

Apéndice B

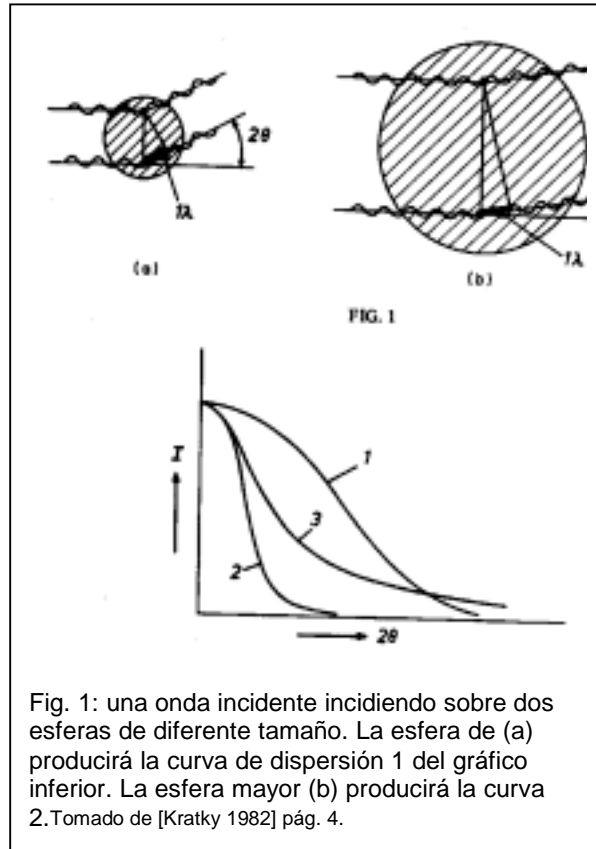
Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

Dispersión de rayos X a bajos ángulos

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (Small Angle X-ray Scattering) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero.

Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión ([Kratky 1982]). La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra. Una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia). Consideremos un objeto de longitud del orden del angstrom. La interferencia constructiva ocurrirá cuando la diferencia de camino sea igual a una longitud de onda λ . Para un objeto de tamaño

mayor, la interferencia constructiva de las ondas producidas por dos electrones ubicados en extremos opuestos del objeto ocurrirá para un ángulo 2θ menor que antes, ya que la diferencia de camino es menor (ver figura 1). Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán máximos a ángulos muy pequeños ([Porod 1982]). La forma de la curva de dispersión puede ser calculada si conocemos la forma del



ente dispersante. Si se conoce la función distribución de electrones $p(r)$ en el ente dispersante, la curva de dispersión será:

$$I(k) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\text{sen} kr}{kr} dr$$

donde $k = 4\pi \frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$.

Para partículas pequeñas consideramos que tienen densidad electrónica uniforme.

Cuando tratamos con materiales reales debemos considerar que nuestro ente dispersante está inmerso en otro. Es por eso que la densidad electrónica que nos dará la curva de dispersión es la diferencia entre las densidades de los dos medios. Si no existiese diferencia entre las densidades, no tendríamos dispersión. A esta densidad electrónica efectiva se la suele llamar “contraste”.

En los sistemas muy diluídos el análisis es sencillo, ya que las intensidades producidas por cada ente dispersante simplemente se suman. No es ese el caso donde los sistemas presentan heterogeneidades, o son más densos. El problema del SAXS es deducir forma, tamaño, masa y densidad electrónica de un sistema a partir de una curva de dispersión. Uno debe proponer un modelo que pueda describir al sistema y que su curva de dispersión coincida con la obtenida experimentalmente.

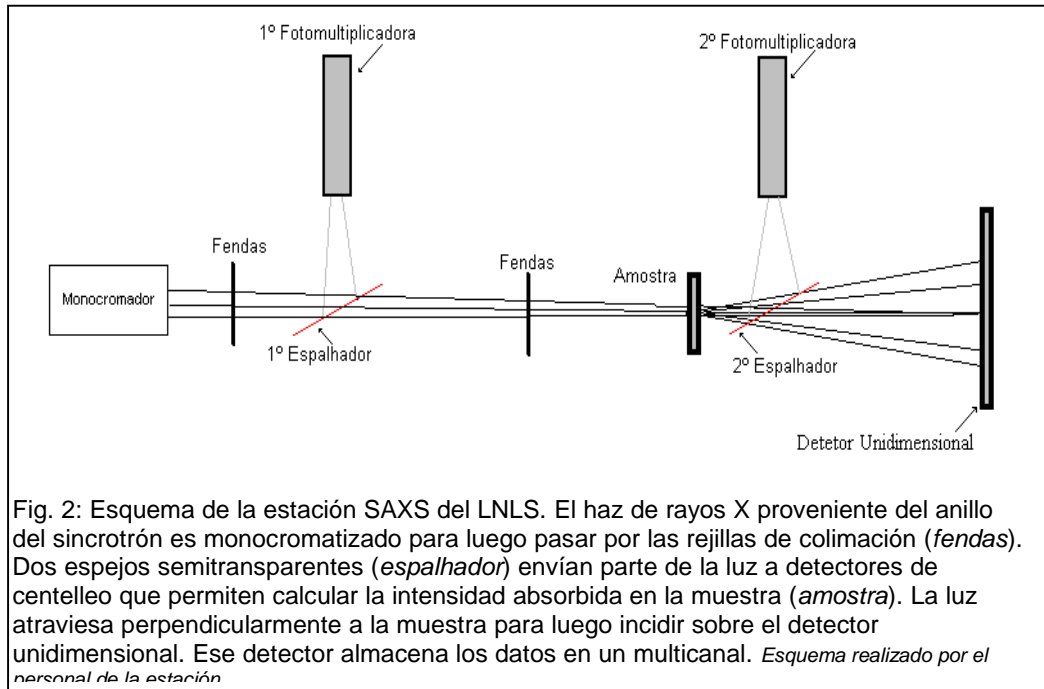
Una magnitud relevante en el análisis de un experimento SAXS es el invariante Q , definido como: $Q = \int_0^{\infty} k^2 I(k) dk$, que permanece constante ante deformaciones o corrimientos en el sistema¹

La forma de la curva de dispersión tiene dos zonas características: la de Guinier, que está ubicada en la zona de pequeños valores de k , y la de Porod, que está ubicada para valores de $k \rightarrow \infty$. La curva de dispersión de todo ente dispersante sigue una ley k^{-4} a grandes valores de k .

De una fuente de luz sincrotrón es posible obtener un haz de rayos X monocromático, bien colimado, puntual e intenso, cualidades que lo hacen inmejorable para hacer medidas a bajos ángulos. Otra ventaja adicional es que se puede cambiar la longitud de onda con facilidad. Hemos utilizado para nuestras medidas la estación SAXS del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron².

¹ [Porod 1982] pág 22

² Ubicado en Campinas, Brasil. Más detalles sobre esta línea se pueden encontrar en [Kellerman 1997].



Utilizamos longitudes de onda por debajo de los bordes de absorción de los elementos presentes en la muestra, ya que la amplitud de scattering f depende³ de la longitud de onda de los rayos X:

$$f(\lambda) = f_0 + f'(\lambda) + i f''(\lambda)$$

donde f' y f'' son las correcciones a la amplitud de scattering y son conocidas como los factores de scattering anómalo. Ambas son significativas en proximidades de las longitudes de onda correspondientes a los bordes de absorción

Tratamiento de los datos

En un experimento de SAXS obtenemos el número de cuentas detectado en función del canal. Estos datos obtenidos tienen que ser tratados para poder ser analizados. Al paso del haz de rayos X por la muestra se produce una absorción que debe ser tenida en cuenta. Para separar la intensidad que efectivamente interactúa en forma coherente con los electrones de la muestra normalizamos los datos dividiendo por

$I_T h e^{-\mu d}$, donde h es la respuesta del detector para cada canal, μ es el coeficiente de absorción, d es el espesor de la muestra, I_T es la intensidad integrada al tiempo de adquisición. Evaluamos el factor exponencial detectando la intensidad antes y después de la muestra con centelladores (fig.2). Restamos la dispersión parásita usando una medida registrada en las mismas condiciones pero sin muestra. Además, removimos la contribución constante causada por la dispersión incoherente (que se produce por fluorescencia o por dispersión Raman resonante). Para ello usamos la ley de Porod, que establece que a k grandes, la intensidad decrece según k^{-4} . Ajustamos cada espectro (en el rango $0,1 \leq k \leq 0,20 \text{ \AA}^{-1}$) con:

$$A + B/k^4$$

De esta manera obtuvimos el valor de A , que sustrajimos del espectro.

³ [Feigin 1987] pág. 16