

Vecchie e nuove sfide per la cristallografia di neutroni.

Silvia C. Capelli

ISIS neutron and muon source, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot, OX11 0QX, UK.

Il vero merito del primo esperimento di diffrazione di Max von Laue [1] e dell'interpretazione teorica delle sue osservazioni da parte di William Laurence Bragg [2] fu quello di trasformare gli atomi da **ipotesi fisica** in **oggetti reali** osservabili con una determinata tecnica sperimentale. Da sempre gli scienziati avevano cercato di ideare modelli "microscopici" che potessero spiegare comportamenti "macroscopici" osservati nel mondo circostante. La diffrazione di raggi-X da parte di materiali cristallini permetteva finalmente di mettere in relazione la descrizione dell'interazione tra atomi e molecole con le proprietà fisico-chimiche osservate in svariati tipi di materiali.

Comprendere la relazione tra struttura e proprietà in fisica, chimica, scienza dei materiali, geologia, o quella tra struttura e funzione in sistemi biologici, continua tutt'oggi ad essere la forza propulsiva per molte determinazioni strutturali. Ovviamente l'uso della diffrazione di raggi-X, sia prodotti in laboratorio che da sorgenti di luce di sincrotrone è divenuto "routine". Non così capillarmente diffusa è invece la cristallografia di neutroni, che può dare informazioni non solo complementari a quelle ottenute coi raggi-X ma risultare addirittura fondamentale proprio in quei casi in cui i raggi-X non sono in grado di fornire risposte esaurienti.

In queste pagine cercheremo di offrire una breve panoramica sulla cristallografia di neutroni, partendo da alcuni cenni storici, passando per la descrizione delle proprietà dei neutroni, arrivando ad alcuni esempi sperimentali di applicazione. Un'ultima sezione è dedicata a sfatare qualche "mito" riguardo la diffrazione di neutroni e dare qualche indicazione pratica a chi volesse utilizzare questa tecnica per nuove determinazioni strutturali.

[1] Friedrich W, Knipping P, Laue M. *Sitzungsber Math Phys Kl K Bayer Akad Wiss München*; (1912) 303–22.

[2] Bragg WL., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, (1913) 17, 43–57.

1. Cenni storici

Scoperti, o meglio « identificati » nel 1932 da James Chadwick con un esperimento volto ad appurare la natura della radiazione ad alta energia emessa dal berillio quando irradiato da particelle alfa [1], i **neutroni** rappresentano, a quel tempo, la svolta che permette di consolidare una serie di teorie sulla struttura dell'atomo e sulla meccanica quantistica gettando così le basi della fisica nucleare come la intendiamo oggi.

La teoria dell'atomo « nucleare » viene formulata da Rutherford nel 1911 [2], per spiegare il fenomeno dello scattering ad alto angolo di particelle alfa incidenti su di un foglio metallico, concludendo che solo una carica puntiforme di massa molto più grande di quella dell'elettrone potrebbe avere un simile effetto deflettente. Nel 1913, Niels Borh « corregge » il modello atomico di Rutherford definendo la separazione di cariche tra elettroni e nucleo, stabilendo che la massa atomica risiede principalmente nel nucleo, ed introducendo i postulati sugli « stati quantici » che impedirebbero agli elettroni di collassare sul nucleo attorno al quale orbitano [3]. Malgrado Borh stesso discuta la stabilità meccanica ed elettromagnetica del nucleo di un siffatto atomo, è solo nel 1920 che il termine « neutrone » viene usato in relazione alla composizione del nucleo atomico per definire un nuovo tipo di particella ottenuta « legando » insieme un protone ed un elettrone [4].

In questo contesto, l'esperimento di Chadwick stabilisce senza ombra di dubbio come il neutrone sia una particella a sè stante, e non il risultato della fusione di un elettrone e di un protone! Non solo: la nuova particella è neutra e "pesante", ed è indispensabile per tenere insieme le cariche positive del nucleo. La logica conclusione avanzata da molti scienziati che già si occupavano di fisica nucleare, a cominciare dai coniugi Curie, o dal gruppo di Via Panisperna guidato da Enrico Fermi, è quindi che, malgrado la massa, il neutrone possa penetrare i materiali ed interagire con i nuclei atomici molto più facilmente di qualsiasi altra particella carica. In particolare, Leo Szilard, un fisico nucleare ungherese che lavorerà poi con Enrico Fermi alla costruzione della prima pila nucleare a Chicago, è il primo a dedurre che il neutrone può innescare una reazione a catena nucleare [5]. Tra il 1934 e il 1938 il lavoro di Fermi sull'interazione della materia coi neutroni a bassa energia e sul processo di "termalizzazione" dei neutroni veloci da parte di materiali altamente idrogenati [6], apre la via alla definitiva scoperta della fissione nucleare e all'istituzione, negli USA, della Commissione sull'Uranio che diventerà nel 1942 il Progetto Manhattan.

Raccontata così la storia del neutrone sembra non avere nessuna relazione con la cristallografia, che invece si affaccia dalla porta di servizio. Infatti, per poter ottimizzare la costruzione ed il rendimento delle prime pile nucleari, bisognava avere modelli matematici sufficientemente accurati dell'interazione dei neutroni sia durante la reazione di fissione che col moderatore, e quindi diventava essenziale ottenere dati sperimentali di elevata qualità sulla sezione d'urto di scattering (« scattering cross-section ») dei neutroni coi vari elementi.

Già nel 1936 von Halban e Preiswerk avevano dimostrato che i neutroni potevano subire un processo di diffrazione da parte della materia cristallina esattamente come succedeva coi raggi-X [7], ma la sorgente di Radio-Berillio che forniva i neutroni nel loro esperimento era troppo debole per produrre un fascio di neutroni sufficientemente intenso da essere usato in un diffrattometro. Dal 1942, invece, l'esistenza di una pila nucleare offriva nuove opportunità.

Per poter stabilizzare la reazione a catena nella pila nucleare, i neutroni prodotti nella reazione di fissione dovevano necessariamente essere “rallentati” ad opera di un moderatore (grafite, D₂O o altro materiale idrogenato). In questo modo nella pila nucleare si ottenevano neutroni con approssimativamente la stessa energia cinetica del moderatore, detti “termici” perché in equilibrio termico con l’ambiente circostante. In termini di energia dei neutroni prodotti, l’equilibrio termico genera una distribuzione Maxwelliana delle energie, centrata attorno a valori che corrispondono ad una lunghezza d’onda di circa 1-1.5 Å, ovvero esattamente nella gamma di distanze fra gli atomi all’interno di un cristallo, rendendo quindi i neutroni termici ideali per la diffrazione e quindi per lo studio della materia allo stato solido (proprio quanto le caratteristiche lunghezze d’onda usate nei tubi a raggi-X: Mo K_α = 0.7107 Å, Cu K_α = 1.5418 Å). Inoltre, il set-up sperimentale per le misure di sezione d’urto, lo spettrometro ad asse unico accoppiato ad un chopper per selezionare l’energia dei neutroni, era facilmente utilizzabile per altri esperimenti di scattering sia elastico (diffrazione) che inelastico (spettroscopia).

I primi esperimenti di diffrazione di neutroni da cristallo singolo vengono effettuati da Ernest O. Wollan nel 1944 [8] ai Clinton Laboratories, Site-X, Tennessee (USA), ora meglio noti col nome di [Oak Ridge National Laboratory](#). Nel 1948 Wollan pubblica con Clifford Shull quello che possiamo considerare il primo articolo fondante sulla diffrazione dei neutroni [9]. Negli stessi anni, Bertram Brockhouse a [Chalk River in Canada](#), mette a punto l’uso dei neutroni per studiare la dinamica nei solidi [10] ed inventa lo spettrometro a tre-assi tutt’ora usato nelle misure di scattering inelastico di neutroni [11]. Sono gli anni a ridosso della fine della Seconda Guerra Mondiale in cui qualunque paese avesse un reattore nucleare lo tiene ben segreto, ed infatti la storia di quei primi esperimenti è stata secretata per molti anni ed è disponibile al pubblico solo da poco [12]. Forse è proprio per questo che dopo i Premi Nobel per la Fisica a James Chadwick nel 1935 per la scoperta del neutrone, e ad Enrico Fermi nel 1938 per i lavori sulle reazioni nucleari ottenute con l’uso di neutroni lenti, bisogna attendere il 1994 per vedere lo stesso riconoscimento aggiudicato di nuovo ai neutroni, nelle persone di Shull e Brockhouse per il loro lavoro pionieristico sullo scattering neutronico applicato allo studio dei solidi [13].

[1] Chadwick, J. (1932). “Possible existence of a neutron”, *Nature*, 129, 312; (1932) “The Existence of a Neutron”, *Proc. Roy. Soc., A*, 136, p. 692-708.

[2] Rutherford, E. (1911). “The scattering of α and β particles and the structure of the atom,” *Phil. Mag.*, 21, 669-688.

[3] Bohr, N. (1913). “On the constitution of atoms and molecules, part I,” *Phil. Mag.*, 26, 1-25.

[4] Rutherford, E. (1920). “Nuclear constitution of atoms,” *Proc. Roy. Soc., A* 97, 374-400.

[5] Szilard L. (1936). Patent GB630726 (A).

[6] Fermi E. *Collected papers (Note e memorie)*. Vol. I: Italy, 1921–1938. Chicago, IL, USA: University of Chicago Press.

[7] von Halban, H. & Preiswerk, P. (1936). *Comptes Rendus Acad. Sci., Paris*, 203, 73.

[8] Wollan, E. O. (1944). Memorandum to R. L. Doan, 25 May 1944. Report No. CF 44–5–718, Clinton Laboratories, Oak Ridge, TN, USA.

[9] Shull, C. G. & Wollan, E. O. (1948). *Science*, 108, 69–75.

[10] Brockhouse B.N. and Hurst D.G. (1952). “Energy Distribution of Slow Neutrons Scattered from Solids”. *Phys. Rev.*, 88, 542 – 547.

[11] Brockhouse B.N. (1955). “A New Tool for the Study of Energy Levels in Condensed Systems (A). Study of Energy Levels in Solids, Liquids and Magnetic Materials by Scattered Slow Neutrons (T). *Phys. Rev.*, 98, 1171.

[12] Mason T.E. et al. (2013). *Acta Cryst.* A69, 37-44.

[13] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1994/; Nota: E.O.Wollan non fu incluso nel gruppo premiato perché già deceduto nel 1984 e il Premio Nobel non viene mai assegnato alla memoria.

2. Proprietà dei neutroni [1]

Sono varie le proprietà che rendono i neutroni particolarmente utili nello studio della materia allo stato solido: la massa, l'assenza di carica elettrica, lo spin, il momento magnetico, l'energia...

1) Massa e carica elettrica

I neutroni hanno una massa di $1.67493 \cdot 10^{-27}$ kg, circa lo 0.14% superiore a quella del protone, e non sono carichi elettricamente. Queste due caratteristiche, combinate al fatto che hanno dimensione circa 10^{-4} volte quella di un atomo, fanno sì che i neutroni possano attraversare praticamente qualsiasi materiale.

2) Spin e momento magnetico

I neutroni sono particelle dotate di spin ($s=1/2$) e di momento magnetico, quindi in grado di interagire con altre particelle dotate di spin e di orientare il dipolo magnetico nella direzione di un eventuale campo magnetico esterno applicato (analogamente alla luce polarizzata, parliamo in questo caso di "neutroni polarizzati"). Sebbene il momento magnetico del neutrone sia molto piccolo se confrontato con quello dell'elettrone (circa 1000 volte inferiore), questo è comunque in grado di produrre un'interazione con gli elettroni spaiati degli atomi magnetici (come per esempio i metalli del blocco 3d nella Tavola Periodica) dando luogo allo scattering magnetico. Lo scattering magnetico elastico, cioè la diffrazione magnetica, permette di determinare la struttura magnetica in un solido cristallino, ovvero stabilire l'orientazione relativa dei momenti magnetici degli atomi nel cristallo.

3) Energia/lunghezza d'onda

I neutroni sono particelle che obbediscono al dualismo onda-corpuscolo e quindi sono descritte dalle equazioni della meccanica quantistica. Per esempio: ad ogni neutrone in moto alla velocità v è associata una lunghezza d'onda $\lambda = h/mv$ dove h è la costante di Planck e m la massa del neutrone. Il fatto che i neutroni siano particelle "pesanti" fa sì che l'energia trasportata da un neutrone in movimento sia piccola ($E = \frac{1}{2} mv^2$) rispetto a quella trasportata da un fotone ($E = h\nu$, con $\nu = c/\lambda$), ovvero: a parità di lunghezza d'onda, per esempio a 1 Å, l'energia di un fascio di neutroni termici si aggira attorno a 1 meV mentre quella associata ad un fascio di raggi-X si situa all'intorno dei 10 KeV, ovvero circa sette ordini di grandezza maggiore!

4) Sezione d'urto

Essendo i neutroni diffratti dai nuclei, la sezione d'urto di scattering (o "scattering length") del singolo elemento non dipende dal numero atomico Z come invece succede coi raggi-X, dove all'aumentare del numero di elettroni aumenta la sezione d'urto. Inoltre assumendo che il nucleo atomico sia concentrato in un punto di dimensioni circa 10^{-5} Å, ovvero molto più piccole della lunghezza d'onda del fascio incidente (~ 1 Å), lo scattering elastico diventa un fenomeno isotropo che non varia di intensità in funzione dell'angolo di scattering, contrariamente a quanto avviene nei raggi-X. In un esperimento di diffrazione, infatti, l'intensità del generico riflesso hkl è proporzionale al quadrato del fattore di struttura:

$I_{hkl} = |F(hkl)|^2$. Quest'ultimo contiene un termine che nel caso della diffrazione dei raggi-X viene chiamato fattore di forma f_n ed é l'equivalente del fattore di scattering atomico per un atomo isolato statico, mentre nel caso dei neutroni é la sezione d'urto atomica b :

raggi-X:
$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \exp\{-W_n\}$$

neutroni:
$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N b_n \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \exp\{-W_n\}$$

Da notare che il fattore di forma dei raggi-X, f_n , varia con l'angolo di scattering θ , mentre la sezione d'urto neutronica b rimane costante (Fig. 1), questo fa si che le intensità dei riflessi ad alto angolo misurate coi neutroni non diminuiscano come quelle dei raggi-X, ovvero piccole distanze interplanari e parametri termici, che dipendono fortemente dai riflessi ad alto angolo, sono meglio determinati in una misura di neutroni.

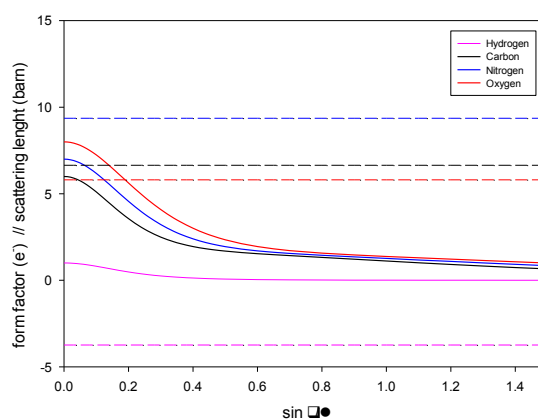


Fig. 1 - Dipendenza angolare di fattore di forma nei raggi-X espresso in numero di elettroni (linea solida) e sezione d'urto neutronica espressa in barn (10^{-24} cm², linea tratteggiata) per alcuni atomi.

$F(000)$ nei raggi-X é il valore massimo che il fattore di forma può assumere e corrisponde al numero di elettroni presenti nell'atomo, mentre b non dipende da quanto "pesante" sia il nucleo ma soltanto dall'interazione del nucleo con il neutrone che lo colpisce. Nella seguente tabella un piccolo confronto tra valori di $F(000)$ e b per alcuni atomi/isotopi. Si può notare come per alcuni isotopi la sezione d'urto sia un numero negativo: ciò deriva dal fatto che l'onda piana usata per descrivere il neutrone incidente subisce una variazione di fase nell'interazione col nucleo ed emerge dalla collisione con fase opposta a quella iniziale.

| Atomo | H | D (² H) | C | ¹⁴ N | ¹⁵ N | O | S | Mn | Fe | Zn | W |
|------------------------------------|-------|---------------------|-------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| $F(000)$ (e) | 1 | 1 | 6 | 7 | 7 | 8 | 16 | 25 | 26 | 30 | 74 |
| b (10^{-24} cm ²) | -3.74 | 6.674 | 6.648 | 9.37 | 6.44 | 5.805 | 2.847 | -3.75 | 9.45 | 5.68 | 4.755 |

Riassumendo: data la loro elevata capacità di penetrazione e la distribuzione di fatto casuale delle sezioni d'urto attraverso la Tavola Periodica, i neutroni sono di gran lunga più efficaci dei raggi-X nell'identificare elementi "leggeri" anche e soprattutto in presenza di altri molto più "pesanti", di risolvere elementi vicini nella Tavola Periodica anche in sistemi disordinati e di distinguere isotopi tra loro, in particolare idrogeno e deuterio.

Inoltre, la differenza in energie a parità di lunghezza d'onda implica che un campione sottoposto a misure di neutroni non solo sopravviva molto più facilmente dello stesso sottoposto ai raggi-X, ma soprattutto che le frequenze di vibrazione associate ai neutroni siano dello stesso ordine di grandezza di quelle dei solidi cristallini e quindi che i neutroni possano essere usati sia per misure strutturali che per misure di spettroscopia vibrazionale nei solidi.

[1] Dianoux A.-J., Lander J., Eds., (2003) Neutron Data Booklet, ILL, 2nd Edition, OCP Science, Philadelphia, USA.

3. La cristallografia di neutroni: strumentazione

Alla fine degli anni '40, mentre la cristallografia a raggi-X procedeva spedita nell'analisi di materiali sempre più complicati (è del 1934 la pubblicazione del primo pattern di diffrazione da cristallo singolo di una proteina! [1]), la cristallografia di neutroni avanzava molto più lentamente. Nel 1949 Kathleen Losandale pubblicava una review in cui riassumeva i principali vantaggi e svantaggi della nuova tecnica [2]. La possibilità di localizzare univocamente gli atomi leggeri nelle strutture, di risolvere elementi con numero atomico contiguo e di distinguere isotopi tra loro, rendevano la cristallografia di neutroni potenzialmente "rivoluzionaria" nello studio dei materiali cristallini. Purtroppo tra le limitazioni per la diffusione di questa tecnica c'erano innanzitutto la produzione dei neutroni e l'individuazione di una particella elettricamente neutra, che sono a tutt'oggi nodi cruciali, ma anche altri fattori quali il volume del cristallo, lo scattering incoerente dell'idrogeno, i lunghi tempi di esposizione, che negli anni sono diventati "miti" difficili da sfatare.

La produzione di neutroni

Per poter effettuare un esperimento di diffrazione di neutroni dobbiamo innanzitutto produrre i neutroni. Pur sapendo di non poter essere esaustivi in materia, e che nuovi metodi si stanno affacciando (cfr per esempio [3, 4]), riportiamo qui i più comuni modi di produzione dei neutroni: per decadimento radioattivo, per fusione di nuclei leggeri e per fissione/spallazione di nuclei pesanti [5].

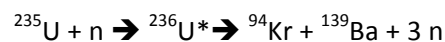
Il naturale **decadimento radioattivo** di atomi pesanti (solitamente con $Z > 83$) avviene solitamente per decadimento alfa, ovvero con produzione di particelle alfa (nuclei di elio). Queste particelle, essendo altamente energetiche, quando incidono su un materiale "leggero" come il berillo, il carbonio o l'ossigeno, riescono a sbalzare neutroni dai nuclei. Combinando quindi un materiale "leggero" ed uno radioattivo "pesante" (per esempio radio, polonio, americio) si possono produrre sorgenti di neutroni "autoalimentate" (come la sorgente di Radio-Berillo usata da Wollen nei suoi primi esperimenti). In alcuni casi, isotopi radioattivi transuranici (elementi con $Z > 92$) subiscono un processo di fissione nucleare spontaneo con emissione diretta di neutroni. È il caso per esempio del Californio (^{252}Cf) che decade dividendosi in due nuclei più leggeri, liberando neutroni.

Entrambi questi tipi di sorgenti di neutroni presentano problemi applicativi: innanzitutto sono considerate deboli in quanto producono un numero limitato di neutroni ogni secondo, numero che inoltre diminuisce col passare del tempo, e poi la loro vita media, ovvero il tempo di utilizzo pratico, è in generale breve e legato al tempo di dimezzamento dell'isotopo radioattivo (per il ^{252}Cf , per esempio, il tempo di dimezzamento è di circa 2.6 anni). Di fatto questo tipo di sorgenti sono impiegate su scala ridotta, principalmente per testare la funzionalità di apparecchi di detezione di neutroni.

La **fusione nucleare** è il processo in cui due atomi leggeri si fondono per produrne uno più pesante. Per esempio, nel sole due isotopi dell'idrogeno, il deuterio e il trizio, si fondono per dar vita ad un atomo di elio liberando un neutrone: $^2\text{H} + ^3\text{H} \rightarrow ^4\text{He} + \text{n}$. Questa stessa reazione viene usata per la produzione di neutroni in quelli che vengono chiamati "sealed-tube neutron generators". In pratica, si tratta di una piccola camera di accelerazione in cui un fascio di ioni di deuterio e uno di ioni di trizio vengono fatti collidere mentre sono accelerati verso un target di idruri contenenti anch'essi deuterio e trizio. L'energia accumulata durante l'accelerazione è sufficiente ad innescare la reazione

di fusione che si autosostiene in quanto esotermica. Questi generatori di neutroni sono abbastanza piccoli e producono una radiazione neutronica diffusa, di entità superiore a quella delle sorgenti radioattive ma utile solo a piccole applicazioni industriali o in petrografia.

Comunemente utilizzato nei reattori per la produzione di energia o in quelli a scopi scientifici, la **fissione** é il processo in cui un nucleo di un isotopo “pseudo-stabile” di materiale fissile si divide in due più leggeri quando irradiato da neutroni termici lenti. Il nucleo irradiato, passando per uno stato eccitato, emette altri neutroni che serviranno ad innescare la medesima reazione in un nucleo vicino, generando così una reazione a catena. Una delle possibili reazioni di fissione dell’uranio-235 via assorbimento di un neutrone, é la seguente [Nota: questa é solo una delle possibili reazioni di fissione dell’uranio-235 in quanto il processo di fissione favorisce una distribuzione bimodale delle masse in cui i due frammenti prodotti possono avere un contenuto di protoni e neutroni variabile] :



In questa reazione un neutrone serve da “innesco” ma poi tre neutroni vengono emessi per continuarla, con un guadagno netto di due neutroni per ogni fissione. Nei reattori nucleari per la produzione di energia, barre di materiale altamente assorbente (solitamente contenenti Boro) vengono usate per sottrarre neutroni alla reazione a catena rendendola così controllabile; in reattori a scopi scientifici, oltre alle barre di controllo, appositi tubi convogliano i neutroni emessi dalla reazione lontano dal materiale fissile. All’uscita dai tubi, delle guide in materiale altamente riflettente trasportano i neutroni verso la stazione sperimentale dove fungono da sorgenti per gli esperimenti di scattering. Un reattore a fissione ad alto flusso come quello dell’[istituto Laue-Langevin a Grenoble \(F\)](#) può produrre fino a 10^{15} neutroni al secondo per cm^2 .

Il processo di **spallazione** prende il suo nome dal verbo inglese “to spall” che significa ridurre in frammenti [6]. Esso é basato sul principio che un fascio di particelle ad alta energia incidenti su di un bersaglio metallico possa provocare la rottura del nucleo del metallo e liberare neutroni. Non é però così facile ridurre in pezzi un nucleo atomico: innanzitutto la particella incidente deve essere sufficientemente “pesante” e poi deve trasportare una elevata quantità di energia. In pratica, le particelle incidenti sono dei protoni che vengono prodotti “strappando” gli elettroni ad uno ione idruro (H^-) all’uscita di un acceleratore lineare; i protoni vengono poi ulteriormente accelerati in un sincrotrone e strutturati in gruppi. Quando la velocità dei protoni raggiunge ~84% della velocità della luce, questi “pacchetti” di protoni vengono lasciati uscire dal sincrotrone per collidere con un bersaglio o “target” di tungsteno (o di mercurio) di grandezza simile ad un comune mattone da costruzione. Ogni scontro protone-metallo produce un fascio di neutroni molto intenso in quanto ogni protone incidente può produrre circa 30 neutroni. Per via dell’uso di “pacchetti” di protoni, la produzione di neutroni in sorgenti di spallazione é quindi pulsata. Un esempio di questo tipo di sorgente in Europa si trova ai [Rutherford-Appleton Lab ad Harwell \(UK\)](#) e produce fino a 10^{13} neutroni ad impulso per unità di angolo solido, ed un’altra é la [European Spallation Source in fase di costruzione a Lund \(Svezia\)](#).

“Rivelare” i neutroni

Atomi e particelle subatomiche hanno proprietà specifiche che permettono loro di interagire con l'ambiente circostante, in termini di reazioni chimiche, variazioni di proprietà fisiche, o tracce lasciate al passaggio attraverso un campo elettrico o magnetico. Se guardiamo alle proprietà dei neutroni ealcante in 2, vediamo subito che i neutroni non possono essere individuati per differenza di massa, in quanto hanno una massa troppo simile a quella dei protoni e sebbene possiedano un momento magnetico questo è così debole che non esistono tecniche sufficientemente sensibili per individuare il singolo neutrone. Inoltre, i neutroni non possiedono carica elettrica, quindi non interagiscono coi campi elettrici. Insomma, non esiste un metodo diretto per “rivelare” la presenza di un neutrone, che può quindi essere “visto” solo indirettamente, attraverso reazioni nucleari e/o la produzione di stati eccitati che possono generare cariche elettriche secondarie.

I detector per i neutroni sfruttano *in primis* delle reazioni nucleari di assorbimento o di decadimento. La reazione più comunemente usata nei detector a gas è quella in cui un neutrone subisce un processo di “cattura” da parte dell'elio-3 (^3He , un atomo di elio con due protoni ed un neutrone nel nucleo) che si trasmuta in trizio (^3H , un atomo di idrogeno con un protone e due neutroni) liberando un protone: $^3\text{He} + n \rightarrow ^3\text{H} + p + 0.764 \text{ MeV}$; i prodotti della reazione vanno poi a ionizzare il fluoruro di carbonio CF_4 , cosiddetto “gas di stop” che è sempre presente nella camera di detezione, e gli elettroni liberati nella ionizzazione sono quelli che vengono poi effettivamente rivelati e danno informazioni su dove/quando è avvenuta la reazione iniziale del neutrone. Questi tipi di detector a base di elio-3 sono ancora largamente diffusi per la rivelazione dei neutroni, ma il costo e la difficoltà di reperire questo isotopo dell'elio, che si trova in natura come sottoprodotto di reazioni di decadimento nucleare lunghe milioni di anni e sfugge dall'atmosfera terrestre per il basso peso molecolare, ha avuto un peso decisivo nell'orientare la recente ricerca verso nuovi tipi di detector per neutroni. Oltre ai detector a scintillazione già noti e basati sulla capacità di alcuni elementi leggeri come il ^6Li o il ^{10}B , di “assorbire” neutroni emettendo energia sottoforma di luce, nuovi detector che accoppiano la scintillazione tradizionale alle funzionalità dei Charge-Coupled-Device (CCD) [7] o dei Photo-Multiplier-Tubes (PMT) [8] sono stati recentemente sviluppati. Inoltre nuovi composti solidi quali i composti organici aromatici che producono scintillazione come l'antracene e lo stilbene ed i semiconduttori tradizionalmente in uso in elettronica sono allo studio come nuovi possibili rivelatori di neutroni in alternativa all'elio-3 [9, 10].

Strumenti per la diffrazione di neutroni da cristallo singolo

Le tecniche sperimentali per la diffrazione dei neutroni variano a seconda del modo di produzione dei neutroni e sono sostanzialmente due: la scansione angolare con neutroni monocromatici, comunemente usata in combinazione con sorgenti continue e la scansione in energia con neutroni policromatici, basata sul principio del tempo-di-volo (abbreviato “TOF”, dall'inglese “time-of-flight”), più diffuso con le sorgenti pulsate. La tecnica detta di “Laue”, ovvero l'utilizzo di neutroni policromatici ma senza discriminazione in energia, viene anch'essa utilizzata, spesso con sorgenti continue. Qui di seguito un esempio di diffrattometri che utilizzano le diverse tecniche di misura. Per una panoramica più generale si veda [11].

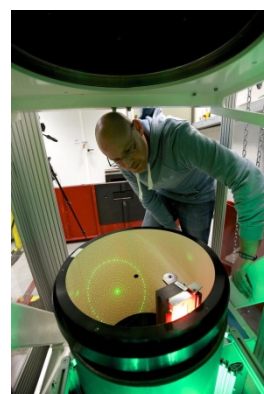
D19, ILL, Grenoble(F)

[D19](#) è un diffrattometro a cristallo singolo all'Istituto Laue-Langevin a Grenoble (F) che utilizza neutroni termici monocromatici con energie comprese tra 130 e 14 meV. È dotato di un goniometro a quattro cerchi con geometria Euleriana e di un detector bidimensionale a gas ($^3\text{He}/\text{CF}_4$) basato su tecnologia Multi-Wire Proportional Chamber (MWPC) con raggio di curvatura di 76 cm e una superficie attiva di 0.64 m². La grande superficie del detector e la possibilità di scegliere lunghezze d'onda comprese tra 0.8 e 2.4 Å rende questo strumento alquanto versatile per applicazioni che vanno dallo studio della stratificazione in campioni geologici, agli studi strutturali di cristalli molecolari e proteine.



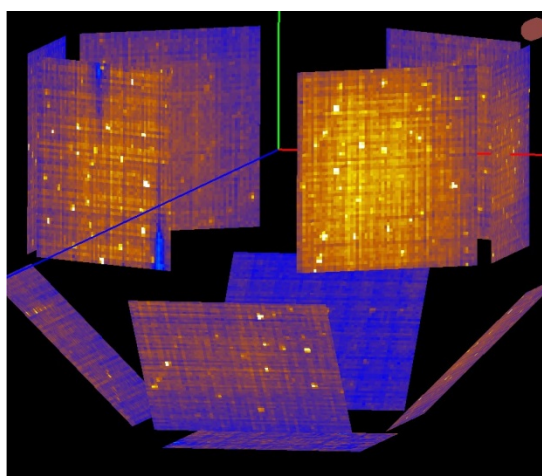
LADI-III, ILL, Grenoble (F)

[LADI-III](#) è un diffrattometro ad asse singolo che sfrutta il principio di Laue, ovvero utilizza una radiazione policromatica per raccogliere pattern di diffrazione statici da cristalli singoli. Il detector ha geometria cilindrica attorno all'asse verticale e si basa su tecnologia Image-Plate. L'ampiezza della banda passante è di circa 1.2 Å centrata a 3.5 Å, ovvero un lunghezza d'onda ottimale per cristalli con parametri di cella grandi, come le proteine. Questo strumento è, infatti, quasi esclusivamente dedicato allo studio strutturale di macromolecole biologiche.



SXD, ISIS-RAL, Harwell (UK)

[SXD](#) è il diffrattometro da cristallo singolo della facility britannica ISIS ai Rutherford-Appleton Labs (UK). Utilizza neutroni termici policromatici in un range di lunghezze d'onda che vanno da 0.3 a 8 Å (ovvero energie tra 900 e 1.3 meV). Undici flat-panel detector quadrati che sfruttano il principio della scintillazione per la rivelazione della posizione e discriminano in time-of-flight l'arrivo dei neutroni sulla superficie, sono disposti a semi-sfera attorno al campione, il quale rimane statico durante la misura. Il campionamento dello spazio reciproco avviene per misure successive in cui il campione è ruotato di un numero discreto di gradi rispetto alla posizione del fascio incidente. Il pattern di diffrazione è quello tipico della tecnica di Laue con il vantaggio della discriminazione in energia, ovvero di poter risolvere la molteplicità di riflessi che cadono allo stesso angolo 2θ e assegnare ad ogni riflesso una specifica



lunghezza d'onda. L'ampiezza della banda passante del fascio di neutroni incidente, rende questo strumento ottimale per campioni con parametri di cella fino a 30 Å, ovvero minerali, composti inorganici ma anche cristalli molecolari di piccole molecole organiche. Questo strumento è anche molto utile nello studio dello scattering diffuso in quanto la camera del campione è mantenuta sottovuoto per ridurre il rumore di fondo dovuto all'aria.

- [1] Bernal, J.D. & Crowfoot D., (1934), "X-Ray Photographs of Crystalline Pepsin", *Nature*, **133**, 794-795.
- [2] Losandale K., (1949). "Neutron diffraction by crystals", *Nature*, **164**, 205-209.
- [3] Taylor A, Dunne M., Bennington S., Ansell S., Gardner I., Norreys P., Broome T., Findlay D., Nelves R., (2007) "A Route to the brightest possible neutron source?", *Science*, **315**, 1092-1095
- [4] Alvarez J., Fernández-Tobia J., Mima K., Nakai S., Kar S., Kato Y., Perlado J.M., (2014) "Laser driven neutron sources: Characteristics, Applications and Prospects", *Physics Procedia*, **60**, 29-38.
- [5] Willis B.T.M. & Carlile C.J., (2013), "Experimental neutron scattering", Oxford University Press, Oxford.
- [6] Windsor C.G., (1981) "Pulsed neutron scattering", Taylor & Francis, London.
- [7] Ouladdiaf B., Archer J., McIntyre G.J., Hewat A.W., Brau D., York S., (2006) "OrientExpress: a new system for Laue neutron diffraction", *Physica B*, **385-386**, 1052-1054.
- [8] Riedel R.A. , Donahue C., Visscher T., Montcalm C., (2015) "Design and performance of a large area neutron sensitive Anger camera", *Nucl. Instrum. Meth. A* **794**, 224-233.
- [9] Zaitseva N., Glenn A., Carman L., Martinez H.P., Hatarik R., Klapper H., Payne S., (2015) "Scintillation properties of solution-grown trans-stilbene single crystals", *Nucl. Instrum. Meth. A* **789**, 8-15.
- [10] Bedogni R., Bortot D., Pola A., Introini M.V., Lorenzoli M., Gómez-Ros J.M., Sacco D., Esposito A., Gentile A., Buonomo B., Palomba M., Grossi A., (2015) "Experimental characterization of semiconductor-based thermal neutron detectors", *Nucl. Instrum. Meth. A* **780**, 51-54.
- [11] McIntyre G.J., (2015) "Area detectors in single-crystal neutron diffraction", *J.Phys. D: Appl.Phys.*, **48**, 504002.

4. La cristallografia di neutroni: esempi di applicazione

Ai giorni nostri, il ricorso all'uso della cristallografia di neutroni avviene prevalentemente nel caso di strutture magnetiche oppure per le stesse ragioni che esponeva la Losandale: localizzazione di atomi leggeri (spesso e volentieri idrogeno) in presenza di atomi pesanti o in strutture disordinate, risoluzione di elementi con Z contigui o di isotopi. Spesso l'utilizzo dei neutroni avviene come ultima risorsa dopo aver provato tutte le altre possibili tecniche di diffrazione di raggi-X, soprattutto in quanto per un esperimento di diffrazione di neutroni bisogna ricorrere ad una struttura specializzata nella produzione di neutroni, ovvero una "large scale facility".

Vediamo qui di seguito alcuni esempi di applicazione della diffrazione di neutroni da cristallo singolo:

1. Lo studio delle interazioni tra molecole semplici è sempre stato di fondamentale importanza in tutti i campi scientifici, sia per comprenderne la genesi che per spiegarne gli effetti e predirne le applicazioni. Il sistema ternario $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NH}_3$, è di fondamentale importanza sia in biologia per la connessione con i processi di denaturazione delle proteine, che in chimica industriale per i molti processi in cui questi composti prendono parte, ma è anche il sistema ternario più comunemente osservato nello spazio interstellare, nelle comete o nei ghiacci planetari. Ed è proprio per poter interpretare i dati trasmessi dai telescopi spaziali o dalle sonde inviate ad esplorare il sistema solare che è necessario esplorare in maggior dettaglio il diagramma di fase ternario $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NH}_3$, di cui larghe regioni rimangono inesplorate, vuoi per la bassa stabilità degli idrati di ammonio, vuoi per le condizioni di bassa temperatura in cui questi sistemi, a volte anche non stechiometrici, sono stabili e cristallizzano. [[Fortes AD, et al., Acta Cryst. \(2014\). B70, 948–962.](#)]
2. I complessi di poli-idruri metallici apparsi negli anni '80 in cui la molecola di idrogeno H_2 si lega al centro metallico senza spaccarsi, continuano ad essere soggetti di interesse nella catalisi chimica e nella sintesi catalica con trasferimento di idrogeno. In questi casi, per arrivare alla comprensione dei meccanismi di reazione è fondamentale avere informazioni dettagliate sulla struttura e sul comportamento dinamico delle varie parti del complesso. Una misura di diffrazione di neutroni in funzione della temperatura può in questo caso servire al duplice scopo di ottenere informazioni essenziali sulla distribuzione degli atomi di idrogeno attorno al metallo e sulla mobilità degli stessi, inclusa una stima della barriera di rotazione della molecola di H_2 legata al metallo. [[Gunanathan C, et al, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 5075–5080](#)]
3. Lo scattering diffuso è forse l'ultima frontiera ancora non interamente esplorata della cristallografia. Molti eminenti cristallografi si sono misurati con questo "rompicapo": trovare un modello che descriva l'ordine a corto raggio nel sistema che interessa e tradurlo in patterns di diffrazione calcolati da confrontare con quelli sperimentali. La prima e più comune forma di scattering diffuso è quella causata dalle vibrazioni degli atomi attorno alle loro posizioni di equilibrio, ma ciò significa che lo scattering diffuso contiene informazioni utili sulla dinamica reticolare e che non solo queste potrebbero in teoria venire estratte dallo scattering ma che un qualsiasi modello per essere veramente esaustivo deve tenere in conto

sia delle posizioni che delle vibrazioni atomiche. Può succedere che modelli di scattering diffuso non corrispondano ai pattern di diffrazione e che questi ultimi presentino “inspiegabili” segnali aggiuntivi. Una ipotesi da tenere in considerazione in questi casi è che il modello richieda una descrizione più complessa delle vibrazioni reticolari, in particolare quando si utilizza lo scattering neutronico come tecnica sperimentale. I neutroni infatti, avendo energie comparabili a quelle in gioco nella dinamica reticolare, possono eccitare stati vibrazionali che contribuiscono a rendere più complesso lo scattering diffuso. In questo esempio si può vedere come i moti reticolari siano importanti nella descrizione della scattering diffuso e come anche lo scattering inelastico produca effetti non trascurabili nel pattern di diffrazione. [[Gutmann MJ, et al., J. Appl. Cryst. \(2015\) 48, 1122–1129](#)]

4. Nei sistemi magnetici frustrati, l'ordine a lungo raggio compare a temperature T_c molto basse e notevolmente inferiori rispetto all'energia richiesta dall'interazione magnetica, definita per ogni sistema dalla temperatura $|\theta|$, detta di Weiss-Curie. Questi sistemi si distinguono in fortemente o debolmente frustrati in funzione del valore del parametro di frustrazione $f = |\theta|/T_c$. Malgrado recentemente lo studio dei sistemi fortemente frustrati sia un “hot topic” nel campo del magnetismo, la frustrazione debole gioca un ruolo fondamentale nel comportamento magnetico di molti sistemi antiferromagnetici o paramagnetici cooperativi, ma è poco studiata sperimentalmente. Il monossido di manganese, MnO, è un sistema a frustrazione debole che si trova in regime paramagnetico cooperativo quando la temperatura è compresa tra T_c e $|\theta|$. L'analisi dello scattering magnetico diffuso in questa regione di temperatura, con un raffinamento Monte Carlo nello spazio diretto, permette di ottenere notevoli informazioni sull'ordine a corto raggio, ovvero sulla correlazione tra spin di atomi vicini e di fornire ulteriori interpretazioni sul meccanismo della transizione tra gli stati paramagnetico e antiferromagnetico. [[Paddison JAM, et al. \(2015\) arXiv:1602.08420 \[cond-mat.mtrl-sci\]](#)]
5. La guaina mielinica è una membrana composta da molti strati lipoproteici che avvolge gli assoni delle cellule nervose. I dettagli della composizione molecolare di questa guaina non sono ancora del tutto noti, malgrado gli studi volti ad isolare le varie proteine di membrana con lo scopo di elucidare la relazione struttura-funzione di ciascuna di esse. La proteina P2 è una di queste proteine, specifica della guaina mielinica del sistema nervoso periferico di cui è stata studiata la struttura cristallografica inizialmente coi raggi-X a 100K, permettendo di ottenere alcuni dettagli strutturali importanti quali lo stato di protonazione e i possibili legami a idrogeno attorno ai siti attivi. Le interazioni delle proteine di membrana coi leganti lipidici, però, dipendono fortemente dai cambiamenti conformazionali e dalla mobilità della catena proteica. Per poter aggiungere dati fondamentali sulla dinamica della proteina P2, uno studio strutturale della versione deuterata della proteina è stato condotto con la diffrazione di neutroni. Un raffinamento congiunto dei dati di raggi-X e di neutroni usando un unico modello molecolare, permetterà quindi di massimizzare le informazioni ottenute nei due esperimenti e di approfondire le conoscenze sulle interazioni possibili dei siti attivi della proteina. [[Laulumaa S, et al., Acta Cryst. \(2015\) F71, 1391-1395](#)]

5. FAQ

a) Ho sentito che per far misure coi neutroni servono cristalli enormi, tipo 1 cm³, é vero?

Non esageriamo! Ricordiamoci che: *i)* i neutroni sono scatterati dai nuclei e quindi per compensare il fatto che questi sono pochi e molto distanti tra loro é necessario avere un certo volume di cristallo; *ii)* il volume del cristallo entra nell'equazione che determina l'intensità diffratta: $I = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_{\text{det}} \sigma_s V_s I_0$ dove I_0 é l'intensità del fascio incidente, ε_1 ed ε_2 l'efficienza degli spettrometri primario e secondario (rispettivamente monocromatore e apparato ottico), ε_{det} l'efficienza del detector, σ_s lo scattering del campione e V_s il volume del cristallo. Detto questo, anche la neutronica ha progredito tecnicamente dai tempi di Wollan e Shull e oggi ci sono diffrattometri di cristallo singolo appositamente costruiti per campioni di dimensioni tra 0.1 -1 mm³ (vedi [TOPAZ, a Oak Ridge National Lab, USA](#)), quindi del tutto simili a quelli che si possono misurare su di una sorgente di raggi-X di laboratorio. Gli strumenti meno recenti, che non godono di un'ottica avanzata come quella di TOPAZ, possono richiedere campioni più grossi: tra i 2 – 8 mm³, per ottimizzare il rapporto segnale rumore e minimizzare i tempi di misura. In generale: se il cristallo diffrange bene e siete interessati alla determinazione strutturale, campioni di 2 mm³ potrebbero bastare.

b) E' vero che bisogna sempre deuterare i campioni ?

No, non sempre ! La pratica di deutere i campioni é tipica delle misure di diffrazione da polveri, dove il rumore di fondo si somma al segnale in ogni punto del pattern di diffrazione e nel caso dello scattering incoerente dell'idrogeno, diventa molto importante ridurre questo contributo per non soffocare i picchi deboli, che possono essere critici nella determinazione del corretto gruppo spaziale. Nel caso della diffrazione da cristallo singolo, invece, il contributo incoerente dell'idrogeno rischia di soffocare, o addirittura essere maggiore dello scattering diffuso. Nel caso siate interessati solamente ad una determinazione strutturale, la procedura di integrazione del cristallo singolo, in cui l'integrale é localizzato nell'intorno del picco di Bragg, permette di superare il problema dell'alto rumore di fondo, mentre se ciò che vi interessa é proprio lo scattering diffuso, allora forse é il caso di testare l'intensità del segnale che si vuole misurare e prendere in considerazione l'ipotesi della deuterazione.

In alcuni materiali recenti, per esempio i nuovi ibridi organici-inorganici che presentano proprietà ferroelettriche e/o magnetiche, la deuterazione non solo é molto difficile ma rischia anche di compromettere le proprietà fisiche del materiale, per cui in questi casi la soluzione migliore é cercare di crescere dei cristalli singoli di buona qualità!

c) Se non riesco a deutere il mio campione qual' é la concentrazione massima di idrogeno che posso avere in esso?

Dipende dal campione e dal tipo di risposta che si vuole ottenere: per determinare la struttura cristallina in una molecola organica di piccole dimensioni non ci sono limiti, un campione totalmente idrogenato va bene, dipende solo da quanto diffrange il cristallo e dal suo volume; se invece siete interessati all'ordine a corto raggio e vi aspettate un segnale

diffuso intorno ai picchi di Bragg, è meglio ridurre il più possibile il contributo incoerente dell'idrogeno.

Nel caso particolare delle proteine, che durante la cristallizzazione possono inglobare notevoli quantità di solvente, spesso la soluzione è usare solventi deuterati e lasciare idrogenato il sito attivo su cui si vuole puntare l'attenzione. In questo modo si ottiene il duplice vantaggio di ridurre il rumore di fondo e di aumentare il contrasto nella zona di interesse.

d) I tempi di misura però sono lunghissimi....

Se vi aspettate di avere una struttura completa in 10 minuti come può succedere ad un sincrotrone con i moderni pixel detector superveloci di grande area superficiale e con tempi di esposizione di qualche millisecondo, certo siamo molto lontani, ma anche coi raggi-X per una determinazione di densità elettronica, raccogliendo dati ad alto angolo su un comune diffrattometro di laboratorio possono volerci diversi giorni! Di nuovo: dipende dal tipo di risposta che cercate, e dallo strumento che utilizzate. Un esempio: su [SXD ad Harwell in UK](#), per determinare la struttura della beta-alanina idrogenata a 100K ($C_3H_7NO_2$, $a=6.044 \text{ \AA}$, $b=9.886 \text{ \AA}$, $c=13.63 \text{ \AA}$, $\alpha=90.0^\circ$, $\beta=90.0^\circ$, $\gamma=90.0^\circ$) con un cristallo di $\sim 8 \text{ mm}^3$, in 12 ore sono stati raccolti ~ 10000 riflessi.

e) È vero che usando cristalli grossi la qualità dei dati finali è inferiore rispetto a quelli ottenuti coi raggi-X ?

Come in tutte le misure sperimentali la qualità dei dati finali dipende dal come è stato fatto l'esperimento. La qualità dei dati ottenuti non ha una dipendenza diretta dalla dimensione del cristallo, ci sono però dei fattori da tenere in considerazione.

Per esempio: la correzione per l'assorbimento. Le misure di raggi-X odierne possono essere fatte su cristalli talmente piccoli che l'assorbimento del fascio incidente da parte del cristallo diventa a tutti gli effetti trascurabile, se non in presenza di elementi specifici con coefficienti di assorbimento molto alti. Nel caso dei neutroni, invece, proprio perchè si usa un cristallo relativamente grosso, la correzione alle intensità diffratte che dipende dall'assorbimento può essere importante anche nel caso di una piccola molecola organica. Inoltre, per applicare una correzione analitica è necessario conoscere in dettaglio le facce del cristallo, e questo non sempre è possibile (il cristallo potrebbe non avere facce ben definite!), e se invece si opta per una correzione semi-empirica si introducono errori nella misura.

Altre limitazioni possono essere dovute alla tecnica stessa di misura, o allo strumento utilizzato. Per esempio: per ottimizzare i tempi di raccolta su di uno strumento con detector monodimensionale si può scegliere di limitare la quantità di spazio reciproco da esplorare, e questo ridurrà il numero di riflessi equivalenti raccolti ed inciderà sulla statistica finale. Una limitazione tipica delle misure di neutroni ed in particolare con la tecnica di Laue con neutroni policromatici, è la correzione per l'estinzione, ovvero lo scattering multiplo che avviene all'interno del cristallo e che oltre a dipendere dalla forma del cristallo e dalla sua mosaicità, dipende fortemente dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Ad oggi, le descrizioni di questo effetto che si trovano in letteratura si basano sull'uso di radiazione monocromatica e quindi non sono applicabili al caso di misure con radiazione policromatica che in pratica non possono essere corrette per l'estinzione. Questo significa che lo stesso riflesso, e più in generale riflessi equivalenti per simmetria, misurati con lunghezze d'onda

differenti durante un unico esperimento, potranno avere intensità diverse proprio per effetto dello scattering multiplo ed, in conseguenza, i valori statistici associati ai valori di intensità diffratta in una misura di Laue saranno peggiori che nel caso di una misura monocromatica effettuata sullo stesso cristallo.

f) Dove posso fare un esperimento di diffrazione di neutroni?

Ovviamente ad una sorgente di neutroni! Un elenco può essere trovato [qui](#). Ma attenzione: tra le facilities elencate non tutte sono facilmente accessibili e alcune hanno addirittura in programma di chiudere. Al momento in Europa per un esperimento di cristallo singolo ci sono poche facilities: le due francesi [ILL a Grenoble](#) e [LLB vicino Parigi](#), [SINQ-PSI in Svizzera](#), [FRM-II in Germania](#) e [ISIS-RAL in Inghilterra](#). Fra queste, solo D19 a ILL e SXD ad ISIS hanno strumenti con area detectors di grandi dimensioni.

Per poter ottenere tempo di misura bisogna presentare una proposta dettagliata sul tipo di esperimento che si vuole effettuare, giustificando la rilevanza scientifica e la necessità di utilizzare i neutroni, in modo del tutto analogo a quanto succede per effettuare misure di sincrotrone. Tutti i dettagli tecnici e le date limite per la presentazione delle domande possono essere reperiti dalle pagine web delle varie facilities.