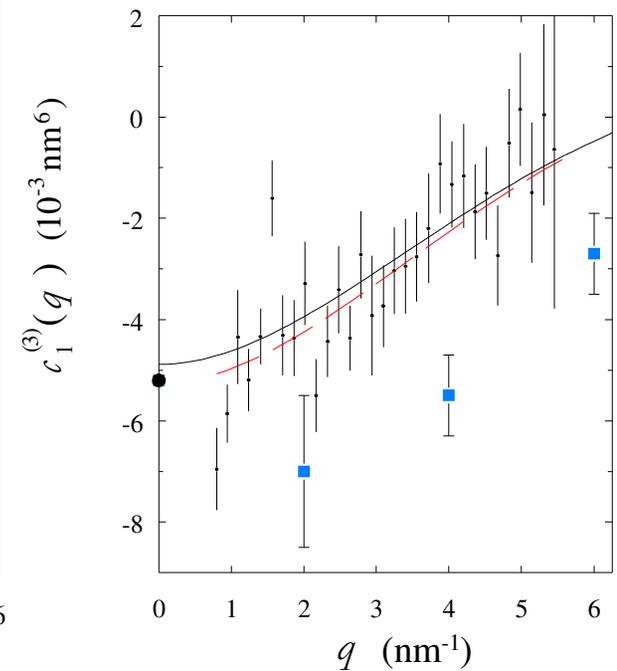
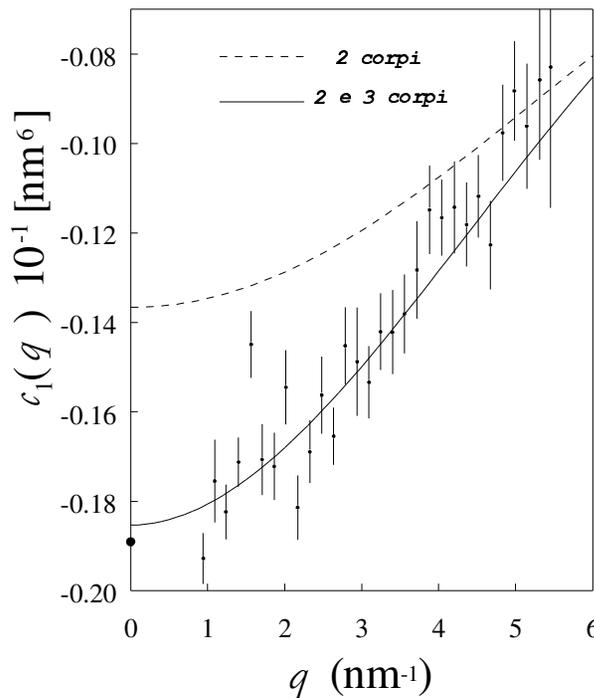
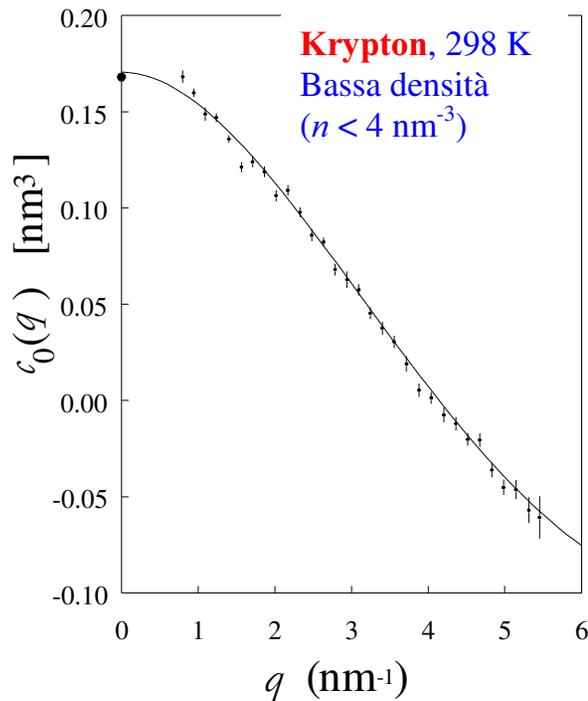
Potenziale di triplo dipolo  
(Axilrod-Teller, 1943)

$$c(q) = c_0(q) + n c_1(q) + O(n^2)$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
 solo potenziale a      potenziale a 2 e  
 2 corpi                      3 corpi

$$c_0(q) = FT[g_0(r) - 1], \quad c_1(q) = FT[g_1(r)] - [c_0(q)]^2$$

L'uso di modelli per  $V_2$  e  $V_3$  permette di calcolare  $c_0(q)$  e  $c_1(q)$ . L'interazione reale nel fluido può essere studiata tramite il confronto con le analoghe quantità sperimentali, ricavabili da misure a bassa densità.



Phys. Rev. E **60**, 6682 (1999)

**c) Struttura a bassi  $Q$  e potenziali a lungo range**

$$V_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

La funzione di correlazione diretta a grandi distanze :

$$c(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\beta V_2(r) + D(r)$$

$$D(r) = n \int d\mathbf{r}_3 g(r_{13}) g(r_{23}) \left\{ \exp\left[-\beta V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\right] - 1 \right\}$$

Comportamento a lungo range del potenziale a coppie :

$$V_2(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -C_6 r^{-6}$$

Interazione irriducibile a tre corpi di Axilrod e Teller :

$$V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = v \frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{13}^3}$$

Per i contributi a tre corpi di tipo dipolare vale l'andamento asintotico:

[G. Casanova *et al.*, *Mol. Phys.* **18**, 589 (1970)

L. Reatto e M. Tau, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1 (1992)]

$$D(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{8\pi}{3} \beta n v r^{-6} \Rightarrow c(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \beta \left( C_6 - \frac{8\pi}{3} n v \right) r^{-6}$$

Segue per lo sviluppo a bassi  $q$  di  $c(q)$ :

$$c(q) = c(0) + \gamma_2 q^2 + \gamma_3 q^3 + \gamma_4 q^4 + \dots, \quad q \rightarrow 0$$

dove

$$\gamma_3 = \underbrace{\frac{\pi^2}{12} \beta C_6}_A + \underbrace{\frac{-2\pi^3}{9} \beta v}_B n$$

Sample: gaseous and liquid Kr

Laboratory: *LLB* (Saclay, France)

Instrument: *Small-Angle Diffractometer PAXE*

Thermodynamic states:

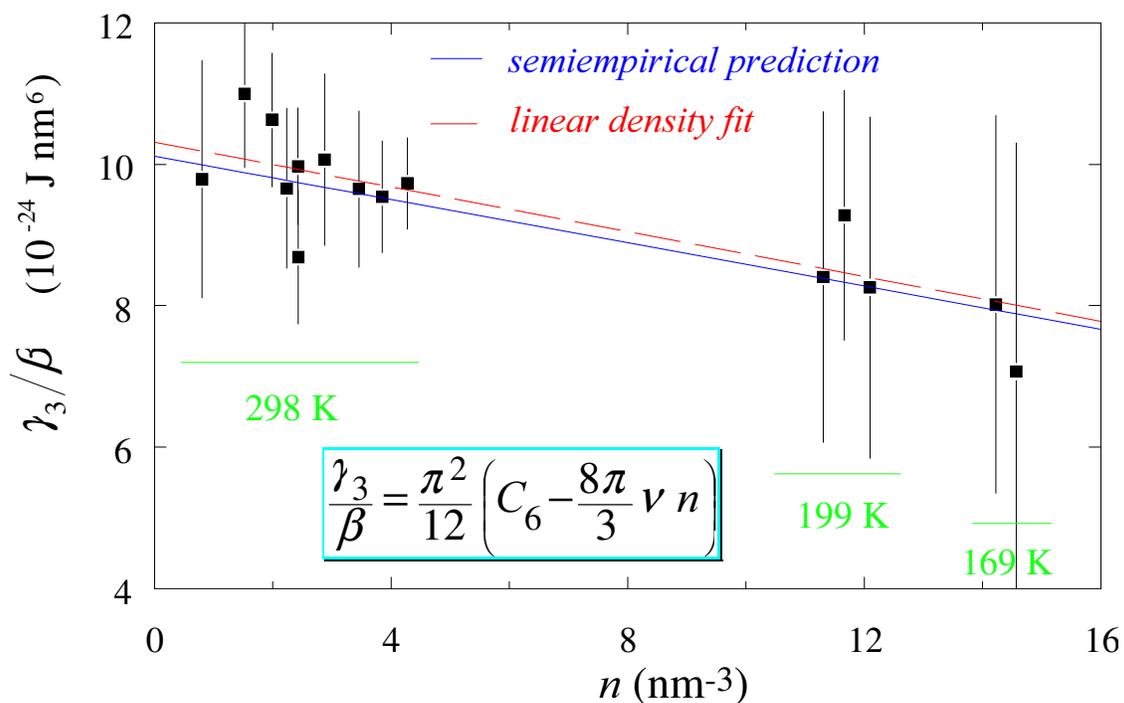
- ◆ 10 gas densities in the range  $0.8 < n \text{ (nm}^{-3}\text{)} < 4.3$ ,  $T = 298 \text{ K}$
- ◆ 3 liquid densities in the range  $11.3 < n \text{ (nm}^{-3}\text{)} < 12.1$ ,  $T = 199 \text{ K}$
- ◆ 2 liquid densities,  $n = 14.23 \text{ nm}^{-3}$  and  $n = 14.57 \text{ nm}^{-3}$ ,  $T = 169 \text{ K}$

Experimental results:

$$C_6 = (12.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-24} \text{ J nm}^6 \quad \nu = (2.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-26} \text{ J nm}^9$$

Literature values (semiempirical calculations):

$$C_6 = (12.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-24} \text{ J nm}^6 \quad \nu = (2.22 \pm 0.04) \cdot 10^{-26} \text{ J nm}^9$$



L'accuratezza raggiungibile con le misure neutroniche non è eccelsa (soprattutto per l'ampiezza del potenziale di Axilrod Teller)... MA il metodo rappresenta l'unico accesso *veramente sperimentale* (e indipendente da ipotesi sul potenziale di coppia) a tali quantità.

# Fluidi quantici

La delocalizzazione di una particella è approssimativamente misurata da

$$\Lambda_{DB} \approx \frac{h}{\Delta p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$$

Lunghezza d'onda termica di De Broglie  
(nota: cresce al diminuire di  $M$  e  $T$ ...)

$$\left( \begin{array}{l} Q_{\text{gasperfetto}} = V^N \Rightarrow \Delta x (\text{per particella}) = \sqrt[3]{V} = Q^{1/3N} \\ Z_{\text{kin}} = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp\left(-\beta \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2M}\right) = (\sqrt{2\pi M k_B T})^{3N} \Rightarrow \Delta p (\text{per particella}) = Z_{\text{kin}}^{-1/3N} = \sqrt{2\pi M k_B T} \end{array} \right)$$

Effetti sulle proprietà strutturali (e conseguentemente sui profili di diffrazione) dovute alla natura quantistica del fluido cominciano ad aver luogo quando

$\Lambda_{DB} \sim \sigma$  Effetti di "diffrazione quantistica"

Diametro delle particelle del fluido

Lo scattering è influenzato dal fatto che c'è una certa *delocalizzazione* delle particelle ma, essendo questa limitata, le particelle possono essere descritte ancora come *distinguibili* in trattazioni teoriche o simulazioni (seppur generalizzate tramite l'uso di funzioni d'onda o funzioni di partizione quantistiche)

Se poi, addirittura, si raggiunge

$\Lambda_{DB} \sim l$  Effetti di scambio

Interdistanza media delle particelle

La sovrapposizione delle funzioni d'onda rende le particelle indistinguibili: la statistica non è più quella di Boltzmann, "*tutto si complica*", e raramente sono riportati approcci teorici per la descrizione di tali condizioni.

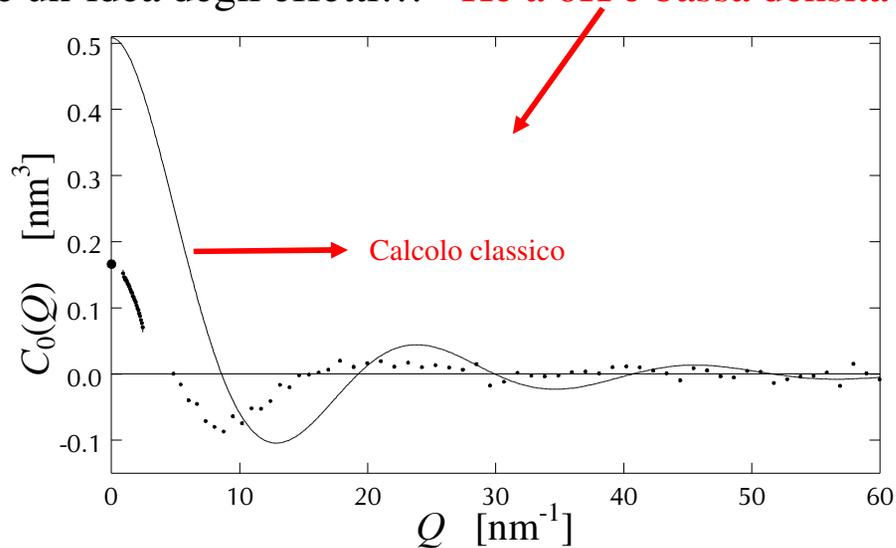
TABLE I. Evaluation of quantum effects for common quantum liquids. The subscript CP and TP refer to the critical point and to the triple point, respectively. For helium, TP indicates the  $\lambda$  point.  $\Lambda_{DB}$  is the DeBroglie wavelength defined in Sec. I. The parameters  $\sigma$  and  $l$  represent the hard core diameter of the particle and the average interparticle distance, respectively.

System	$T_{CP}$ (K)	$T_{TP}$ (K)	$n_{CP}$ ( $\text{nm}^{-3}$ )	$n_{TP}$ ( $\text{nm}^{-3}$ )	$(\Lambda_{DB}/\sigma)_{CP}$	$(\Lambda_{DB}/\sigma)_{TP}$	$(\Lambda_{DB}/l)_{CP}$	$(\Lambda_{DB}/l)_{TP}$
He	5.20	2.18	10.47	21.99	1.50	2.31	0.84	1.66
H <sub>2</sub>	33.19	13.96	9.00	23.06	0.72	1.11	0.44	0.94
D <sub>2</sub>	38.34	18.71	10.44	25.99	0.47	0.68	0.31	0.60
Ne	44.4	24.55	14.31	37.2	0.21	0.29	0.14	0.26

Sono prevalentemente stati studiati sistemi per cui  $\Lambda_{DB} < l$  anche nel liquido vicino al punto triplo (Deuterio, Neon), oppure anche He, ma a temperatura ‘relativamente’ alta ( $> T_{crit} = 5.19$  K)

Un esempio, per dare un’idea degli effetti... <sup>4</sup>He a 6K e bassa densità

*Effetti di diffrazione quantistica possono essere rozzamente interpretati “come se” il fluido fosse più disordinato*



Appl. Phys. A **74**, S418 (2002)

