

Tutorial sobre a determinação dos resultados de SAXS em escala absoluta

Aldo F. Craievich

Instituto de Física

Universidade de São Paulo

17 de agosto de 2010

I. Introdução

A técnica de espalhamento e raios X a baixos ângulos (SAXS) é frequentemente aplicada em pesquisas que tratam sobre a estrutura de materiais sólidos nanoheterogêneos e soluções líquidas coloidais. Em geral, as medidas e a apresentação na literatura das curvas de SAXS são feitas em escala relativa. Mesmo em escala relativa, a dependência da intensidade de espalhamento com o módulo do vetor do espaço recíproco, q , permite obter parâmetros estruturais relevantes, tais como, por exemplo, o raio de giro de nanopartículas em solução diluída, mediante a aplicação da lei de Guinier. Porém, alguns parâmetros estruturais relevantes podem ser determinados unicamente, ou com maior precisão, a partir de medidas de SAXS em escala absoluta.

Mediante o conhecimento da intensidade de espalhamento em escala absoluta é possível a comparação de resultados de SAXS feitos em diferentes condições experimentais (diferentes intensidades do feixe direto, área do pixel do detetor, distância amostra-detetor, espessura da amostra). Esse tipo de medição permite também determinar de forma quantitativa, por exemplo, o peso molecular de proteínas em solução, a concentração eletrônica (e em alguns casos a composição química) de nanopartículas, a fração de volume ocupado por uma das fases em sistemas bicontínuos ou particulados, o número de nanopartículas por unidade de volume, a área de interface em materiais nanoporosos, etc.

Descreveremos nas próximas seções os aspectos práticos dos procedimentos utilizados para a determinação da intensidade de SAXS em escala absoluta, a sua relação com parâmetros estruturais relevantes e, finalmente, algumas aplicações simples. Serão utilizadas unidades cgs. Em algumas equações as unidades serão especificadas para facilitar a compreensão dos conceitos.

A forma mais conhecida de especificar a intensidade de SAXS em escala absoluta é mediante a seção de choque diferencial por unidade de volume V (“differential scattering cross-section per unit volume”), $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$, que é dada por

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[cm^{-1}] = \frac{1}{V[cm^3]} \frac{d\sigma}{d\Omega}(q)[cm^2] \quad (1)$$

onde $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)[cm^2]$ é a seção de choque por unidade de ângulo sólido (Ω) do detetor.

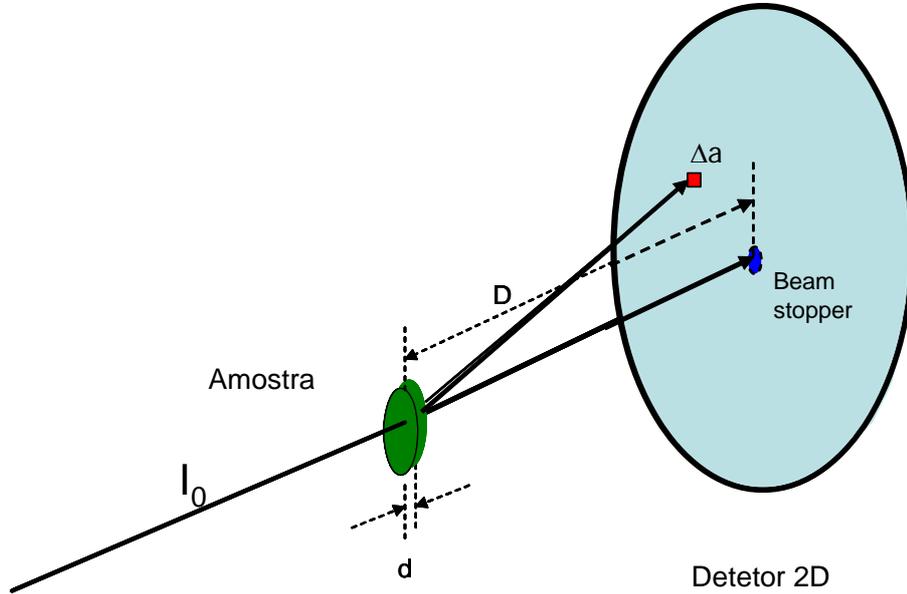


Fig. 1. Geometria do NanoStar, cuja colimação de feixe direto é de tipo “pin-hole”

A seção de choque por unidade de ângulo sólido, $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$, é definida como a taxa (por unidade de tempo) de fótons por unidade de ângulo sólido e por unidade de fluxo de fótons do feixe incidente ou direto, I_0 (Fig. 1), ou seja:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = \frac{\frac{N(q)}{\eta} \frac{1}{\Delta\Omega}}{\frac{N_0}{\eta_0} \frac{1}{S}} = \frac{N(q)/(\Delta a / D^2)}{N_0 / S} \quad (2)$$

onde $N(q)$: taxa de contagem por unidade de tempo correspondente aos fótons espalhados, medida pelo detector, N_0 : taxa de contagem correspondente aos fótons do feixe direto, medida pelo detector, por unidade de tempo, $\Delta\Omega$: ângulo sólido de medição do detector; $\Delta\Omega = \frac{\Delta a}{D^2}$, onde Δa é a área sensível do detector (área referente ao pixel utilizado) e D a distância amostra-detector, S : área da seção do feixe direto, η e η_0 : eficiências dos detectores com os quais são determinadas $N(q)$ e $N_0(q)$, respectivamente, que supomos serem iguais nesta descrição ($\eta = \eta_0$).

A taxa de contagem medida pelo sistema de detecção $N(t)$ é, em geral, menor que a taxa real de fótons que incide no detetor $N_F = (N(t) = \eta N_F < N_F)$, sendo a eficiência, $\eta < 1$, e dependente da energia dos fótons.

A partir das equações 1 e 2 resulta

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \frac{1}{V} \frac{N(q)/(\Delta a / D^2)}{N_0 / S} = \frac{N(q)/(\Delta a / D^2)}{N_0 \cdot d} = \frac{N(q) \cdot D^2}{N_0 \cdot d \cdot \Delta a} \quad (3)$$

onde $d=V/S$ é a espessura da amostra.

Para determinar a seção de choque diferencial por unidade de volume de uma certa amostra poderíamos utilizar a equação (3). Os termos dessa equação que determinamos ou conhecemos são $N(q)$, D , d e Δa . Entretanto, não é possível determinar de forma direta, utilizando o mesmo detetor, a taxa de contagem de fótons N_0 já que o feixe direto é muito intenso. Sua medida nessas condições produziria a saturação do detetor. Existem outros meios mais ou menos complexos e demorados para a medição de N_0 . Porém, o procedimento mais simples para obter a seção de choque diferencial por unidade de volume não necessita da medição de N_0 . Em lugar desse procedimento, é utilizada uma amostra padrão, cuja seção de choque diferencial por unidade de volume é a priori conhecida, como veremos abaixo.

2. Medição da seção de choque diferencial por unidade de volume de amostra sólida ou líquida utilizando uma amostra padrão sólida de carbono vítreo.

Explicaremos agora o procedimento para medir a seção de choque diferencial por unidade de volume, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$, de uma amostra sólida ou líquida, utilizando uma amostra adicional sólida de carbono vítreo padrão (CV), cuja curva de seção de choque diferencial por unidade de volume é conhecida.

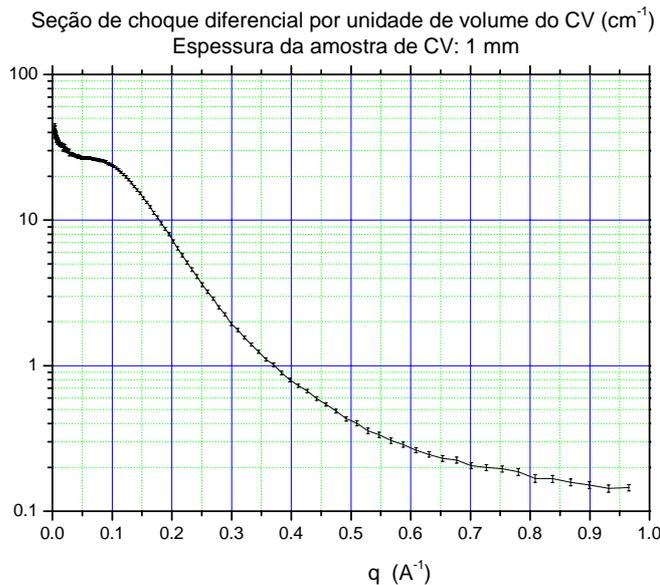


Fig. 2: Seção de choque diferencial do carbono vítreo padrão determinada por J. Ilavsky (Intensidade em escala absoluta. Ver dados em arquivo Origin em anexo).

Este procedimento pode ser aplicado em medições de SAXS com o aparelho NanoStar do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do IFUSP (LCr/DAFP-IFUSP), utilizando uma amostra de carbono vítreo já calibrada. A curva de seção de choque diferencial por unidade de volume da amostra de CV padrão, disponível no LCr/DFAP-IFUSP, foi determinada por Jan Ilavsky, Advanced Photon Source, Argonne, em agosto de 2009 [1]. A curva de SAXS do carbono vítreo em escala absoluta está especificada em planilha Origin, Projeto Carbono Vítreo, também disponível no LCr. A curva do CV padrão está graficada na Fig. 2.

2 - 1 - Curvas de SAXS e dados necessários

São necessárias cinco curvas experimentais de SAXS e uma curva correspondente à seção de choque diferencial por unidade de volume de uma amostra CV padrão, já conhecida (planilha Origin). As curvas experimentais a serem determinadas são as seguintes:

(1) Curva experimental $N(q)_{com.amostra}$ [contagens/segundo], ou seja, taxa de contagem de fótons por unidade de tempo produzidos por amostra+parasita+buffer+ruído eletrônico do detector, corrigida pela absorção (multiplicada pela atenuação $A_{amostra+W}$; W identifica as janelas de mica da célula de medida ou o vidro do capilar). No caso de amostras sólidas para as quais não utilizamos célula, a atenuação se deve somente a amostra ($A_{amostra}$). A espessura da amostra é especificada por d [cm].

(2) Curva experimental $N(q)_{sem.amostra}$ [contagens/segundo], ou seja taxa de contagem associada ao espalhamento parasita+buffer+ruído eletrônico, por unidade de tempo, corrigida pela absorção (multiplicada pela atenuação $A_{buffer+W}$ se a curva parasita é medida com buffer ou solvente). No caso de ser medida com a célula vazia, sem buffer, a atenuação pode ser especificada como A_W . Finalmente, se a intensidade parasita for medida em vazio (sem buffer e sem célula no caso de amostras sólidas), a absorção é nula e assim $A=1$.

(3) Curva experimental $N(q)_{com.CV}$ [contagens/segundo] da amostra de CV calibrada, ou seja taxa de contagem de fótons por unidade de tempo produzida pelo carbono vítreo+parasita+ruído eletrônico do detector, corrigida pela absorção (multiplicada pela sua atenuação A_{CV}).

(4) Curva experimental $N(q)_{sem.CV}$ [contagens/segundo], ou seja, taxa de contagem do espalhamento parasita+ruído eletrônico, por unidade de tempo. Neste caso não é necessário corrigir pela absorção já que $A=1$.

(5) Curva experimental da taxa de contagem de fótons referente ao ruído eletrônico do detector, $N_{RE}(q)$, obtida fazendo uma exposição do detector sem feixe de raios X.

As curvas (3), (4) e (5) - associadas ao carbono vítreo padrão (3 e 4) e ao ruído eletrônico (5) - devem ser medidas uma única vez durante um período de tempo durante o qual as condições da experiência (intensidade do feixe direto, eficiência do detector, distância amostra-detector) não são modificadas. Como a intensidade do feixe direto e a eficiência do detector sofrem variações lentas ao longo do tempo, é recomendável voltar a medir as mesmas periodicamente. Sendo breve o período de tempo de contagem para as amostras de carbono vítreo, é recomendável refazer essas medidas semanalmente, apesar de que não sejam esperadas variações importantes da intensidade do feixe direto e da eficiência do detector nesse período.

No caso particular de amostras em estado sólido, não são utilizados nem célula nem capilar. Nesse caso, as curvas (2) e (4) são equivalentes, motivo pelo qual é necessário medir somente uma delas.

Devem ser medidas experimentalmente as atenuações $A_{amostra+W}$, $A_{buffer+W}$ (ou A_W) e A_{CV} , e a espessura da amostra $d_{amostra}$. A espessura do CV padrão é $d_{CV}=0,100\text{cm}$. Note-se que a necessidade de conhecer com certa precisão a espessura da amostra implica em podermos aplicar este procedimento somente para materiais sólidos em forma de lâminas de espessura uniforme ou para líquidos introduzidos em células de janelas paralelas (de mica ou outro material que absorve pouco os raios X). Podem ser também pesquisados líquidos em capilares, se o diâmetro dos mesmos for bem

maior que o diâmetro do feixe de raios X incidente. Para utilização do NanoStar do IFUSP, recomenda-se o uso de capilares de 2mm de diâmetro para soluções coloidais em água ou em outros líquidos de densidade similar. No caso de amostras em forma de pó, devido à dificuldade para obter uma medida precisa da espessura efetiva, d , e à natureza heterogênea da amostra, a determinação da seção de choque diferencial por unidade de volume é pouco precisa e raramente realizada.

As curvas experimentais de SAXS que devem ser medidas e algumas relações úteis entre elas são indicadas a seguir.

$$\begin{aligned}
 (i) \dots N(q)_{com.amostra} &= \frac{N(q)_{amostra} + N(q)_{paras}}{A_{amostra+W}} + N(q)_{RE} \\
 (ii) \dots N(q)_{sem.amostra} &= \frac{N(q)_{paras}}{A_{buffer+W}} + N(q)_{RE} \\
 (iii) \dots N(q)_{com.CV} &= \frac{N(q)_{CV} + N(q)_{paras}}{A_{CV}} + N(q)_{RE} \quad (4) \\
 (iv) \dots N(q)_{sem.CV} &= N(q)_{paras} + N(q)_{RE} \dots (A = 1) \\
 (v) \dots N(q)_{RE} &
 \end{aligned}$$

2 - 2 Equação para o cálculo da intensidade de SAXS em escala absoluta

A partir das equações 4, podemos deduzir a taxa de contagem de fótons espalhados pela amostra $N(q)_{amostra}$ e pelo carbono vítreo $N(q)_{CV}$ livres das contribuições do espalhamento parasita, e do espalhamento pelas janelas e buffer:

$$N(q)_{amostra} = N(q)_{com.amostra} * A_{amostra+W} - N(q)_{buffer+W} * A_{buffer+W} - N(q)_{RE} * (A_{amostra} - A_{buffer}) \quad (4')$$

$$N(q)_{CV} = N(q)_{com.CV} * A_{CV} - N(q)_{paras} - N(q)_{RE} * (A_{CV} - 1) \quad (4'')$$

Finalmente, a partir da equação 3 aplicada à $N(q)_{amostra}$ e à $N(q)_{CV}$, e supondo que as medidas de SAXS associadas à amostra e ao CV padrão foram feitas com feixes diretos da mesma intensidade, I_0 , e com o mesmo detetor (mesma eficiência η), situado a igual distância D da amostra e com pixels de área Δa equivalentes, chegamos à expressão da seção de choque por unidade de volume da amostra dada por:

$$\boxed{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[cm^{-1}] = \frac{\left\langle \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{CV.escala.absoluta}[cm^{-1}] \right\rangle}{\left\langle N(q)_{CV}[c/s]/0,100[cm] \right\rangle} * N(q)_{amostra}[c/s] / d_{amostra}[cm]}$$

ou

$$\boxed{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[cm^{-1}] = K * N(q)_{amostra}[c/s] * (0,100[cm] / d_{amostra}[cm])} \quad (5)$$

onde

$$K = \frac{\left\langle \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{CV} [cm^{-4}] \right\rangle}{\left\langle N(q)_{CV} \right\rangle [c / s.cm^3]} = \frac{\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)_{CV} dq}{\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} N(q)_{CV} dq}$$

Sendo a intensidade espalhada pelo carbono vítreo relativamente alta, os períodos de tempo de coleta de dados correspondentes às curvas (3), N_{comCV} , e (4), N_{semCV} , podem ser bastante breves, da ordem de uns poucos minutos. Note-se ainda que, de acordo com a equação acima, os intervalos de integração das curvas $d\Sigma/d\Omega(q)_{CV}$ e $N(q)_{CV}$ devem ser os mesmos.

3 - Expressões alternativas para especificar a intensidade de SAXS em escala absoluta

Outras funções são também utilizadas para especificar a intensidade de SAXS em escala absoluta. Essas funções são descritas nas próximas seções e um resumo das relações entre elas é mostrado no Apêndice.

3 - 1 “Scattering power per unit volume” [elétrons por unidade de volume].

No livro de Glatter [2] e outros, o “scattering power” $I(q)$ (que é também uma forma de expressar a intensidade de SAXS em escala absoluta) corresponde ao número de elétrons da amostra, por unidade de volume, que, se espalhassem de forma independente, produziriam a mesma intensidade espalhada que a amostra sob estudo.

Antes de discutir a relação entre “scattering power”, $I(q)$, e a seção de choque diferencial por unidade e volume, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$, introduziremos o conceito de raio clássico do elétron. O raio clássico do elétron (conhecido também como raio de Lorentz ou “Thomson length”), é definido como $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2}$, onde e e m_e são a carga e a massa do elétron, respectivamente, e c a velocidade da luz no vácuo. Supondo um alvo composto de um único elétron, a seção de choque diferencial a baixo ângulo é dada por $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) = r_e^2$. Ou seja, a seção de choque total é $\sigma = 4\pi r_e^2$. O valor do raio clássico do elétron em unidades cgs é $r_e = 2,8179 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$.

A partir da definição de $I(q)$ mencionada acima, podemos escrever a seção de choque diferencial por unidade de volume como

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[cm^{-1}] &= I(q)[\text{eletrons} / cm^3] \cdot r_e^2 [cm^2] \\ I(q)[\text{eletrons} / cm^3] &= \frac{1}{r_e^2 [cm^2]} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[cm^{-1}] \end{aligned}$$

Por exemplo, no livro de Glatter [2] e outros, a lei de Guinier é escrita da seguinte forma:

$$I(q) = N_V (\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 . e^{-\frac{1}{3} R_g^2 q^2} \text{ [eletrons / cm}^3 \text{]}$$

onde N_V é o número de partículas por unidade de volume, ρ_1 e ρ_0 as densidades eletrônicas das partículas e da matriz, respectivamente, e v e R_g , o volume e o raio de giro das partículas, respectivamente. Assim, a lei de Guinier, para a seção de choque diferencial por unidade de volume, toma a seguinte forma:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[\text{cm}^{-1}] = N_V (\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 . e^{-\frac{1}{3} R_g^2 q^2} . r_e^2$$

3 - 2 “Scattering power per electron” [elétrons/elétron].

Em alguns trabalhos de pesquisa, a intensidade de espalhamento em escala absoluta é definida como o “scattering power per electron”, $i(q)$, que corresponde ao “número de elétrons por unidade de volume $\langle \rho \rangle$ que, se espalhassem de forma independente, produziriam a mesma intensidade espalhada que a amostra sob estudo, por elétron da amostra”. A unidade de $i(q)$ é [elétrons/elétron]. Assim as relações entre $i(q)$ e $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ são

$$i(q)[\text{eletrons / eletron}] = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[\text{cm}^{-1}]}{r_e^2[\text{cm}^2] \cdot \langle \rho \rangle [1/\text{cm}^3]}$$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)[\text{cm}^{-1}] = i(q)[\text{eletrons / eletron}] \cdot r_e^2[\text{cm}^2] \cdot \langle \rho \rangle [1/\text{cm}^3]$$

3 - 3 Seção de choque expressa em função do “scattering length”

Em alguns artigos, para expressar a seção de choque, utiliza-se o chamado “scattering length”. No caso particular do espalhamento a ângulo zero (ou seja $q=0$) por uma partícula nanométrica de densidade eletrônica média ρ_1 e volume v , que contém n elétrons, imersa numa matriz macroscópica de densidade eletrônica constante (homogênea), o “scattering power” para $q=0$ escreve-se assim:

$$I_{1N}(0) = [(\rho_1 - \rho_0)v]^2 = (\Delta n)^2$$

onde n é o “excesso” de elétrons na nanopartícula com respeito à matriz onde ela está imersa.

No caso de N_V nanopartículas por unidade de volume imersas numa matriz macroscópica, o “scattering power” por unidade de volume se escreve como:

$$I(0) = N_V (\rho_1 - \rho_0)^2 v^2 = N_V \cdot \Delta n^2$$

e a seção de choque por unidade de volume:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) = I(0)r_e^2 = N(\Delta n \cdot r_e)^2 \quad (6)$$

Definindo o “scattering length” $a_s = \Delta n \cdot r_e$ pode-se escrever a equação (6) como:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) = N_v \cdot a_s^2$$

4 - Algumas aplicações

A partir do conhecimento da seção de choque por unidade de volume $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ (ou com outra forma de expressar a intensidade de espalhamento em escala absoluta) é possível comparar resultados de SAXS obtidos em diferentes condições experimentais, ou seja diferentes intensidades do feixe direto, área do pixel do detector, distância amostra-detector, e espessura da amostra.

O conhecimento da intensidade de espalhamento em escala absoluta permite também determinar de forma quantitativa, por exemplo, o peso molecular de proteínas em solução, a concentração eletrônica (e em alguns casos a composição química) de nanopartículas, a fração de volume ocupado por uma das fases em sistemas bicontínuos ou particulados em geral, o número de nanopartículas por unidade de volume, a área de interface em materiais nanoporosos, etc.

Descreveremos nas próximas seções os procedimentos utilizados em algumas destas aplicações.

4 - 1 Determinação do peso molecular de proteínas.

Para determinar o peso molecular de proteínas monodispersas, em solução diluída, utiliza-se a seção de choque por unidade de volume extrapolada a $q=0$, $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0)$. A extrapolação a $q=0$ é feita mediante a utilização da lei de Guinier. A relação entre $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0)$ e os parâmetros estruturais da proteína é a seguinte:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) = N_v (\rho_p - \rho_0)^2 v_p^2 r_e^2 = N_v (\Delta\rho)^2 v_p^2 r_e^2 \quad (7)$$

onde ρ_p e ρ_0 são as densidades eletrônicas por unidade de volume da proteína e do “buffer”, respectivamente, N_v o número de moléculas por unidade de volume da amostra e v_p o volume da proteína.

Expressando as densidades eletrônicas da proteína e do buffer por unidade de massa temos $\Delta\rho_m = \Delta\rho \frac{v_p}{m_p}$ e, por outro lado, definindo a massa total de proteína por unidade de volume da solução, $c [g/cm^3] = N_v [1/cm^3] \cdot m_p [g]$, a equação 7 é escrita como

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) = c (\Delta\rho_m)^2 \cdot m_p \cdot r_e^2 \quad (8)$$

Re-arranjando a equação 8, a massa da proteína resulta

$$m_p = \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0)}{c(\Delta\rho_m)^2 r_e^2} \quad (9)$$

A massa total de proteína por unidade de volume de solução, c [g/cm^3], é um dado conhecido, bem como o raio clássico de elétron ($r_e=2,818 \cdot 10^{-13}$ cm). Um valor típico do excesso do número de elétrons por unidade de massa de proteínas em solução aquosa é $\Delta\rho_m = 7,1 \cdot 10^{23}$ [eletrons/g]. Considerando esses valores, e tendo em conta que a unidade de peso molecular é $1\text{Da}=1,6605 \cdot 10^{-24}$ g, a partir da equação 9 chegamos a uma equação simples que permite a determinação do peso molecular de proteínas:

$$M_p(\text{KDa}) = 1,513 \left\{ \frac{\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0)[1/\text{cm}]}{c[\text{mg}/\text{cm}^3]} \right\}$$

Observação: Foi recentemente desenvolvido um novo procedimento que permite determinar o peso molecular de proteínas, com precisão razoável, medindo uma única curva de intensidade de SAXS em escala relativa [3].

4 - 2 Determinação de superfície de interface de um material nanoporoso a partir da lei de Porod

A lei de Porod se aplica a sistemas isotrópicos de duas densidades eletrônicas com superfície de interface bem definida. Essa lei especifica que, assintoticamente para q suficientemente elevado, o produto $I(q)q^4$ torna-se constante e proporcional à área da interface entre as duas fases:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)q^4 = 2\pi(\rho_1 - \rho_0)^2 r_e^2 S_v = 2\pi(\Delta\rho)^2 d_m r_e^2 S_m$$

onde S_v e S_m são as áreas de interface por unidade de volume e de massa, respectivamente, e d_m é a densidade mássica da amostra. No caso de um material poroso, uma das fases tem densidade eletrônica nula. Assim

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)q^4 = 2\pi\rho^2 d_m r_e^2 S_m$$

onde ρ é a densidade do material de uma das fases. Em caso de se conhecer a priori ρ e d_m , podemos determinar quantitativamente a área de interface por unidade de massa do material:

$$S_m = \frac{\left[\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)q^4 \right]}{2\pi\rho^2 d_m r_e^2}$$

4 - 3 Determinação das densidades e da fração de volume de cada fase em sistemas bifásicos.

Descrevemos agora o procedimento para a determinação da densidade e da fração de volume de fases de materiais bifásicos nanoestruturados. Um exemplo de determinação da densidade de uma das fases de um material bifásico, utilizando medições de SAXS em escala absoluta, foi publicado na referência [4]. Neste trabalho é realizado um estudo de um sistema polidisperso de nanopartículas de Bi imersas numa matriz vítrea.

A integral Q da seção de choque diferencial $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$ no espaço recíproco, para qualquer material isotrópico bifásico, está relacionada com a estrutura pela equação:

$$Q[cm^{-4}] = 4\pi \int \frac{d\Sigma}{d\Omega} q^2 dq = 8\pi^3 r_e^2 (\rho_p - \rho_0)^2 \varphi_p (1 - \varphi_p)$$

onde φ_p é a fração de volume ocupada por uma das fases. No caso estudado na referência [4], o sistema é particulado e diluído, ou seja $(1 - \varphi_p) \approx 1$, e as densidades eletrônicas ρ_p e ρ_0 correspondem às nanopartículas de Bi e à matriz vítrea, respectivamente. Nessas condições, existem duas alternativas:

(i) Conhecendo a priori a fração de volume que ocupam as nanopartículas φ_p , podemos determinar a densidade eletrônica das mesmas, a partir de

$$\rho_p = \rho_0 \pm \sqrt{\frac{Q}{8\pi^3 r_e^2 \varphi_p}}$$

A densidade mássica das nanopartículas (não necessariamente igual à densidade mássica do mesmo material macroscópico) é dada por $\rho_m = \rho_p (A/(N_{av}Z))$, onde Z é o número atômico, A a massa atômica e N_{av} o número de Avogadro.

(ii) Conhecendo as duas densidades eletrônicas do material, ρ_0 e ρ_p , podemos calcular a fração de fase ocupada pelas nanopartículas, a partir de:

$$\varphi_p = \frac{Q}{8\pi^3 r_e^2 (\rho_p - \rho_0)^2}$$

5 - Comentários finais

i) A incerteza relativa dos resultados das medidas da intensidade de SAXS em escala absoluta utilizando a amostra de CV padrão, disponível no LCr/DFAP-IFUSP, é de +5% [1].

ii) Além do carbono vítreo, outros materiais tais como soluções coloidais de sílica, água e outros, foram utilizados como amostra padrão para a determinação da intensidade de SAXS em escala absoluta. Uma discussão comparativa dos diversos procedimentos é apresentada na referência [5].

iii) *A única amostra de CV padrão calibrada e disponível no LCr/DAP-IFUSP pode ser fornecida aos eventuais interessados e deve ser devolvida logo após sua utilização.*

6 – Agradecimentos

Agradeço a Jan Ilavsky (Argonne National Laboratory) pelo fornecimento da amostra de carbono vítreo, calibrada em escala absoluta, e a Guinther Kellermann (LNLS) pela leitura crítica de um texto preliminar.

No caso dos leitores acharem eventuais erros neste tutorial, solicito-lhes apontá-los ao endereço eletrônico craievich@if.usp.br.

7 - Referências

[1] F. Zhang, J. Ilavsky, G.G. Long, J.P.G. Quintana, A.J. Allen and P. Jemian. “Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering”. Metall. and Mat. Transactions A (2009). Available on-line.

[2] O. Glatter and O. Kratky. Small-Angle X-ray Scattering, Academic Press, London (1982) .

[3] H. Fischer, M. Oliveira Neto, H. B. Napolitano, I. Polikarpov and A. F. Craievich. “Determination of the molecular weight of proteins in solution from a single small-angle X-ray scattering measurement on a relative scale”. J. Appl. Cryst. February (2010). Available on-line.

[4] G. Kellermann and A.F. Craievich. “Melting and freezing of spherical bismuth nanoparticles confined in a homogeneous sodium borate glass”. Phys. Rev. B. 78, 054106 (2008).

[5] C. A. Dreiss, K. S. Jack and P.P. Parker. “On absolute calibration of bench-top small-angle X-ray scattering instruments: a comparison of different standard methods”. J. Appl. Cryst. 39, 32-38 (2006).

Apêndice

Relações entre alternativas para expressar a intensidade de SAXS em escala absoluta.

Tipo de especificação		Unidade	Relações
“Differential cross-section per unit volume”	$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q)$	[cm ⁻¹]	$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = I(q) \cdot r_e^2$ $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = i(q) \cdot r_e^2 \cdot \langle \rho \rangle$
“Scattering power per unit volume”	I(q)	[elétrons por unidade de volume]	$I(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) / r_e^2$ $I(q) = i(q) \cdot \langle \rho \rangle$
“Scattering power per electron”	i(q)	[elétrons/elétron]	$i(q) = I(q) / \langle \rho \rangle$ $i(q) = \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) / (r_e^2 \cdot \langle \rho \rangle)$

Anexos

I. Carta de J. Ilavsky (Argonne National Laboratory, Argonne, USA).

II. Arquivo Origin com a curva de seção de choque diferencial por unidade de volume (intensidade em escala absoluta) do CV padrão.