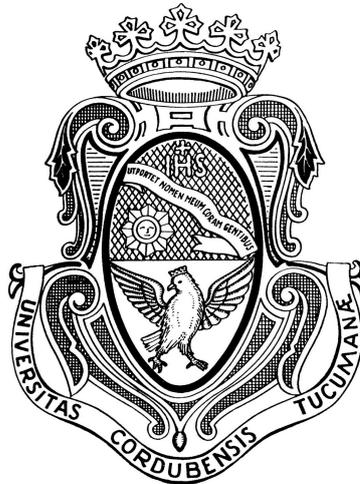


UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA,
FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA Y
COMPUTACIÓN



Microanalizador Elemental y Microdifractómetro Compacto Dispersivo en Energía: desarrollo, fabricación y aplicaciones en el estudio de muestras biológicas

Presentado por Carlos Manuel Sosa como parte de los requerimientos
para la obtención del grado de Doctor en Física

2017

Director: Dr. Roberto Daniel Perez



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional.

*A mis padres
que fueron la semilla de todo...*

Agradecimientos

Posiblemente este apartado debería ser más extenso que la tesis, sin embargo intentaré moderarme.

En primer lugar quiero agradecer al Dr. Roberto Daniel Perez, que gracias a su empuje, su constancia, su entusiasmo en los logros y su fortaleza en las adversidades, consiguió lo que yo mismo dudé en más de una oportunidad. Sin su ayuda, sus conocimientos y su amistad, nada de esto hubiera sido posible. Este trabajo es suyo tanto como mío.

A todo el equipo del GEAN y a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, que siempre se mantuvieron atentos y colaborativos.

A Dr. Martín Eduardo Poletti, de la Universidade de São Paulo en Ribeirão Preto, Brasil, que brindó todo su instrumental y sus infinitos conocimientos para realizar gran parte de este trabajo. Siempre se mantuvo dispuesto y atento a todas nuestras consultas. ¡Gracias!

Al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), de la ciudad de Campinas, Brasil, donde se llevaron a cabo algunas experiencias, y en particular al Dr. Carlos Pérez de esa institución.

Finalmente a mi familia, mis compañeros de facultad y mis amigos, que hacen que todo sea más simple, aun cuando no lo es.

Este trabajo se concretó gracias al aporte económico del CONICET/MinCyT/SeCyT de Argentina y del LNLS/CNPEM de Brasil, entre otros.

Resumen

En esta tesis se desarrolló, implementó y caracterizó un microanalizador elemental y microdifractómetro compacto dispersivo en energía, utilizando como fuente un tubo convencional de rayos x y como focalizador de fotones un capilar cónico de vidrio.

El equipo creado se usó para estudiar los perfiles de dispersión de muestras biológicas, principalmente tejidos mamarios, como así también materiales comúnmente denominados tejido-equivalentes. La versatilidad del instrumental tiene potencial para aplicaciones de microanálisis elemental en simultáneo con microdifracción.

La etapa de desarrollo del espectrómetro estuvo centrada en el diseño, fabricación y caracterización de la óptica de capilares. El diseño se realizó virtualmente con la asistencia de un programa de simulación específico desarrollado para el seguimiento del transporte de rayos x a través de capilares de vidrio. El programa fue validado estudiando lentes capilares comerciales con parámetros de focalización certificados por el fabricante. A partir de este punto, múltiples prototipos fueron construidos y testeados hasta alcanzar los parámetros de focalización requeridos. Con la lente disponible, se desarrollaron diversos procesos de caracterización entre los cuales se destaca un método original para determinar el espectro de excitación a la salida de la lente. Este método emplea la emisión por fluorescencia de rayos x de un conjunto de estándares de referencia monoelementales a fin de determinar la parte continua del espectro, y la dispersión inelástica en un material liviano para obtener la parte discreta.

La etapa de implementación consistió en la puesta a punto de los componentes del espectrómetro y la elección de la configuración más adecuada a la hora de analizar tejidos biológicos. Para ello se utilizó como guía el estudio de la dispersión de fotones en una serie de muestras compuestas por materiales tejido-equivalentes y por elementos con estructura cristalina bien definida. Diversas geometrías fueron implementadas y luego los rendimientos en el conteo de fotones fueron comparados entre sí para finalmente seleccionar aquella geometría que permitiera obtener los espectros de dispersión mejor definidos en el tiempo más corto. En comparación con la configuración dispersiva en energía convencional que no utiliza sistemas ópticos de focalización, son destacables las reducidas dimensiones alcanzadas para el espectrómetro (15 cm × 10 cm × 10 cm) manteniendo similares tiempos de adquisición pero con resolución espacial en el orden de los 100 μm . Finalmente, con los espectros de materiales tejido-equivalentes medidos con la geometría optimizada, se realizaron las mediciones de tejidos mamarios.

Para realizar una rápida comparación de los espectros de dispersión de tejidos se desarrolló un proceso de normalización simplificado que minimiza la determinación de parámetros difíciles de modelar, como por ejemplo el perfil del espectro del haz de excitación o el ángulo sólido subtendido por el detector. Inicialmente el método propuesto se probó con éxito en materiales tejido-equivalentes y luego se aplicó en 30 muestras de tejido mamario humano normal y neoplásico. Los resultados en el estudio de los perfiles mostraron que es posible utilizar el es-

pectrómetro para distinguir los tipos de tejido, lo cual posibilita el desarrollo de aplicaciones específicas del microanálisis por rayos x en el área de diagnóstico de cáncer.

Adicionalmente se realizaron aplicaciones de la técnica confocal (con una lente en el canal de excitación y otra en el de detección) en un haz de sincrotrón y se estudiaron muestras estratificadas, observando cambios estructurales en profundidad con resolución espacial. Estos últimos resultados permitieron conocer el potencial de las lentes en configuraciones tridimensionales y sentaron las bases para la conformación de un futuro microdifractómetro y microanalizador elemental confocal de laboratorio utilizando como fuente un tubo convencional de rayos x.

Índice general

Resumen	III
1. Introducción	2
1.1. Panorama general	2
1.2. Antecedentes y motivación	3
1.3. Estructura de la tesis	5
2. Consideraciones Generales	8
2.1. Naturaleza de los rayos x	8
2.2. Emisión de un tubo de rayos x	9
2.2.1. El espectro continuo	9
2.2.2. El espectro de emisión característico	9
2.3. Interacción de los fotones con la materia	11
2.3.1. Absorción fotoeléctrica	12
2.3.2. Dispersión elástica	13
2.3.3. Dispersión inelástica	16
2.4. Técnicas de análisis de los perfiles de dispersión	18
2.4.1. Método de análisis dispersivo en ángulo	19
2.4.2. Método de análisis dispersivo en energía	20
2.5. Sistemas de detección de rayos x utilizados en la EDXRD	21
2.5.1. Detectores dispersivos en energía	22
2.5.2. Eficiencia	23
2.5.3. Resolución	24
3. Generación de Microhaces con Capilares para Rayos X	27
3.1. Introducción	27
3.2. Transporte de rayos x en el interior de un capilar	28
3.2.1. Reflexión total externa	28
3.2.2. Transmisión a través de las paredes del capilar	30

3.2.3.	Rugosidad superficial y su efecto en la reflexión total externa	31
3.3.	Caracterización de los capilares para rayos x	33
3.3.1.	Instrumental utilizado	34
3.3.2.	Métodos elegido para la fabricación de las lentes	35
3.3.3.	Caracterización de los microhaces	36
3.4.	Simulaciones computacionales de los parámetros relevantes	38
3.4.1.	Metodología adoptada	40
3.4.2.	Forma del perfil	42
3.4.3.	Ganancia	44
3.4.4.	Estudio de la transmisión a través de las paredes del capilar	47
3.5.	Conclusiones	48
4.	Método Experimental para la Obtención del Perfil del Haz de Excitación	56
4.1.	Introducción	56
4.2.	Parámetros involucrados en la forma del perfil	57
4.2.1.	Radiación característica	58
4.2.2.	Espectro continuo	59
4.3.	Instrumentación y metodología adoptada	60
4.3.1.	Método para la obtención del espectro de excitación	61
4.3.2.	Método para medir la ganancia de la lente	61
4.4.	Determinación del espectro de excitación	63
4.5.	Cuantificación de estándares de referencia	64
4.6.	Conclusiones y comentarios finales	66
5.	Perfiles de Dispersión de Tejidos y Materiales Tejido-Equivalentes	71
5.1.	Introducción	71
5.2.	Método de dispersión a bajo ángulo	72
5.2.1.	Adquisición y análisis de datos	75
5.3.	Estudio de muestras tejido-equivalentes	76
5.4.	Estudio de muestras de tejido mamario	79
5.5.	Comentarios finales	80
6.	Estudios Preliminares Elementales y Estructurales en Técnica Confocal con Capilares	87
6.1.	Introducción	87
6.2.	El canal de excitación	88
6.2.1.	Focalización utilizando un monocapilar cónico	88

6.2.2. Focalización utilizando un policapilar	90
6.3. El canal de detección y el portamuestras	90
6.4. La técnica confocal con lentes de capilar	91
6.4.1. Micro-XRF y micro-XRD en técnica confocal	92
6.5. El arreglo experimental para la calibración	94
6.6. Estudios estructurales y elementales de muestras en geometría confocal	98
6.7. Comentarios finales	100
7. Conclusiones Finales	106
7.1. Comentarios y conclusiones generales	106
7.2. Perspectivas de investigación	107

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se pretende informar sobre los antecedentes más relevantes que motivaron el desarrollo de esta tesis y presentar la estructura de este trabajo.

1.1. Panorama general

El microanálisis por rayos x (XRM) es uno de los últimos avances en el análisis instrumental que permite la caracterización no-destruktiva de muestras con resolución espacial micrométrica. El XRM engloba modernas técnicas analíticas que se aplican actualmente en ámbitos diversos como ciencia de materiales, control de calidad, ingeniería ambiental, geología, ciencias de la vida y arqueología.

Entre las técnicas analíticas que se encuadran en el XRM, la microfluorescencia por rayos x (μ -XRF) y la microdifracción por rayos x (μ -XRD) son particularmente adecuadas para el análisis composicional y estructural. Ambas técnicas pueden ser implementadas en un mismo espectrómetro gracias a los recientes avances en la tecnología de detectores de rayos x.

La μ -XRF es una técnica rutinaria ampliamente utilizada en el análisis multielemental de una gran variedad de materiales. La configuración dispersiva en energía combinada con fuentes de tubos de rayos x se utiliza principalmente por su excelente relación costo-rendimiento [1]. Esta configuración toma ventaja de los modernos detectores de semiconductores y de los tubos de rayos x de alto brillo que optimizan el funcionamiento de la óptica de focalización. El formalismo matemático para realizar análisis cuantitativos por μ -XRF es idéntico al de la técnica convencional por XRF. Sin embargo, en la aplicación de la técnica por μ -XRF es crucial el conocimiento del espectro de excitación y la homogeneidad de la muestra en la zona de estudio. Ambos factores requieren de una cuidadosa atención para asegurar la precisión de la técnica y han sido tratados extensamente por diversos autores [1, 2].

La μ -XRD es una moderna técnica instrumental que permite el estudio de pequeñas áreas de muestras. La configuración dispersiva en energía con excitación mediante tubos de rayos x de alto brillo ha demostrado ser económica y eficiente dado que permite la implementación de μ -XRF y μ -XRD en un mismo dispositivo [?, ?]. En esta configuración, las técnicas μ -XRF y μ -XRD pueden ser llevadas a cabo sin recurrir a complejos sistemas mecánicos para mover el detector o la fuente de rayos x, reduciendo los costos considerablemente. Sin embargo, es preciso destacar que la resolución en momento transferido, de estructuras moleculares es menor en un difractor dispersivo en energía si se lo compara con uno convencional dispersivo en ángulo, debido a la resolución en energías de los detectores de estado sólido disponibles en la actualidad y a la precisión en la selección del ángulo de análisis [3]. Al igual que el análisis convencional

por Difracción de Rayos X (XRD), la μ -XRD permite obtener información sobre la estructura de los materiales y comparte la misma descripción teórica que la XRD. En consecuencia, ambas técnicas son influenciadas por los mismos efectos aunque dos de ellos se potencian y son determinantes en la μ -XRD: la orientación preferencial de los materiales policristalinos y los anillos de difracción irregulares producidos por haces de rayos x altamente focalizados [4]. El primer factor es consecuencia de aplicar el μ -XRD sobre muestras naturales sin preparación previa mientras que el segundo factor es observado cuando el haz incidente presenta una colimación tal que los cristales en el volumen de excitación no pueden ser considerados como aleatoriamente orientados. Ambos efectos pueden producir una disminución en la intensidad de algunos picos de difracción en el espectro de μ -XRD e inclusive anular algunos de ellos si la sensibilidad del espectrómetro es sobrepasada. La influencia de los efectos mencionados se minimiza cuando se aplica la μ -XRD en el estudio de materiales amorfos donde las relaciones intermoleculares son de corto alcance [3].

Las nuevas ópticas para rayos x permiten desarrollar e implementar novedosas técnicas analíticas entre las que se destaca el microanálisis por rayos x en geometría confocal. En general la geometría confocal es empleada a fin de analizar pequeños volúmenes de muestra. El volumen de prueba queda definido por la superposición de los focos de dos lentes, una en el canal de excitación y otra en el canal de detección. Previo a ser empleado con fuentes de rayos x, este concepto fue aplicado exitosamente en la microscopía convencional con luz visible [5]. El desplazamiento del volumen confocal dentro de la muestra permite realizar microanálisis tridimensional. Una aplicación reciente de la geometría confocal es el estudio estructural tridimensional por difracción de rayos x [6, 7]. En este caso la dispersión de rayos x es colectada por una lente que transmite la señal hacia un detector de estado sólido. De esta manera los fotones dispersados se analizan en la configuración dispersiva en energía manteniendo las mismas características que la μ -XRD pero incorporando la posibilidad de un estudio en profundidad. En este sentido se optó por el uso de lentes de capilares en el canal de excitación. Los capilares, desarrollados por Kumakhov et al. en 1990 [8], son dispositivos ópticos que permiten focalizar haces de fotones en regiones muy pequeñas, con alta intensidad y baja divergencia, además el rango práctico de energías para su utilización es de 1 a 50 keV, por lo que los hace ideales para los experimentos de μ -XRF y μ -XRD con ángulos pequeños [7]. Los capilares permiten generar un haz uniforme de algunos micrones, con baja divergencia, a pocos centímetros de la ventana del tubo de rayos x y con una intensidad de fotones lo suficientemente grande para que los tiempos de adquisición de datos sean cortos y de esta forma poder realizar mapeos bidimensionales. Este tipo de óptica generalmente se utiliza con haces de sincrotrón [8–11]. Las lentes que se usan en tubos convencionales de rayos x, son de policapilares, que pueden contener hasta 250.000 capilares huecos [12] y por lo general los tubos usados son de microfoco y de alto brillo [13]. Todos estos dispositivos son sumamente costosos y de difícil acceso, por lo que en este trabajo se presenta un método para la fabricación y caracterización de capilares útiles para tubos convencionales. En los experimentos de μ -XRF y μ -XRD es fundamental conocer la forma del haz de excitación para verificar que no se introduzcan picos espurios que puedan deteriorar los espectros adquiridos. Por esta razón es necesario obtener experimentalmente el perfil del haz de excitación y estudiar las variaciones debido a la interacción con la lente.

1.2. Antecedentes y motivación

En virtud de lo presentado, surgió la idea de desarrollar un microanalizador compacto dispersivo en energía orientado a estudiar los patrones de interferencia de la dispersión coherente y

la composición elemental en muestras biológicas. El objetivo principal fue el análisis de tejido mamario y materiales denominados tejido-equivalentes.

El estudio de los patrones de interferencia de la dispersión de rayos x en los materiales tejido-equivalentes brinda información sobre la estructura molecular de tales materiales. Si bien generalmente estos son plásticos o resinas epóxicas [14], presentan patrones de interferencia debido a las correlaciones espaciales electrónicas presentes en estos materiales [15]. Este efecto da lugar a un patrón de difracción que es característico para cada material.

Por otro lado, mediante el análisis de muestras de tejido mamario por dispersión de radiación coherente es posible, en principio, diferenciar tejido normal (glandular y adiposo) de neoplásico (carcinoma o fibroadenoma ductal). En este sentido, en 1987 utilizando un difractómetro convencional de rayos x con ánodo de Co ($K_{\alpha}=6,93$ keV), Kosanetzky et al. lograron medir los perfiles de dispersión del agua, de algunos tejidos de origen animal y de materiales tejido-equivalentes [16]. Más tarde, en 1991, Evans et al. reportaron patrones de interferencia constructiva medidos en diferentes muestras de tejidos mamaros mediante dispersión de rayos x a bajo ángulo, utilizando un haz polienergético de un tubo de Cu [17]. En 1997, Tartari et al. determinaron la sección eficaz diferencial molecular de dispersión elástica del PMMA y la grasa de cerdo, utilizando un difractómetro convencional con ánodo de Cu ($K_{\alpha}=8,04$ keV) [18]. Peplow et al., en 1998, utilizando un haz de sincrotrón monoenergético (para dos energías diferentes) mediante la dispersión coherente de fotones lograron determinar los factores de forma moleculares de dispersión de 16 compuestos, entre ellos el agua, algunos plásticos, diferentes tejidos de cerdo y vaca y tejido mamario humano [19]. En 1999, Kidane et al. estudiaron los perfiles de dispersión de rayos x de muestras de tejido mamario normal y neoplásico utilizando un tubo convencional de rayos x con ánodo de W operado a 80 kVp [20]. Poletti et al., en 2002 midieron los coeficientes de dispersión elástica de tejidos mamaros normales y neoplásicos y algunos materiales tejido-equivalentes, con un tubo de rayos x con ánodo de Co y de Mo ($K_{\alpha}=17,44$ keV) [15]. En 2006, Cunha et al. midieron los perfiles de dispersión del tejido mamario normal y neoplásico con un tubo de ánodo de Cu, mediante el análisis e intercomparación de los patrones obtenidos, lograron diferenciar los distintos tipos de tejidos con una eficiencia del 97% [21]. Oliveira et al. en 2008 utilizaron un difractómetro dispersivo en ángulo para determinar los perfiles de dispersión de diferentes muestras de tejido mamario normal y neoplásico. Mediante un análisis estadístico pudieron diferenciar los tejidos con una sensibilidad del 82% [22]. En 2010, Chaparian et al. optimizaron un sistema de difracción de rayos x dispersivo en energía mediante el estudio de algunos factores geométricos, a fin de reducir los tiempos de adquisición de los espectros para utilizarlo en aplicaciones clínicas [23]. En 2013, Geraldelli et al. combinaron los coeficientes de atenuación lineal con los perfiles de dispersión de rayos x a bajo ángulo para clasificar y caracterizar materiales tejido-equivalentes. Para ello utilizaron un haz polienergético producido por un tubo de rayos x con ánodo de W a 60 kVp [24].

Los trabajos mencionados demuestran que la información obtenida en el estudio de los rayos x dispersados, es sumamente valiosa cuando se trata de muestras biológicas y materiales tejido-equivalentes [25]. Sin embargo, en las técnicas de diagnóstico convencionales, se adoptan medidas para que los fotones dispersados sean atenuados o absorbidos y nunca lleguen al detector, ya que deterioran la calidad de la imagen [26]. Es importante notar que para las energías utilizadas en radiodiagnóstico las interacciones más probables son la dispersión elástica e inelástica de los rayos x [27].

En este trabajo se planteó desarrollar, fabricar y validar un instrumento para medir la dispersión de rayos x y el análisis elemental en muestras biológicas y materiales tejido-equivalentes. El sistema debía contar con resolución espacial micrométrica y resolución en energía tal que permita distinguir variaciones en las estructuras moleculares asociadas a la dispersión coherente de fotones.

1.3. Estructura de la tesis

La estructura adoptada para la presentación de la tesis es la siguiente:

En el Capítulo 2 se desarrollan los fundamentos teóricos en las que se basan las propiedades estudiadas de los rayos x.

En el Capítulo 3 se presenta el método de focalización de fotones elegido para aumentar la intensidad del haz en el volumen de estudio.

En Capítulo 4 se presenta un procedimiento empleando la técnica de Parámetros Fundamentales (PF) que permite caracterizar el haz y se desarrolla un método de análisis sencillo (estudiando perfiles de dispersión de muestras livianas) que brinda información sobre la forma del espectro incidente. Adicionalmente se comparan estos resultados con las simulaciones previamente realizadas.

En el Capítulo 5 se utiliza el difractómetro creado para realizar estudios de sólidos con estructuras cristalinas definidas, de materiales tejido-equivalentes y de muestras de tejidos mamarios. Para llevar a cabo estos experimentos se eligió el método de dispersión a bajo ángulo (7°) y un tubo de W operado a 60 kVp. Previamente los tejidos fueron clasificados mediante un análisis histopatológico, pudiéndose determinar muestras de tejido normal (glandular y adiposo) y neoplásico (carcinoma y fibroadenoma ductal).

En el Capítulo 6 se presentan aplicaciones de la técnica confocal (con una lente en el canal de excitación y otra en el de detección) en un haz de sincrotrón donde se observan cambios estructurales en profundidad con resolución tridimensional en muestras estratificadas.

Finalmente, en el Capítulo 7 se sintetizan los logros de esta tesis y se mencionan los trabajos y las líneas de investigación en curso.

Bibliografía

- [1] Van Grieken R., Markowicz A., Handbook of X-Ray Spectrometry. 2da edición, Marcel Dekker, Nueva York, Capítulo 11 (2002)
- [2] Padilla R., Van Espen P., Abrahantes A. y Janssens K., Semiempirical approach for standardless calibration in micro-XRF spectrometry using capillary lenses. X-Ray Spectrom. 34, 19:27 (2005)
- [3] Clark S., Thirty Years of Energy-Dispersive Powder Diffraction, Crystallography Reviews 8, 57:92 (2002)
- [4] Peiser H., Rooksby H. y Wilson A., X-ray diffraction by polycrystalline materials. 2nd edición, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York (1960)
- [5] Pawley J., Handbook of Biological Confocal Microscopy, 2da edición. Plenum Press, Nueva York (1995)
- [6] Rossi V. y Paci B. Effect of the x-ray beam collimation on the resolution of an energy dispersive diffractometer. Rev. Sci. Instr., Vol. 73, 3160:3164 (2004)
- [7] Rossi V., Paci B., Generosi A., Dabagov S., Mikhin O. y Kumakhov M., On the use of polycapillary structures to improve laboratory Energy Dispersive X-ray Diffractometry and Reflectometry, Spectrochimica Acta Part B (2007)
- [8] Kumakhov M. A., Channeling of photons and new x-ray optics, Nucl. Instr. and Meth. (1990)
- [9] Carpenter D., Lawson R., Taylor M., Poirier P., Morgan R. y Haney L., Proceedings of the 17th Microbeam Analysis Society Meeting (1988)
- [10] Nozaki H., Nakazawa Y., A conical-type X-ray guide tube for diffraction experiments with small crystals, J. Appl. Cryst. (1986)
- [11] Hoffman S., Bilderback D. y Thiel D., Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. (1994)
- [12] Vekemans B., Janssens K., Vittiglio G., Adams F., Andong L. y Yiming Y., Adv. X-ray Anal. (1998)
- [13] Larsson S. y Engstrom P., Adv. X-ray Anal. (1992)
- [14] White D., The formulation of tissue substitute materials using basic interaction data, Phys.Med. Biol. 22, 889:99 (1977)

- [15] Poletti M., Goncalves O. y Mazzaro I., Coherent and incoherent scattering of 17.44 and 6.93 keV x-ray photons scattered from biological and biological-equivalent samples: characterization of tissues, *X-Ray Spectrom.* (2002)
- [16] Kosanetzky J., Knoerr B., Harding G. y Neitzel U., X-ray diffraction measurements of some plastic materials and body tissues, *Medical Physics* 14, 526:532 (1987)
- [17] Evans S., Bradley D., Dance D., Baterman J. y Jones, C., Measurements of small-angle photon scattering for some breast tissues and tissue substitute materials. *Physics in Medicine and Biology* 36, 7:18 (1991)
- [18] Tartari A., Casnati E., Bonifazzi C. y Baraldi, C. Molecular differential cross sections for x-ray coherent scattering in fat and polymethyl methacrylate. *Physics in Medicine and Biology* 42, 2551:2560 (1997)
- [19] Peplow D. y Verghese K., Measured molecular coherent scattering form factors of animal tissues, plastics and human breast tissue. *Physics in Medicine and Biology* 43, 2431:2452 (1998)
- [20] Kidane G., Speller R., Royle G. y Hanbty A., X-ray scatter signatures for normal and neoplastic breast tissues, *Phys. Med. Biol.* 44, 1791:1802 (1999)
- [21] Cunha D., Oliveira O., Pérez C. y Poletti M., X-ray scattering profiles of some normal and malignant human breast tissue. *X-ray Spectrometry* 35, 370:374 (2006)
- [22] Oliveira O., Conceicao L., Cunha D., Poletti M. y Pelá C., Identification of neoplasias of breast tissues using a powder diffractometer, *J. Radiant.* (2008)
- [23] Chaparian A., Oghabian M., Changizi V. y Farquharson M., The optimization of an energy-dispersive X-ray diffraction system for potential clinical application, *Applied Radiation and Isotopes* 68 2237:2245 (2010)
- [24] Geraldelli W., Tomal A. y Poletti M., Characterization of tissue-equivalent materials through measurements of the linear attenuation coefficient and scattering profiles obtained with polyenergetic beams, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 60, no. 2 (2013)
- [25] Poletti M., Goncalves O. y Mazzaro I., X-ray scattering from human breast tissues and breast-equivalent materials, *Physics in Medicine and Biology* 47: 47-63 (2002)
- [26] Barnes G., Contrast and Scatter in X-ray Imaging. *RadioGraphics* 11: 307 (1991)
- [27] Cunha D., Tomal A. y Poletti M., Evaluation of scatter-to-primary ratio, grid performance and normalized average glandular dose in mammography by Monte Carlo simulation including interference and energy broadening effects. *Physics in Medicine and Biology.* 55: 4335-4346 (2010)

Capítulo 2

Consideraciones Generales

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales necesarios para el desarrollo de esta tesis. Se analiza la fuente de rayos x utilizada y los diferentes sistemas de detección. Posteriormente se hace hincapié en los mecanismos de interacción de la radiación con la materia en el rango de energías que provee la fuente. Finalmente el foco se centra en comprender los procesos de dispersión de fotones en la materia y las posibles técnicas de análisis, que serán objeto de desarrollo a lo largo de todo el trabajo.

2.1. Naturaleza de los rayos x

Se consideran “rayos x” a la radiación electromagnética con longitudes de onda entre 0,1 Å y 200 Å, es decir con energías entre 0,06 keV y 125 keV, ya que $E = hc/\lambda$ donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda de la radiación. Los rayos x presentan propiedades muy interesantes cuando interactúan con la materia permitiendo diferentes métodos de análisis. Sufren absorción parcial en los materiales dependiendo de la composición elemental y el espesor, lo que brinda información sobre el interior de los objetos. La longitud de onda es del orden del espaciado interplanar de la mayoría de los cristales inorgánicos y de las distancias interatómicas o intermoleculares de los polímeros sintéticos y los tejidos biológicos. Esta característica permite la interferencia de los rayos x al interactuar con las distintas estructuras moleculares o atómicas, dando lugar a lo que se conoce como Difracción de Rayos X.

Además poseen energías en el mismo rango que las de las capas electrónicas internas en un átomo. Es por ello que tienen la capacidad de ionizarlo y una considerable proporción de las transiciones electrónicas hacia estas vacancias lleva aparejada la emisión de rayos x. La excitación del átomo con rayos x con la posterior desexcitación a través de la emisión secundaria de fotones se conoce como Fluorescencia de Rayos X y depende de la configuración electrónica del átomo irradiado. A esta técnica se la utiliza para la caracterización de elementos presentes en una muestra.

Bajo ciertas condiciones los fotones tienen la capacidad de reflejarse en la superficie de algunos materiales, fenómeno conocido como Reflexión Total Externa y permite la fabricación de instrumentos capaces de transportar o enfocar los rayos x [1].

Además de las propiedades mencionadas existen otras sumamente interesantes que serán descritas y estudiadas a lo largo de esta tesis.

2.2. Emisión de un tubo de rayos x

En un tubo de rayos x, los electrones liberados por efecto termoiónico por un filamento en el que se hace circular una corriente pequeña (llamado cátodo), son acelerados por un campo eléctrico asociado a una diferencia de potencial (de decenas de kilovoltios) entre el filamento y el blanco o ánodo. Estos electrones impactan en el ánodo (generalmente de tungsteno, molibdeno o cobre) y pierden o transfieren su energía a los átomos que lo componen. El esquema de un tubo de rayos x se muestra en la Figura 2.1.

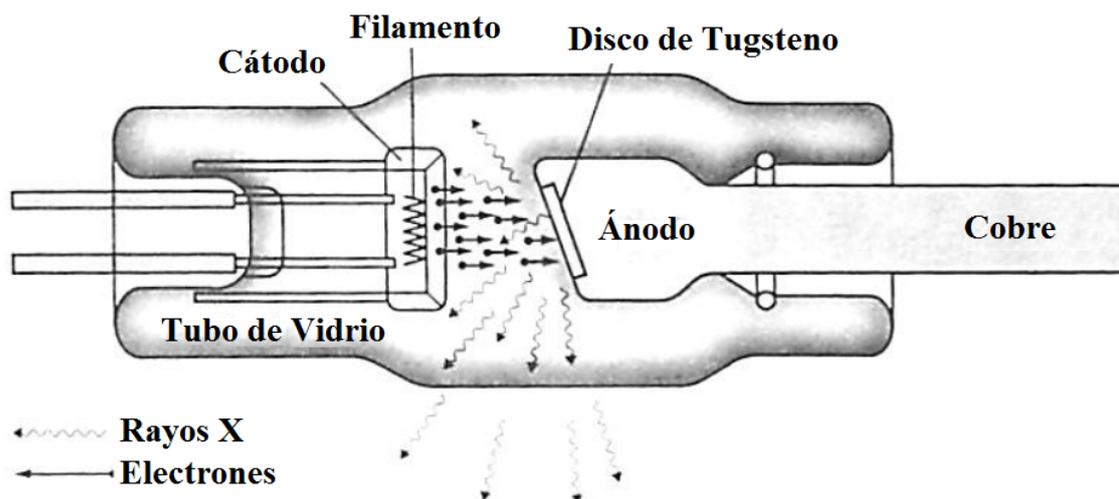


Figura 2.1: Producción de rayos x en un tubo con ánodo de tungsteno

Como resultado, se produce emisión de rayos x, originados en el volumen de impacto de los electrones, cuyo espectro está compuesto por dos componentes: uno continuo (producto de la desaceleración de los electrones) y otro característico (emisión de fotones con energías definidas producto de las transiciones electrónicas entre los niveles atómicos del blanco) [2]. Por lo tanto el espectro de rayos x generado es resultado de procesos de radiación y colisión de los electrones.

2.2.1. El espectro continuo

La pérdida gradual de energía cinética por interacción con los núcleos del ánodo, produce emisión de rayos x en un espectro continuo de energías, conocida como radiación de frenado o “Bremsstrahlung”. El valor máximo de energía de este espectro (E_{max}) corresponde al caso extremo en que un electrón con energía cinética $E_c = e\Delta V$ (donde ΔV es la diferencia de potencial aplicada) pierde toda su energía en una única interacción. El resto del espectro continuo ($E < E_{max}$) corresponde a las interacciones con pérdida parcial de su energía cinética.

2.2.2. El espectro de emisión característico

Los rayos x característicos se emiten como consecuencia de transiciones electrónicas entre los niveles atómicos internos de los átomos del ánodo. Para que tales transiciones sean posibles, primero debe ser creada una vacancia y luego, un electrón procedente de un nivel más externo

debe decaer, llenando esa vacancia de manera radiativa. En un tubo de rayos x las vacancias en los átomos del ánodo se crean debido a las ionizaciones producidas por los electrones incidentes. Para poder arrancar un electrón de alguna capa electrónica es necesario que la energía de la partícula incidente sea mayor que la energía de ligadura de dicha capa. La nomenclatura espectroscópica de las capas atómicas de más interna a más externa es: K , L , M , N , O , P , etc. Si se produce una vacancia en una de las capas atómicas internas del átomo y el decaimiento electrónico subsiguiente está acompañado por la emisión de un fotón característico, la energía de este fotón es igual a la diferencia de energía del átomo entre el estado inicial y el final. Por este motivo, la energía de tales fotones es característica del decaimiento particular y del elemento en el cual se produjo dicho decaimiento. Las líneas características correspondientes a la emisión de un fotón luego de una transición electrónica entre dos niveles atómicos (conocidas como líneas de diagrama) suelen dividirse en grupos y son rotuladas por las letras K , L , M , N , etc. que se refiere a la capa hacia la cual un electrón sufrió la transición seguidas por las letras griegas α , β , γ , etc. que definen la capa desde donde se originó tal transición. De esta forma un fotón de rayos x K_α es resultado de una transición de un electrón de la capa L hacia la K , mientras que un fotón K_β es producto de uno de la capa M hacia la capa K . En la Figura 2.2 se muestran esquemáticamente las transiciones de diagrama principales que involucran transiciones hacia el grupo K y L .

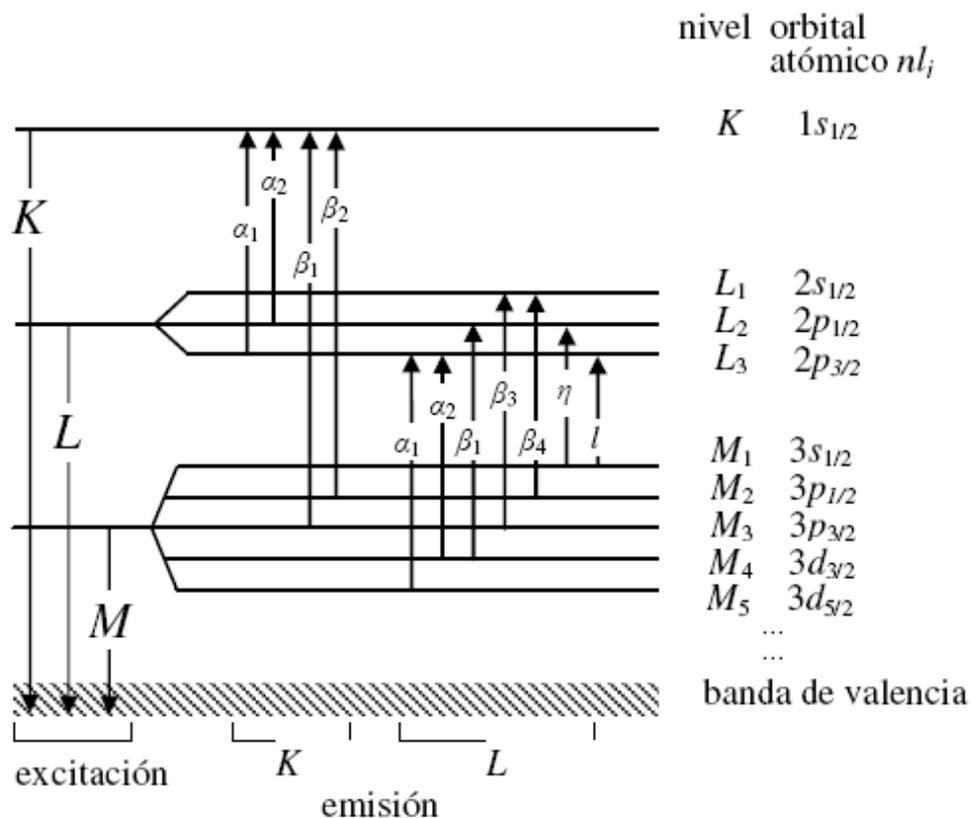


Figura 2.2: Diagrama esquemático de las líneas de emisión más comunes.

El espectro de emisión de un tubo de rayos x con ánodo de tungsteno es presentado en la Figura 2.3, donde se observan las regiones del espectro continuo y característico.

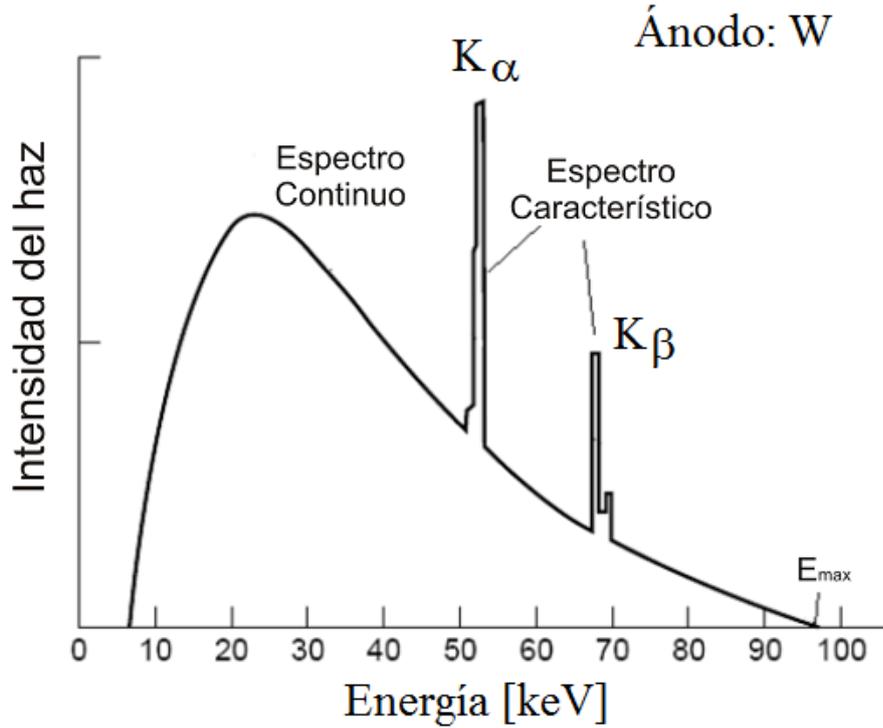


Figura 2.3: Espectro de emisión de un tubo de rayos x con ánodo de tungsteno.

2.3. Interacción de los fotones con la materia

Se dice que los rayos x interactúan con la materia si los fotones son absorbidos o dispersados del haz primario cuando atraviesan un medio material. Para las energías típicamente utilizadas con tubos de rayos x o sincrotrón (hasta 100 keV), los eventos posibles son la dispersión coherente (Rayleigh), la dispersión incoherente (Compton) y el efecto fotoeléctrico.

Se supone que un haz de fotones altamente colimado con intensidad I_0 y energía E interactúa con un material de espesor D , tal como muestra la Figura 2.4. La intensidad emergente I_D siempre es menor que I_0 debido a los procesos de absorción y dispersión. La pérdida de intensidad que sufre el haz en una lámina de espesor diferencial dx , entre $x + dx$ y x está dada por la expresión:

$$I_{x+dx} - I_x = -\mu_l(E)dx \quad (2.1)$$

donde $\mu_l(E)$ es el coeficiente de atenuación lineal del material a la energía E , e I_{x+dx} y I_x son las intensidades en $x + dx$ y x respectivamente. Por lo tanto la atenuación total en un medio de espesor D es:

$$I_D = I_0 \exp(-\mu_l(E)D) \quad (2.2)$$

Si la muestra es un compuesto de n elementos, el coeficiente de atenuación lineal total se calcula como:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \left(w_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \right) \rho \quad (2.3)$$

donde w_i es la fracción en peso, μ_i el coeficiente de atenuación lineal, ρ_i la densidad del i -ésimo elemento y ρ la densidad de la muestra. El coeficiente de atenuación lineal representa la fracción de intensidad atenuada por unidad de longitud de material atravesado y es una cantidad proporcional a las secciones eficaces de los diversos procesos de interacción [3], es

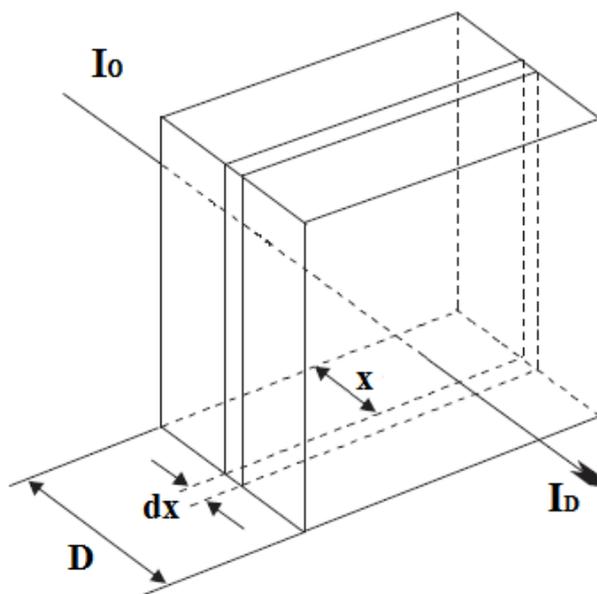


Figura 2.4: Esquema de la atenuación de rayos x al interactuar con un material

decir:

$$\mu_l(E) = (\tau + \sigma_R + \sigma_C)\rho \frac{N_A}{A} \quad (2.4)$$

donde τ es la sección eficaz total de absorción fotoeléctrica y σ_C y σ_R las de dispersión Compton (inelástica) y Rayleigh (elástica) respectivamente, ρ la densidad del medio, N_A el número de Avogadro y A el peso atómico del material. La sección eficaz puede interpretarse como el área efectiva de interacción (para cada proceso) de los fotones con un elemento del blanco.

En este punto es útil definir la sección eficaz diferencial por unidad de ángulo sólido de interacción (Rayleigh o Compton) $d\sigma/d\Omega(\theta, E)$, que está relacionada con la cantidad de fotones que son dispersados por el blanco en una dirección particular definida por θ y en el ángulo sólido $d\Omega$; tal como esquematiza la Figura 2.5. Estas secciones eficaces diferenciales dependen del medio material, del ángulo de dispersión y de la energía de los fotones.

2.3.1. Absorción fotoeléctrica

En la absorción fotoeléctrica un fotón interactúa con un electrón de un átomo, transfiriéndole toda su energía. En este proceso el fotón incidente es absorbido completamente y el electrón es eyectado del átomo con una energía cinética E_c tal que:

$$E_c = h\nu - \varphi \quad (2.5)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y φ la energía de ligadura del electrón (necesaria para arrancarlo del átomo). Al electrón eyectado se lo conoce como fotoelectrón. Luego del proceso de emisión fotoeléctrica el átomo queda en un estado excitado con una vacancia interna. Este átomo puede desexcitarse y retornar a su configuración original a través de varios procesos, en los que predominan la emisión fluorescente y la emisión Auger.

La probabilidad de absorción fotoeléctrica está relacionada con la sección eficaz de interacción

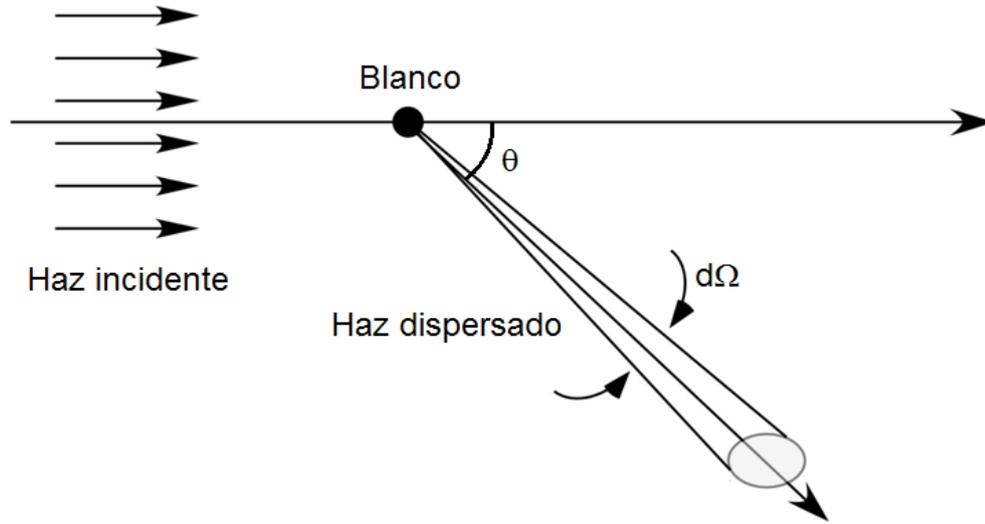


Figura 2.5: Esquema de dispersión en un ángulo sólido $d\Omega$.

fotoeléctrica (τ) que para energías menores a 100 keV se puede describir aproximadamente como [2]:

$$\tau \propto \frac{Z^4}{(h\nu)^3} \quad (2.6)$$

donde Z es el número atómico de material.

De la ecuación es posible observar que la probabilidad de absorción fotoeléctrica es mayor para materiales de elevado número atómico Z y para fotones de baja energía.

2.3.2. Dispersión elástica

A la dispersión elástica o coherente de un fotón con un átomo libre se la denomina comúnmente *Dispersión Rayleigh* y corresponde al caso en que un fotón luego de interactuar con el blanco, cambia de dirección conservando su energía inicial. Por lo tanto, si se considera la dispersión elástica de un fotón de longitud de onda λ por un átomo, de manera tal que el fotón incidente esté definido por el vector de onda \vec{k} y el dispersado por \vec{k}' , el vector de dispersión \vec{q} se define como $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Con $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, tal como se representa en la Figura 2.6 a). La interferencia será constructiva o destructiva dependiendo de la diferencia de fase de los fotones dispersados. La diferencia de fase total está dada por:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = \vec{k}' \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r} \quad (2.7)$$

donde \vec{r} es el vector entre los puntos de dispersión (Figura 2.6 b)). Luego, utilizando la ley de los cosenos se tiene:

$$|\vec{k}'| = k' = \sqrt{k^2 + q^2 - 2kq \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.8)$$

donde θ es el ángulo de dispersión. Ya que la dispersión es elástica $k' = k$ y considerando que $\cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, se obtiene:

$$q^2 = k^2 - k^2 + 2kq \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

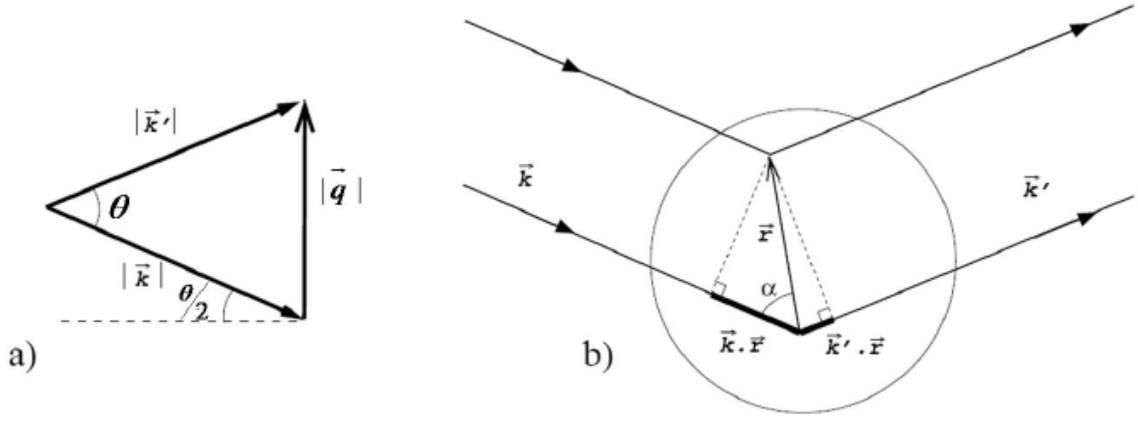


Figura 2.6: Geometría de dispersión: En **a)** se muestra el vector de dispersión \vec{q} y en **b)** la diferencia de camino óptico.

o

$$q = 2k \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.10)$$

y ya que $k = 2\pi/\lambda$,

$$q = \frac{4\pi \text{sen}(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.11)$$

Por lo tanto, la condición para que exista interferencia constructiva es:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = 2\pi n \quad (2.12)$$

es decir:

$$\frac{2\text{sen}(\theta/2)}{\lambda} r = n \quad (2.13)$$

con n un número entero.

Un parámetro que será utilizado en el resto de la tesis es el *momento transferido* χ , directamente proporcional a q (generalmente medido en $1/\text{Å}$):

$$\chi = \frac{q}{4\pi} = \frac{\text{sen}(\theta/2)}{\lambda} \quad (2.14)$$

o en función de la energía del fotón:

$$\chi = \frac{E}{1,2398 \text{keV Å}} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.15)$$

con la energía expresada en keV.

Cuando un fotón interactúa *elásticamente con un átomo libre*, las ondas dispersadas por cada electrón pueden presentar interferencia debido a las diferencias de camino óptico recorrido en el átomo; por lo que los perfiles de dispersión generan patrones característicos de cada elemento modelados por el factor de forma F .

La sección eficaz diferencial de interacción Rayleigh puede ser expresada como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ray}} = [F(\chi, Z)]^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} \quad (2.16)$$

donde Z es el número atómico, $F(\chi, Z)$ es llamado el Factor de Forma Atómico y $(d\sigma/d\Omega)_{Th}$ la sección eficaz diferencial de interacción Thomson, que considera la *dispersión elástica producida por un electrón libre* [4]. Este término se expresa (para radiación no polarizada) como:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} = \frac{r_0^2}{2}(1 + \cos^2\theta) \quad (2.17)$$

con $r_0 = 2,82 \times 10^{-15}$ m el radio clásico del electrón.

La función $F(\chi, Z)$ es la transformada de Fourier de la distribución de cargas en el átomo [5]. El factor de forma total de un átomo puede ser descompuesto en la suma de los factores de forma individuales de cada capa electrónica [6]. Los valores de $F(\chi, Z)$ para cualquier elemento se pueden obtener mediante una combinación simple de funciones analíticas propuesta por Szalóki [7].

En la Figura 2.7 se presenta el factor de forma para un átomo de Oxígeno. Se puede observar que para momentos transferidos altos $\chi \rightarrow \infty$, $F(\chi, Z) \rightarrow 0$ es decir que hay interferencia destructiva, mientras que si $\chi \rightarrow 0$, $F(\chi, Z) \rightarrow Z$ la interferencia es constructiva. En el caso de

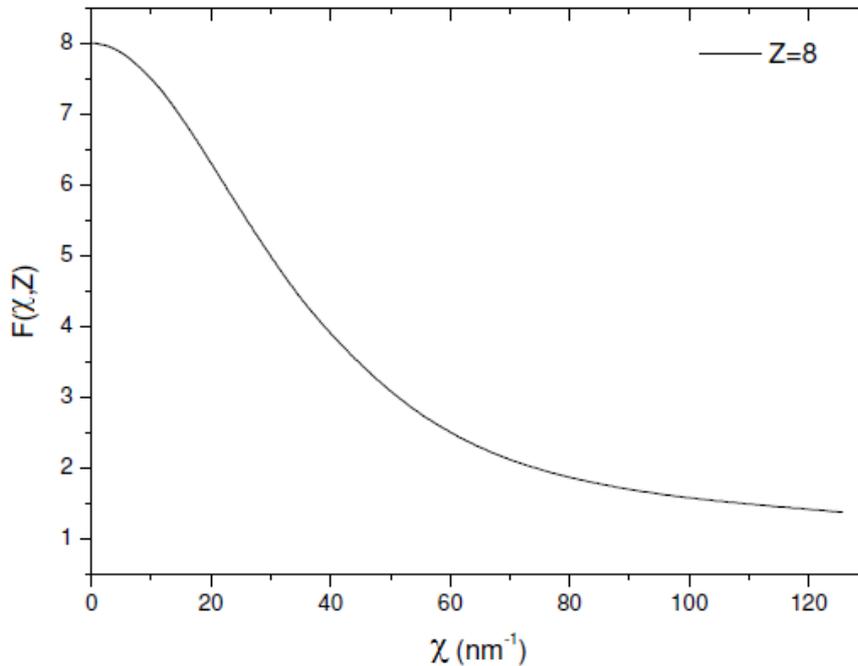


Figura 2.7: Factor de Forma $F(\chi, Z)$ para un átomo de Oxígeno calculado mediante las funciones de Szalóki [7]

que el fotón interactúe *elásticamente con una molécula libre* la sección eficaz diferencial está dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{elas}^{mol} = F_{mol}^2(\chi) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \quad (2.18)$$

donde $F_{mol}(\chi)$ es el factor de forma molecular. Una manera simple de calcular este factor puede ser considerando que la dispersión total de una molécula libre está compuesta por las contribuciones independientes de cada átomo que la componen. Por lo tanto, el factor de forma molecular será determinado por la suma de los factores de forma de cada átomo independientemente. A esta aproximación se la conoce como Modelo Atómico Independiente (MAI) [8].

En caso de un compuesto o una mezcla de elementos (como los tejidos biológicos), el factor de forma molecular se puede determinar de la siguiente manera:

$$\frac{F_{mol}^2(\chi)}{M} = \sum \left(\frac{w_i}{A_i} \right) F_i^2(\chi) \quad (2.19)$$

donde w_i es la fracción de masa, A_i el peso atómico y F_i el factor de forma atómico del elemento i y M el peso molecular del compuesto.

Cuando la dispersión elástica es producida por un **conjunto de moléculas** la sección eficaz diferencial por molécula se puede aproximar como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Y(\chi) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{elas}^{mol} = F_{eq}^2(\chi) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Th} \quad (2.20)$$

donde $(d\sigma/d\Omega)_{elas}^{mol}$ es la sección eficaz diferencial por molécula, $Y(\chi)$ es una función de interferencia que tiene en cuenta el grado de orden de la estructura atómica o molecular y $F_{eq}(\chi)$ es el factor de forma equivalente que modula la sección eficaz diferencial Thomson. El término $Y(\chi)$ es un factor geométrico que tiene en cuenta la diferencia entre las densidades atómicas medias y las densidades de los centros dispersores. Para el caso de los tejidos mamarios humanos y algunos materiales tejido equivalentes, se puede determinar utilizando el trabajo de Poletti *et al.* [9].

En este punto es relevante introducir el coeficiente diferencial lineal de dispersión elástica μ_s dado por:

$$\mu_s = n_V \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (2.21)$$

donde n_V es el número de moléculas (o de centros dispersores) por unidad de volumen ($n_V = \rho \cdot N_A / M$, con ρ la densidad de la muestra, M el peso molecular y N_A el número de Avogadro). Esta magnitud define la probabilidad por unidad de camino lineal de que un fotón sea dispersado en un determinado ángulo sólido.

La Figura 2.8 muestra el coeficiente lineal de dispersión elástico μ_s para el agua líquida, tabulado por Morin [10] a partir de las mediciones de Narten y Levi [11] y el mismo calculado para la molécula de agua mediante el MAI. Se pueden observar las oscilaciones en el coeficiente μ_s (obtenido experimentalmente) producto de interferencias de las ondas dispersadas, que no tiene en cuenta el MAI. Incluso para bajo momento transferido, la interferencia es destructiva y para momentos altos, las dos curvas (experimental y el MAI) convergen [12].

2.3.3. Dispersión inelástica

La dispersión inelástica o Compton, se manifiesta cuando un fotón interactúa con un electrón libre. Estrictamente la interacción sucede con un electrón de las capas más externas del átomo, débilmente ligado, por lo que en las aproximaciones se lo considera libre. En este proceso el fotón entrega parte de su energía y sale dispersado con una energía menor que tiene una fuerte dependencia angular. En la Figura 2.9 se representa el efecto Compton con el fotón dispersado un ángulo θ y energía $h\nu$ y el electrón un ángulo ϕ , momento p y energía cinética E_c . El plano de dispersión está definido por los caminos de los fotones incidente y dispersado. Por lo tanto, por la conservación del momento:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu}{c} \cos\theta + p \cos\phi \quad (2.22)$$

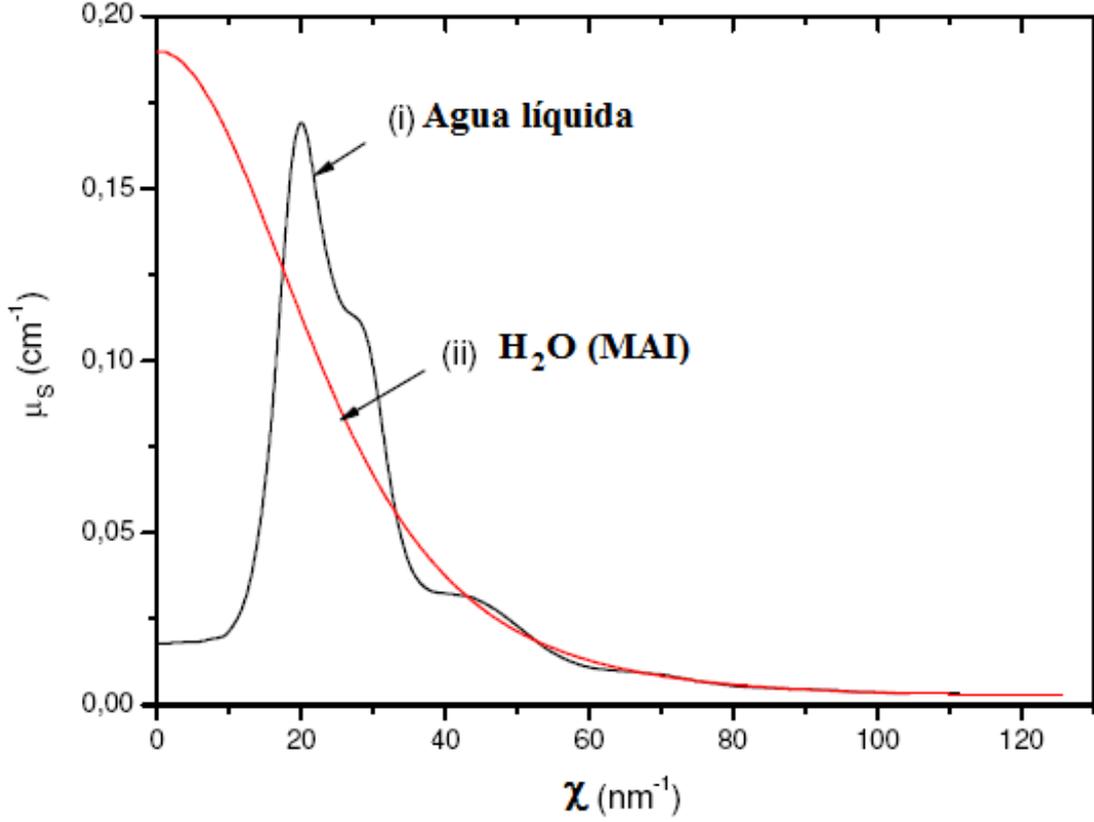


Figura 2.8: Sección eficaz diferencial (i) para el agua líquida [10] y (ii) para una molécula de agua (MAI)

$$0 = \frac{h\nu}{c} \text{sen}\theta - p \text{sen}\phi \quad (2.23)$$

Por otro lado, la conservación de la energía exige que:

$$h\nu_0 = h\nu + T \quad (2.24)$$

Si se considera la expresión relativista:

$$pc = \sqrt{T(T + 2m_0c^2)} \quad (2.25)$$

donde m_0 es la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz, entonces la energía del fotón dispersado viene dada por:

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \quad (2.26)$$

con:

$$\gamma = \frac{h\nu_0}{m_0c^2} \quad (2.27)$$

La probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_0$ sea dispersado inelásticamente en un ángulo θ está relacionada con la sección eficaz de interacción Compton $(d\sigma/d\Omega)_{in}$. Este factor está compuesto por la sección eficaz de Klein-Nishina $(d\sigma/d\Omega)_{KN}$ [13] que representa la probabilidad de

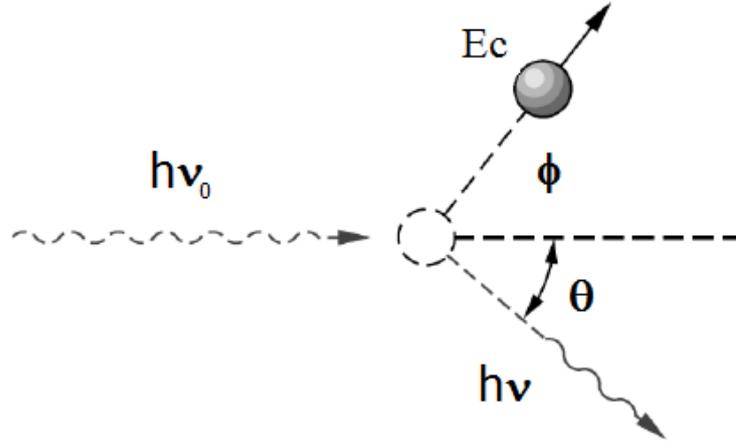


Figura 2.9: Esquema de la interacción Compton

que el fotón sea dispersado por un electrón libre en reposo en una dirección definida por θ y la función de dispersión incoherente $S(\chi, Z)$ que representa la probabilidad de que el electrón atómico, habiendo recibido un momento p , sea arrancado del átomo. Esta función tiene en cuenta que los electrones están ligados a los átomos, siendo necesaria cierta energía para liberarlos, reduciendo así la probabilidad de ocurrencia de las interacciones Compton para bajo momento transferido [14].

Por lo tanto, la sección eficaz diferencial inelástica está dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{in} = S(\chi, Z) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} \quad (2.28)$$

donde la sección eficaz diferencial de Klein-Nishina en función del ángulo θ para radiación no polarizada se calcula como:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{KN}}{d\Omega} = & \frac{r_0^2}{2} \frac{1 + \cos^2\theta}{[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]^2} \times \\ & \times \left(1 + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{(1 + \cos^2\theta)[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]} \right) \left[\frac{cm^2}{elec \cdot sr} \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

Para cada elemento, las funciones de dispersión incoherente $S(\chi, Z)$ fueron tabuladas por Hubbell [6] y se pueden calcular de forma simple como una combinación de funciones analíticas propuestas por Szalóki [7].

Ya que las ondas incidentes y dispersadas no tienen la misma energía, no hay una relación de fase definida entre ellas. Y hasta el momento no hay evidencias de los efectos colectivos de las dispersiones inelásticas [3]. Se puede suponer entonces que los fotones dispersados por efecto Compton por varios átomos o conjunto de moléculas no presentan interferencia, ocurriendo la dispersión por cada átomo de manera independiente (Modelo Atómico Independiente) [15]. Se considera por lo tanto que la dispersión por un conjunto de moléculas está compuesto por las contribuciones independientes de cada átomo del sistema.

2.4. Técnicas de análisis de los perfiles de dispersión

Existen diferentes métodos experimentales para medir los perfiles de dispersión y estudiar las regiones donde se observa interferencia constructiva (llamados picos de difracción) de los rayos

x en las muestras. Estos métodos se pueden clasificar en dos grupos: sistemas Dispersivos en Ángulo (ADXRD) y Sistemas Dispersivos en Energía (EDXRD).

2.4.1. Método de análisis dispersivo en ángulo

Si bien se pueden emplear diversos arreglos experimentales para medir la difracción de rayos x mediante la dispersión angular, la configuración más sencilla (y por ende el principio de la técnica) consiste en un tubo de rayos x, un par de colimadores que definen la dirección del haz incidente y del dispersado, un cristal monocromador y un goniómetro sobre el que están montados la muestra y el detector (que generalmente es un contador proporcional). El sistema está esquematizado en la Figura 2.10.

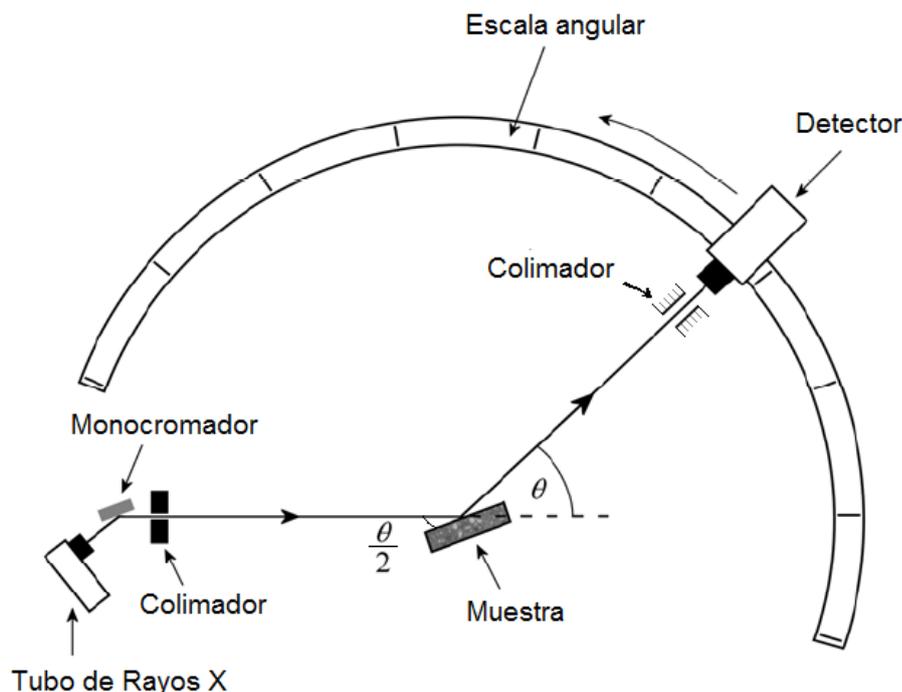


Figura 2.10: Esquema de un WDXRD. El haz emitido es monocromatizado, colimado e impacta sobre la muestra. El detector y la muestra rotan, por lo que la intensidad del haz dispersado es función del ángulo de análisis.

En un ADXRD el haz policromático producido por el tubo de rayos x es monocromatizado por un cristal, que se posiciona en un ángulo θ_c que permite seleccionar los fotones con longitudes de onda tal que satisfagan la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta_c) \quad (2.30)$$

donde n es un número entero y d el espaciado interplanar del cristal.

La medición de los perfiles se lleva a cabo barriendo el detector en torno a la muestra sobre un rango de ángulos convenientes. Por lo general el detector rota en pasos discretos y cuenta los fotones durante un intervalo de tiempo Δt y los almacena en función del ángulo θ . La ventaja principal de esta técnica es que los pasos entre ángulos pueden ser menores a $0,01^\circ$ y con los cristales modernos se logra monocromatizar el haz con una resolución en energía ($\Delta E/E$) de hasta 2×10^{-6} [17, 18] por lo que la resolución total del sistema ADXRD es hasta dos órdenes de magnitud superior que la de EDXRD.

2.4.2. Método de análisis dispersivo en energía

En los sistemas EDXRD el haz que incide sobre la muestra es policromático y lo que se mantiene fijo es el ángulo de incidencia $\theta/2$ y el ángulo entre el detector y el haz proveniente de la muestra θ . El detector que se utiliza debe ser dispersivo en energía (EDS), generalmente se opta por los SDD (Silicon Drift Detector), los HPGe (High Purity Germanium) o los de CZT (Cadmium Zinc Telluride), debido a su relativamente buena resolución en energía y alta tasa de conteo. En la Figura 2.11 se esquematiza el arreglo experimental.

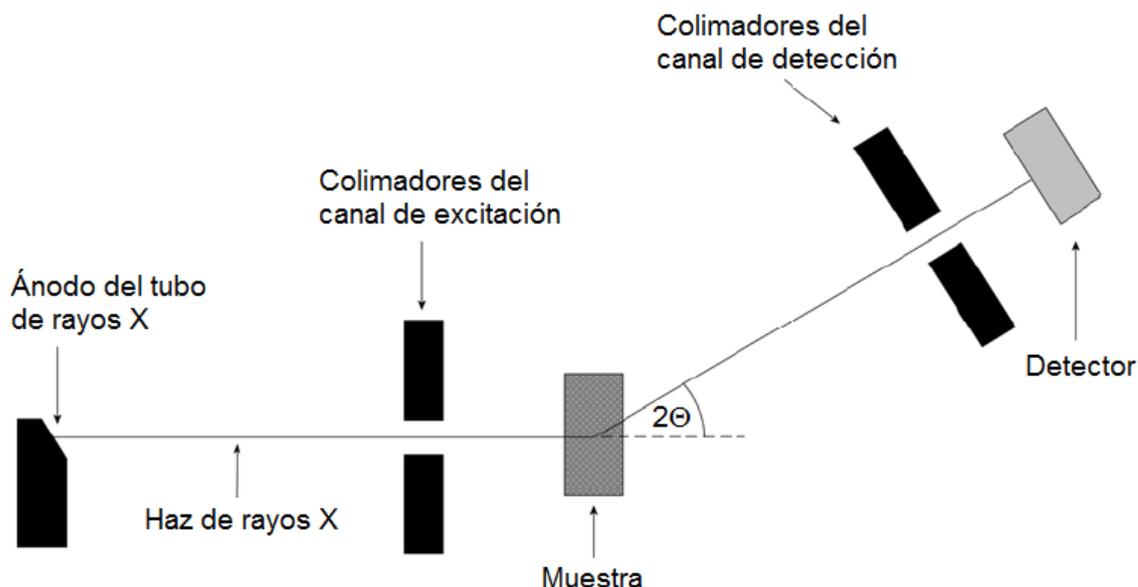


Figura 2.11: Arreglo experimental básico de un analizador EDXRD.

En esta técnica de medición, el espectro dispersado por la muestra se recoge en simultáneo para todas las energías. Es por ello que el análisis por EDXRD, generalmente es más rápido que un estudio por WDXRD.

Resolución de la técnica EDXRD

Al igual que la técnica ADXRD, el objetivo principal del EDXRD es observar los picos de difracción producto de la interferencia constructiva de la dispersión coherente. En el caso de los cristales los picos se generan por la dispersión de los fotones en los diferentes planos atómicos de acuerdo a la condición de Bragg presentada en 2.30.

$$d = \frac{0,6199}{E \sin(\theta/2)} = \frac{1}{2\chi} \quad (2.31)$$

con d en nanómetros y E en keV. La segunda igualdad se obtiene de la definición de *momento transferido* dada en 2.14. Por lo tanto la energía de cualquier pico de difracción depende entonces del ángulo de dispersión elegido. Generalmente este ángulo se escoge de tal manera que los picos se presenten en la región del espectro donde el flujo de fotones tiene mayor intensidad.

La resolución es una medida de la capacidad que tiene el dispositivo para separar dos picos muy próximos sin que se refuercen mutuamente, es decir que brinda una medida de la capacidad del sistema para resolver la estructura de los espectros. Se utiliza el ancho a la mitad de la altura

(FWHM) del pico en un espectro en energías como medida de la resolución. El FWHM depende de la resolución angular del sistema ($\Delta\theta$) y de la resolución en energía del detector (ΔE_D). Se puede determinar entonces la resolución del dispositivo para el espaciado interplanar d en un cristal como $\Delta d/d$ o de forma más general para cualquier momento transferido χ ($\Delta\chi/\chi$) mediante la propagación estadística de errores en 2.14:

$$\left(\frac{\Delta\chi}{\chi}\right)^2 = (\Delta\theta \cot\theta)^2 + \left(\frac{\Delta E_D}{E_D}\right)^2 \quad (2.32)$$

Si bien el $\Delta E_D/E_D$ en un detector de estado sólido dispersivo en energía suele ser del 2 al 3%, la técnica EDXRD se caracteriza por tener baja resolución espectral como consecuencia de la apertura de los colimadores, ya que debe ser lo suficientemente grande como para dejar pasar una cantidad de fotones tal que los tiempos de medición no sean tan largos. Este proceder ensancha los picos de difracción debido a que la condición de Bragg se cumple para un rango de ángulos en torno a θ . Por lo tanto, la contribución de la resolución del detector al ensanchamiento de los picos pasa a tener una influencia menor y el FWHM de los picos de difracción suele rondar entre el 3% y el 10% [19].

2.5. Sistemas de detección de rayos x utilizados en la EDXRD

Un detector ideal que mide una fuente monocromática debería presentar un espectro conteniendo un único pico en la energía de emisión de la fuente. Sin embargo, en un detector real los fenómenos físicos responsables de la detección de los fotones tienden a distorsionar el espectro, presentando múltiples picos. Ambos casos, ideal y real, se esquematizan en la Figura 2.12. Los efectos que se manifiestan en un detector, son:

- Reducción del número de fotones detectados (Eficiencia del Detector).
- Ensanchamiento de los picos observados definidos por el FWHM (Resolución del Detector).
- Aparición de picos suma y picos de escape.
- Colecta incompleta de cargas.
- Espectro continuo producto de las interacciones Compton

La *eficiencia* de un detector está relacionada con la capacidad que tiene para contar los fotones que llegan al cristal detector. La *resolución* es el ancho en energía que el sistema de detección le asocia a cada haz monoenergético y es causado por múltiples efectos. Los *picos suma* se presentan si un segundo pulso (correspondiente a un segundo fotón) arriba al sistema de procesamiento durante el tiempo de adquisición del primero, por lo que el conversor analógico digital verá un solo pulso de altura mayor. De este modo, se asignará a ese proceso una energía igual a la suma de la energía de los dos fotones que ingresaron casi conjuntamente, causando la aparición de un pico “suma”. El caso de los *picos de escape* sucede cuando la absorción de un fotón incidente en el cristal del detector es seguida por la emisión de un fotón característico del material detector. En el caso de un detector de EDS con cristal de silicio, si un fotón Si-K α (de energía $E_{Si-K\alpha}$) se escapa del detector, el pulso adquirido para un fotón característico de

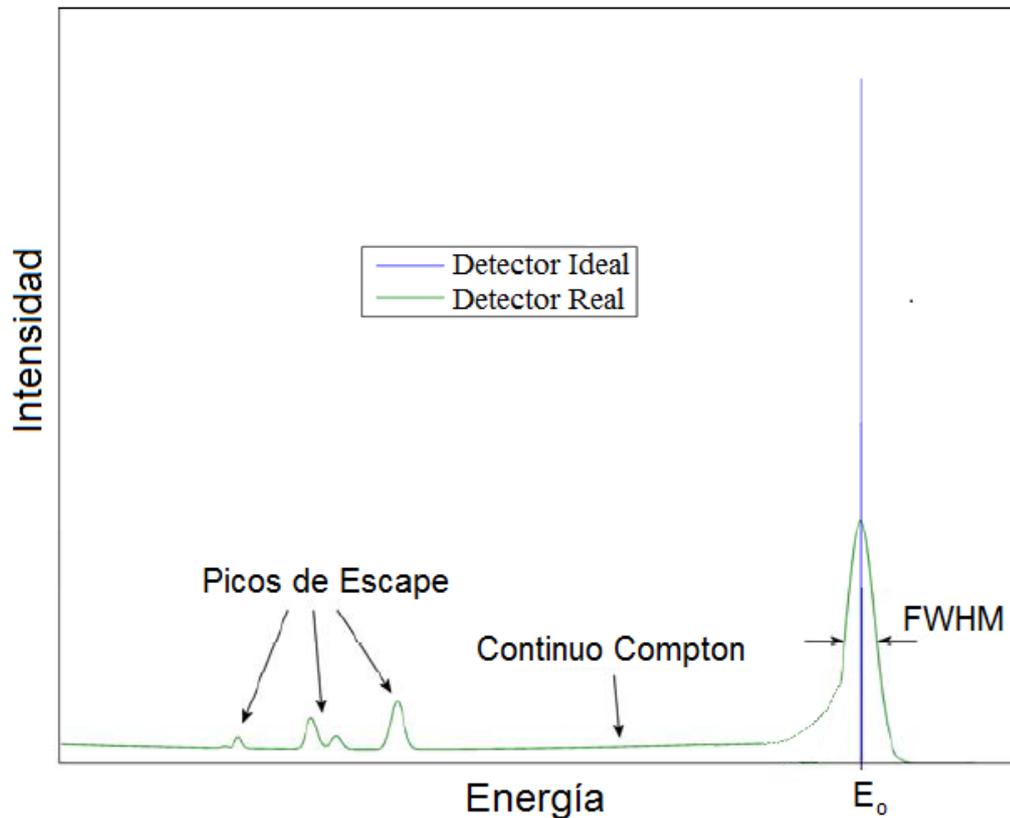


Figura 2.12: Respuesta de un detector ideal y uno real para un haz monocromático. Las intensidades no están a escala, son meramente ilustrativas.

energía E será equivalente al pulso producido por un fotón de energía $E - E_{Si-K\alpha}$. El resultado es la aparición de un pico, conocido como pico de escape, que se encuentra hacia bajas energías del pico primario, separado en una energía igual a $E_{Si-K\alpha}$. Lo mismo puede ocurrir si se escapa un fotón Si-K β , aunque la probabilidad es mucho menor y en general no se tiene en cuenta [20]. En la interacción de un fotón con el cristal detector, cuando los portadores de carga se originan en la capa “parcialmente activa”, tanto los huecos como los electrones deben moverse hacia el ánodo y atravesar esta capa con alta probabilidad de quedar atrapados. En este caso, el pulso colectado será menor que el esperado. Hecho que causa la asignación de un valor de energía para el fotón incidente menor que su valor real, contribuyendo a la *cola* hacia bajas energías observada para ese pico característico.

Todos estos fenómenos degradan de alguna manera el espectro detectado. Por lo que se analizarán los más relevantes para detectores dispersivos en energía, como los de Silicio de estado Sólido utilizados en este trabajo.

2.5.1. Detectores dispersivos en energía

En los sistemas EDS se convierte la energía de cada fotón en una señal de voltaje de amplitud proporcional a la energía de dicho fotón. La detección de rayos x se realiza en tres etapas: primero, los rayos incidentes producen un pulso de carga debido a la excitación de electrones de valencia hacia la capa de conducción en un cristal semiconductor, luego esta señal de carga se transforma en una señal de voltaje a través de un preamplificador y finalmente la señal de voltaje

es amplificada y procesada mediante un procesador de pulsos. Los detectores denominados SDD [21] consisten en un cilindro de silicio tipo n, con propiedades diferentes en sus caras frontales: la superficie donde los fotones ingresan al detector es una juntura tipo p-n homogénea y el lado opuesto consiste de una estructura de anillos circulares concéntricos dopados para formar un semiconductor tipo p, como se muestra en la Figura 2.13.

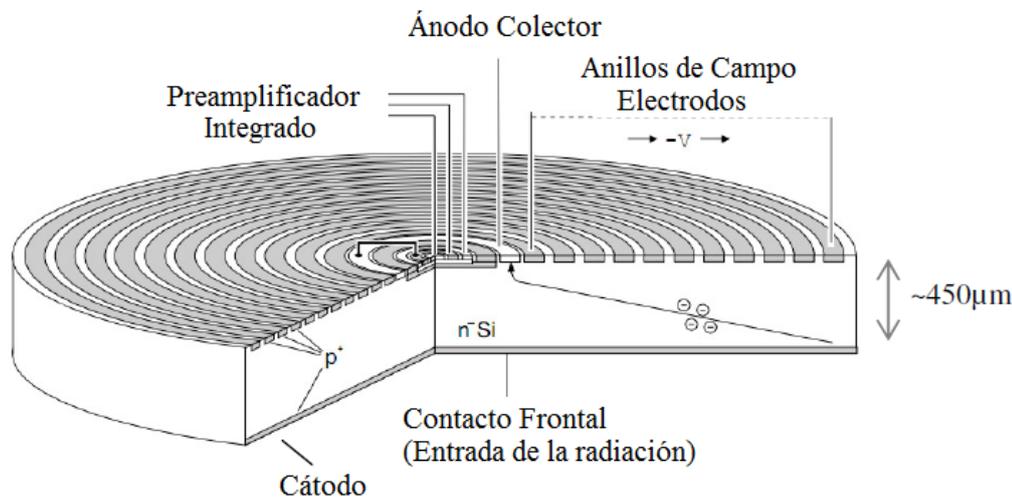


Figura 2.13: Diagrama esquemático de un detector SDD.

Si se aplica un voltaje negativo en la cara homogénea (donde entra la radiación) y un voltaje negativo en los anillos, creciente del centro hacia afuera del cilindro, se crea un potencial dentro del detector de manera tal que los electrones generados por la absorción de la radiación son conducidos hacia el pequeño ánodo colector localizado en el centro del dispositivo. La ventaja principal de este detector es la pequeña capacitancia del ánodo, prácticamente independiente del área activa del detector. Esto permite un conteo más rápido de los fotones incidentes, alrededor de 100.000 cuentas por segundo y, dependiendo del tamaño del cristal detector, se puede lograr una resolución del orden de 125 eV para una energía incidente de 6 keV. Además, este tipo de detectores son enfriados por efecto Peltier, por lo que no se necesita utilizar nitrógeno.

2.5.2. Eficiencia

La eficiencia de detección de un espectrómetro es una medida de la probabilidad de detectar un fotón emitido por la fuente. Se define como el cociente entre el número de rayos x registrados en el detector y los que emite la fuente, para cada energía. Puede dividirse en dos factores: la *eficiencia intrínseca* y la *eficiencia geométrica*. El factor geométrico está dado por la fracción de radiación que llega al detector, mientras que la eficiencia intrínseca es la fracción de rayos x que llegan al detector que son realmente registrados.

La eficiencia depende de la energía del fotón y de las características del detector. Un detector SDD con ventana de Be (generalmente de espesores mayores a $10 \mu\text{m}$), atenúa prácticamente la totalidad de los fotones con energías menores a 1 keV y con un cristal detector de un espesor en torno a los $450 \mu\text{m}$ la probabilidad de detección de fotones con energías mayores a 30 keV es menor al 20% [22]. Una curva típica de eficiencia de este tipo de detectores es la presentada en la Figura 2.14.

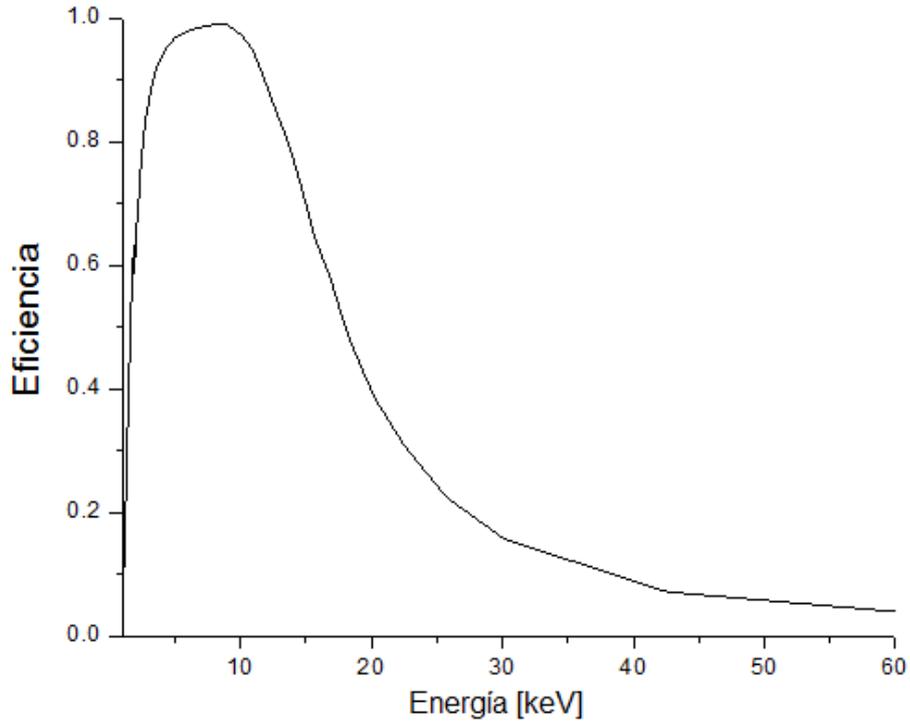


Figura 2.14: Eficiencia intrínseca de un SDD con una ventana de $25 \mu\text{m}$ de Be y un cristal de $500 \mu\text{m}$.

2.5.3. Resolución

El ancho de los picos detectados, definidos por el FWHM en la Figura 2.12 caracteriza la resolución en energía del detector, que se define como:

$$R_{det} = \frac{FWHM}{E_0} \quad (2.33)$$

donde el FWHM es el ancho a media altura del pico a la energía E_0 .

El ancho de un pico es generado por múltiples factores. En un detector con cristal semiconductor, estos son tres: las fluctuaciones estadísticas en el número de cargas producidas como respuesta de la energía depositada E_0 , el ruido electrónico del sistema de detección completo y las variaciones de la eficiencia en la colección de los portadores de carga en el volumen de detección. Estos factores ocasionan que el ensanchamiento de los pulsos respuesta del detector fluctúen en torno a la energía E_0 .

La resolución inherente de un SDD, para un haz monocromático de energía E_0 se puede calcular como [23]:

$$\left(\frac{\Delta E_D}{E_0}\right)^2 = \frac{(\Delta E_{amp})^2 + (2,355(F\varepsilon E_0)^{\frac{1}{2}})^2}{E_0^2} \quad (2.34)$$

donde ΔE_{amp} es debido al ruido en el detector y el preamplificador, F es el factor de Fano y ε la energía necesaria para crear un par electrón-hueco en el cristal.

Bibliografía

- [1] Daillant J. y Gibaud A., X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, Springer (2008)
- [2] Attix F. H., Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry. Madison: John Wiley & Sons (1986)
- [3] Van Grieken R. E., Markowicz A. A., Handbook of X-Ray Spectrometry, Segunda edición. Marcel Dekker (2002)
- [4] Thomson J. J., Conduction Electricity Through Gases. Cambridge (1906)
- [5] Guinier A., X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. Dover Publication, Nueva York (1994)
- [6] Hubbell J. H., Veigele V. J., Briggs E. A., Brown R. T., Cromer D. T. y Howerton R. J., Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. Phys. Chem. Ref. Data 4(3):471 (1975)
- [7] Szalóki I., Empirical equations for atomic form factor and incoherent scattering functions. X-ray Spectrometry 25:21 (1996)
- [8] Chan H. P. y Doi K., Energy and Angular Dependence of X-ray Absorption and its Effects on Radiographic Response in Screen-Film Systems. Phys. Med. and Biol., 28:565 (1983)
- [9] Poletti M., Goncalves O. y Mazzaro I., X-ray scattering from human breast tissues and breast-equivalent materials. Phys. Med. Biol. 47, 47:63 (2002)
- [10] Morin L. R., Molecular Form Factors and Photom Coherent Scattering Cross Sections of Water. Journal of Physical and Chemical Reference Data 11 (4), 1091:1098 (1982)
- [11] Narten A. H. y Levy H. A., Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction. The Journal of Chemical Physics 55 (5), 2263:2269 (1971)
- [12] Klug H. P. y Alexander L. E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley & Sons, Nueva York (1974)
- [13] Klein O. y Nishina T., Uber die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac. Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei v. 52, n. 11-12, 853:868 (1929)
- [14] Johns, H. E. y Cunningham, J. R., The Physics of Radiology. Springfield: Charles C. Thomas (1983)
- [15] James R. W., The Optical Principle of the Diffraction of X-ray. London: Bell (1962)

- [16] Chan H. P. y Doi K., The Validity of Monte Carlo Simulation in Studies of Scattered Radiation in Diagnostic Radiology. *Physics in Medicine and Biology* 28 (2), 109:129 (1983)
- [17] Verbeni R., Sette F., Krisch M. H., Bergmann U., Gorges B., Halcoussis C., Martel K., Masciovecchio C., Ribois J. F., Ruocco G. y Sinn H., X-ray Monochromator with 2×10^{-8} Energy Resolution. *J. Synchrotron Rad.*, 62:64 (1996)
- [18] Suvorov A., Cunsolo A., Chubar O. y Cai Y. Q., Ultra high energy resolution focusing monochromator for inelastic X-ray scattering spectrometer. *Optics Express* Vol. 23, Issue 24, 31607:31618 (2015)
- [19] Ahmed S., *Physics and Engineering of Radiation Detection*, Primera edición, Academic Press (2007)
- [20] Reed S., *Electron Microprobe Analysis*. 2da edición, Cambridge University Press (1993)
- [21] Gatti E. y Rehak P., Semiconductor Drift Chamber - An Application of a Novel Charge Transport Scheme. *Nucl. Instr. and Meth. A* 225, 608:614 (1984)
- [22] Struder L. y Soltau H., High Resolution Silicon Detectors for Photons and Particles. *Radiation Protection Dosimetry* 61, 39:46 (1995)
- [23] Clark S. M., Thirty years of energy - dispersive powder diffraction. *Cryst. Rev.* 8, 57:92 (2002)

Capítulo 3

Generación de Microhaces con Capilares para Rayos X

En este capítulo se desarrolla completamente la óptica de monocapilares cónicos para rayos x. Se explica el principio de funcionamiento y los métodos de caracterización de las lentes. Finalmente se presentan simulaciones computacionales que brindan información precisa sobre el comportamiento de los fotones en su interacción con los capilares. Los resultados aquí presentes fueron fundamentales para el desarrollo del microdifractor y microanalizador.

3.1. Introducción

A partir de la década de 1960 gracias al desarrollo de las fuentes de sincrotrón y la disponibilidad de haces de radiación del alta intensidad en el rango de energías de 1 a 30 keV, se renovó el interés sobre los experimentos de μ -XRF y μ -XRD. Fue por esos años en que a la óptica de capilares se la consideró una forma práctica, económica y relativamente simple de transportar o focalizar haces en regiones muy pequeñas con alta intensidad de fotones [1–3].

Los capilares usualmente son fabricados de SiO_2 con agregados de algunos compuestos (generalmente Boro o Plomo) para obtener ciertas propiedades mecánicas, es por ello que se los considera de bajo costo y gran versatilidad. El principio físico que rige su funcionamiento como elemento óptico útil para rayos x, es la reflexión total externa de los fotones que ocurre en las paredes interiores de los capilares huecos. Se los puede utilizar como focalizadores de alta ganancia [4] o como medio de transporte de fotones con baja pérdida [5], dependiendo de la forma del capilar. En la actualidad se fabrican policapilares que contienen miles de capilares huecos (hasta 250.000) y que permiten focalizar haces con una ganancia mayor a 600 o generar haces planos desde fuentes puntuales con muy baja divergencia [3].

Una ventaja por la cual se utilizan capilares como lentes focalizadoras en haces de sincrotrón, es que la posición del foco y la forma geométrica del punto focal no dependen del tamaño del haz incidente sino únicamente del diámetro interno de las paredes y la forma del capilar [5]. Sin embargo para haces generados con tubos de rayos x, la proximidad de la lente al ánodo (para abarcar mayor cantidad de fotones) hace que exista cierta dependencia en la forma y posición del foco con el tamaño del ánodo, la distancia del mismo al capilar y las dimensiones de la lente.

Debido a las múltiples reflexiones que experimentan los fotones en las paredes internas del ca-

pilar, el perfil del haz a la salida no se puede determinar mediante cálculos analíticos [6]. Sin embargo se pueden realizar estimaciones mediante simulaciones computacionales de la forma del haz a la salida del capilar, la intensidad de fotones, la ganancia por energía, la transmisión y demás factores.

Otra característica a considerar es la rugosidad de la superficie del material elegido para la fabricación de las lentes, ya que la reflectividad disminuye rápidamente a medida que aumentan las imperfecciones en las paredes internas de los capilares y esto deteriora la eficiencia a la hora de concentrar los haces de fotones [7–9]. Conocer estos parámetros es fundamental para definir completamente las propiedades físicas de una lente de rayos x y elegir, previo a la fabricación, la geometría del capilar más adecuado para el tipo de experimento deseado [10].

3.2. Transporte de rayos x en el interior de un capilar

Los capilares cónicos de vidrio son dispositivos simples que permiten enfocar haces de rayos x en áreas pequeñas, del orden de algunos micrones. Utilizan el principio de reflexión total externa para guiar los fotones mientras, a lo largo del tubo, el tamaño del haz se va reduciendo por lo que a la salida es comparable con el diámetro menor de la lente. Los fotones incidentes (con incidencia rasante) se reflejan en las paredes interiores del capilar hueco cambiando de dirección. Mientras el ángulo entre los rayos x y la pared permanezca por debajo del ángulo crítico de reflexión total externa, los fotones emergerán a la salida del tubo. Aquellos rayos que no cumplan con esta condición, serán en parte absorbidos en las paredes del capilar.

El ángulo crítico de reflexión total es función de la densidad del material reflectante y de la energía de la radiación.

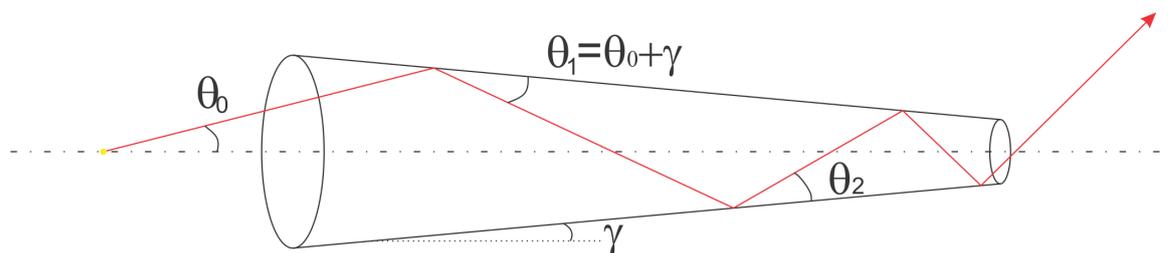


Figura 3.1: Esquema de transporte de rayos x en el interior del capilar.

En cada interacción, el haz cambia de dirección aumentando el ángulo de incidencia con respecto a la pared, disminuyendo así la probabilidad de reflexión total. Para describir este fenómeno es fundamental definir los factores que determinan la probabilidad de que los fotones se reflejen o sean absorbidos por el material con que se fabrica el capilar.

3.2.1. Reflexión total externa

La propagación de los rayos x en cualquier medio refractivo está basada en los conceptos utilizados para describir la óptica de la luz visible. Estos modelos se apoyan en el hecho de que los rayos x son ondas electromagnéticas y la mayoría de los materiales pueden ser descritos en términos de un índice de refracción n , que está relacionado con las propiedades dieléctricas de lo mismos.

De acuerdo a la ecuación de ondas:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.1)$$

Teniendo en cuenta la teoría de dispersión clásica, las expresiones de δ y β para una onda electromagnética de energía E , que incide sobre un material homogéneo de densidad ρ compuesto por N elementos con fracciones en peso ω_j , adoptan la siguiente forma [11]:

$$\delta = \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{\omega_j}{A_j} (Z_j + f'_j) \quad (3.2)$$

$$\beta = \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{\omega_j}{A_j} f''_j = \frac{hc \mu \rho}{4\pi E} \quad (3.3)$$

Donde:

h	Constante de Planck
c	Velocidad de la luz en el vacío
N_A	Número de Avogadro
r_o	Radio clásico del electrón
A_j	Peso atómico de elemento j
Z_j	Número atómico del elemento j
f'_j	Parte real del factor de dispersión atómico para el elemento j
f''_j	Parte imaginaria del factor de dispersión atómico para el elemento j
μ	Coefficiente de atenuación másico total de la muestra

Si la energía de los rayos x incidentes está lejos de los bordes de absorción del material reflector, la expresión anterior puede aproximarse como:

$$\delta \cong \left(\frac{hc}{E}\right)^2 \frac{N_A r_o \rho}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{\omega_j}{A_j} Z_j \quad (3.4)$$

Por otro lado, utilizando la ley de Snell [12] se puede calcular el ángulo crítico total de la siguiente manera:

$$\cos(\theta_c) = 1 - \delta \quad (3.5)$$

Para los rayos x , δ tiene un valor muy pequeño (del orden de 10^{-6}), por lo tanto la parte real de n es apenas menor que 1. Haciendo en 3.5 una expansión en serie del coseno para θ_c pequeño obtenemos:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (3.6)$$

Si los materiales reflectores están compuestos por elementos livianos, con los que usualmente se construyen los capilares, la ecuación anterior adquiere la forma [13]:

$$\theta_c = 1,17 \frac{\sqrt{\rho}}{E} \left[\frac{\text{gradosc}^3 \text{keV}}{g} \right] \quad (3.7)$$

donde θ_c se expresa en grados, ρ en g/cm^3 y E en keV.

Utilizando las ecuaciones de Fresnel [14] se puede relacionar la intensidad de la radiación reflejada (en una reflexión especular, es decir sin considerar la rugosidad de la superficie reflectora)

con la incidente por medio del coeficiente de reflexión $R(\theta, E)$. La reflectividad R se define como el cociente entre la intensidad reflejada y la intensidad incidente:

$$R(\theta, E) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad (3.8)$$

Donde θ es el ángulo entre el haz de rayos x incidente y el material reflector.

De la última ecuación es importante notar que la intensidad del haz reflejado no solo depende del ángulo de incidencia de los fotones sino también de la energía de los mismos ya que θ_c disminuye a medida que E aumenta. En la Figura 3.2 se muestran algunas curvas de reflectividad del SiO_2 .

Sobre la base de las ecuaciones presentadas es posible definir los parámetros que permiten caracterizar el haz a la salida del capilar.

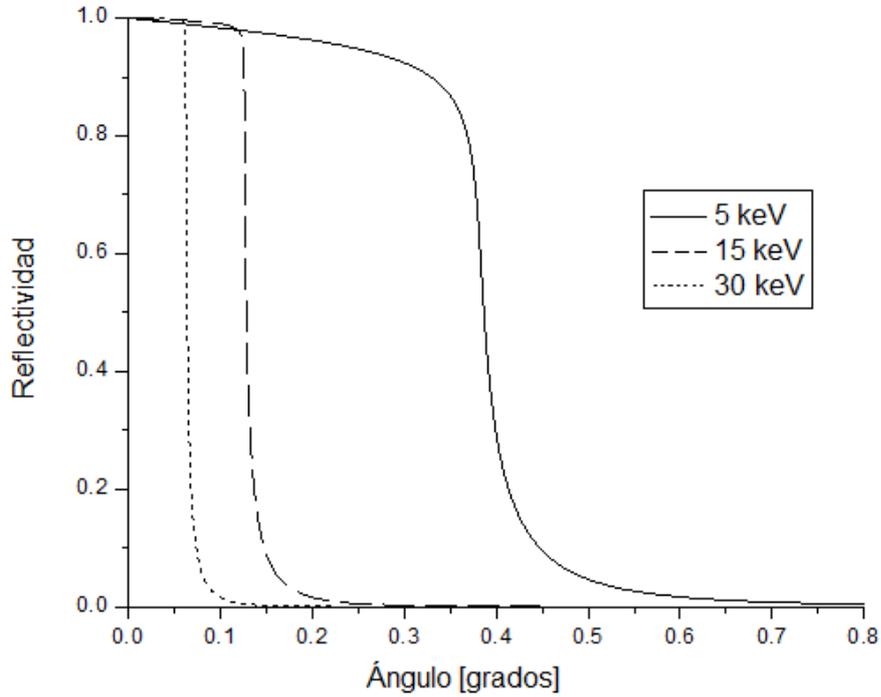


Figura 3.2: Curvas de reflectividad del SiO_2 para fotones de diferentes energías en función del ángulo de incidencia.

3.2.2. Transmisión a través de las paredes del capilar

Siguiendo el procedimiento para determinar la intensidad de los rayos reflejados, se puede obtener la fracción de la radiación que no se refleja $T(\theta, E)$. De acuerdo a las ecuaciones de Fresnel [14], en la interfase entre dos medios refractivos la relación entre $T(\theta, E)$ con la fracción reflejada es:

$$T(\theta, E) = 1 - R(\theta, E) \quad (3.9)$$

Luego utilizando 3.8:

$$T(\theta, E) = \left| \frac{2\theta}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2 \quad (3.10)$$

Por lo tanto, en cada interacción, una parte del haz se refleja y la otra se transmite, tal como representa la Figura 3.3. Se define $T_A(\theta, E)$ como la fracción de radiación transmitida a través de las paredes de vidrio del capilar. Por lo tanto:

$$T_A(\theta, E) = T(\theta, E)e^{-\mu(E)r_T} \quad (3.11)$$

donde $\mu(E)$ es el coeficiente de atenuación lineal del borosilicato para la energía E y r_T la distancia recorrida por el haz en el interior del capilar antes de salir por la superficie. Para

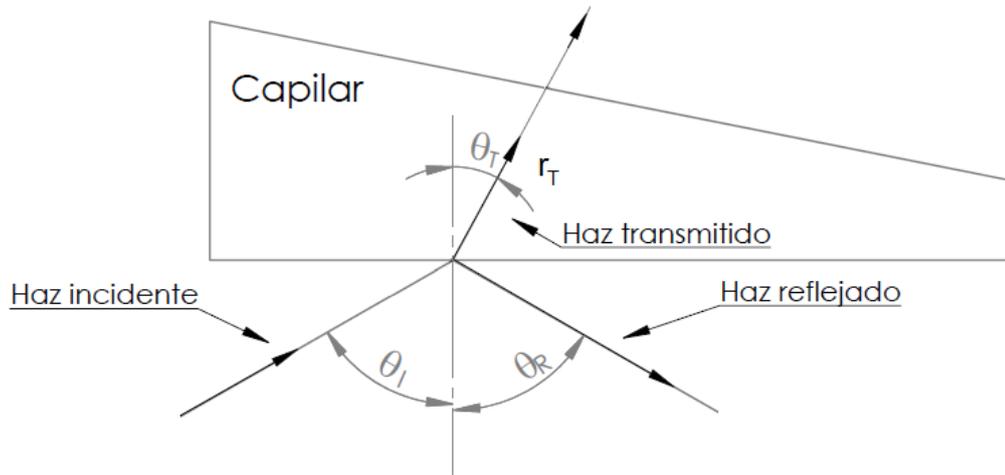


Figura 3.3: Reflexión y Transmisión en las paredes de la lente.

un material compuesto por diferentes elementos (como el borosilicato), el coeficiente $\mu(E)$ se calcula mediante la ecuación presentada en 2.3.

3.2.3. Rugosidad superficial y su efecto en la reflexión total externa

Cuando un haz incide sobre una superficie, la rugosidad de dicha superficie tiene un efecto importante en la dispersión de la radiación [8, 9].

En condiciones reales, entre dos medios no se produce un cambio abrupto en la densidad o en los índices de refracción sino que la superficie tiene ciertas imperfecciones, mínimamente a nivel atómico (del orden de los Å). Esto causa una reducción en la intensidad de la reflexión especular y adicionalmente aparece radiación difusa [15].

Para determinar la influencia de la rugosidad en la reflectividad (ver Figura 3.4), se puede examinar la distribución lateral de la densidad media de electrones ρ_e [15]:

$$\rho_e(z) = \int \int \rho_e(x, y, z) dx dy \quad (3.12)$$

La transición de un medio 1, con densidad electrónica $\rho_{e,1}$, a un medio 2, con $\rho_{e,2}$, puede describirse con una función $f(z)$:

$$\rho_e(z) = \rho_{e,1} + f(z) \cdot (\rho_{e,2} - \rho_{e,1}) \quad (3.13)$$

Para una superficie idealmente plana, el cambio en la densidad de electrones es abrupto, es

decir que la función $f(z)$ es una función escalón. Sin embargo, en condiciones reales de trabajo, se describe el gradiente de la densidad de electrones perpendicular a la superficie como una distribución gaussiana normalizada:

$$\frac{df}{dz} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma}\right)^2} \quad (3.14)$$

el parámetro σ es la media cuadrática de la rugosidad y σ^2 es la varianza de la función altura-superficie $z(x, y)$.

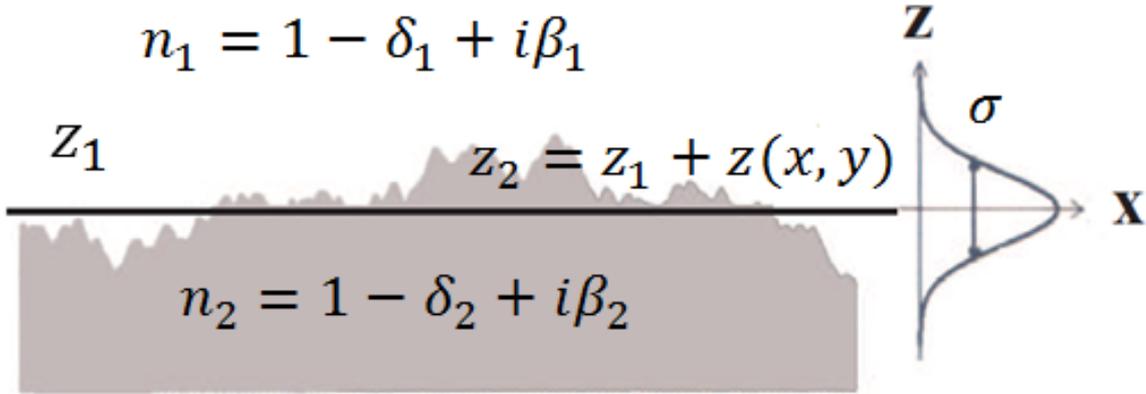


Figura 3.4: Superficie rugosa definida por $z(x, y)$ que presenta fluctuaciones en torno a la altura media z_m .

La Figura 3.5 esquematiza un haz definido por el vector de onda \vec{k} , que incide en una superficie rugosa definida por σ (rugosidad media) con un ángulo de incidencia θ .

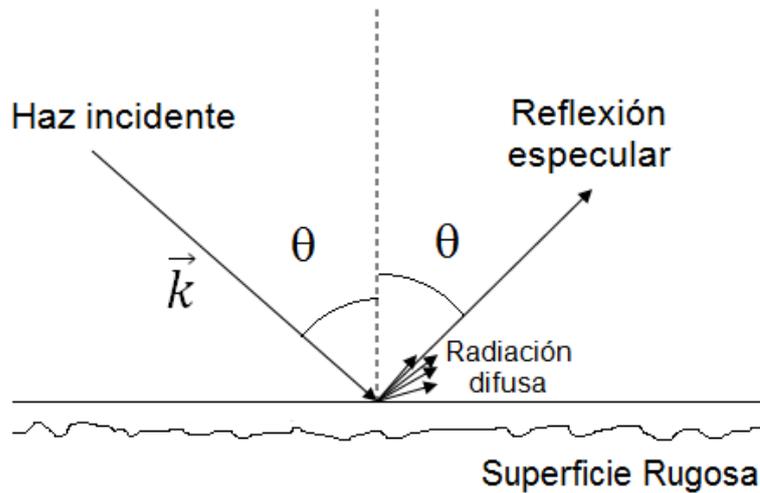


Figura 3.5: Esquema de reflexión en una superficie rugosa.

De acuerdo a [7], la relación entre la reflectividad en la superficie rugosa $R(\theta, k)$ y la reflectividad de Fresnel (reflexión especular) $R_0(\theta, k)$ está dada por:

$$\frac{R(\theta, k)}{R_0(\theta, k)} = \left| \int_0^\infty \frac{df}{dz} e^{-i2k\cos(\theta)z} dz \right|^2 \quad (3.15)$$

por lo tanto:

$$R(\theta, E) = R_0(\theta, E) \exp\left(-\left[\frac{4\pi\sigma\cos(\theta)E}{12,398}\right]^2\right) \quad (3.16)$$

aquí E es la energía de la radiación en keV y σ la rugosidad media en Å .

De esta última ecuación es importante notar que para energías elevadas y superficies más rugosas la intensidad del haz disminuye considerablemente en cada reflexión. Este fenómeno se evidencia fuertemente en los experimentos con capilares largos (muchas reflexiones internas) y con superficies poco pulidas [16].

En la Figura 3.6 se muestra como cambian las curvas de reflectividad del borosilicato para un haz de 5 keV de energía en función del ángulo de incidencia, de acuerdo a la rugosidad σ de la superficie.

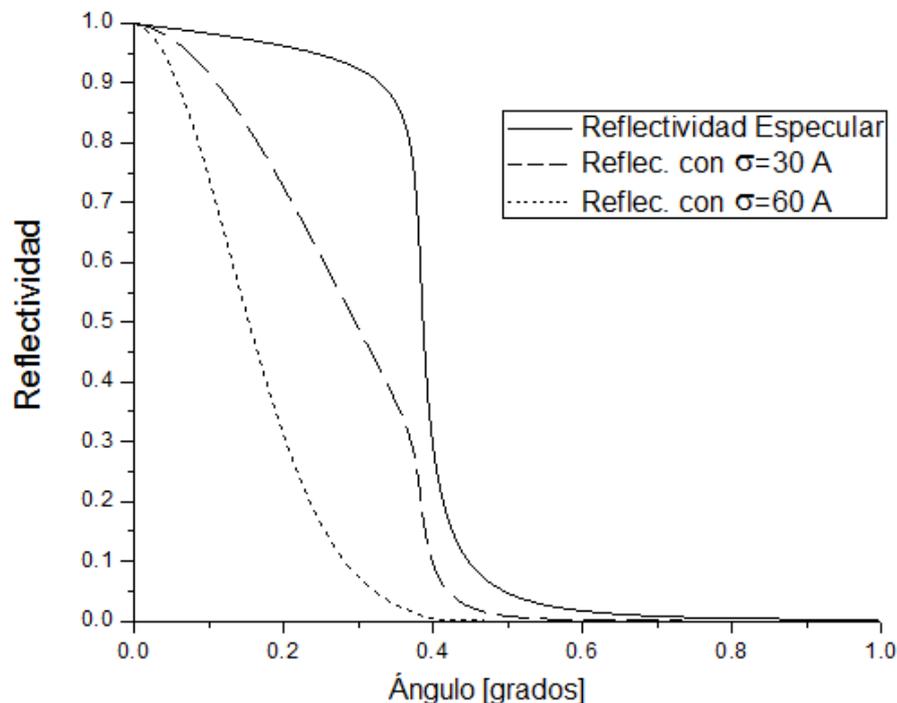


Figura 3.6: Reflectividad del borosilicato.

3.3. Caracterización de los capilares para rayos x

Debido a la capacidad de fabricar los capilares concentradores en el laboratorio, el primer paso fue decidir la forma del capilar. De acuerdo a la literatura [17–22] se concluyó que la geometría cónica era la más adecuada para rayos x generados por un tubo de laboratorio como los empleados en el presente trabajo.

Un cono hueco se caracteriza por la longitud, el espesor de las paredes y la apertura del diámetro mayor y menor, que definen el ángulo del cono. En la Figura 3.7 se muestran tales parámetros.

La elección de $r_1 = d_1/2$, $r_2 = d_2/2$ y L no es arbitraria ya que si se desea un tamaño del haz muy

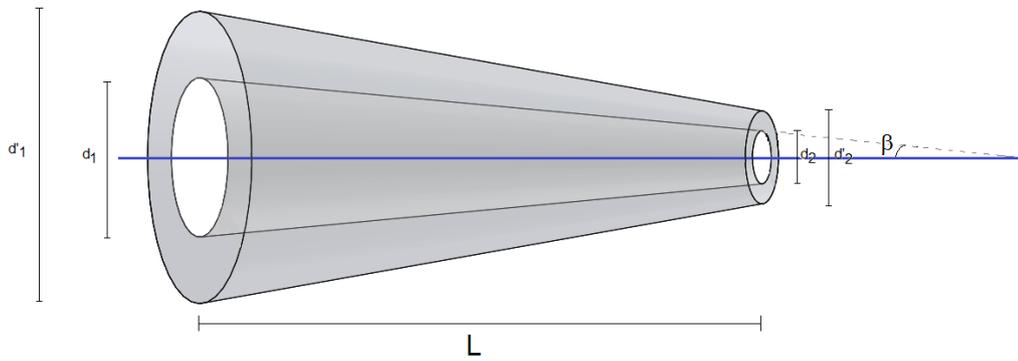


Figura 3.7: Parámetros de un capilar cónico.

pequeño para tener buena resolución espacial, el largo de la lente debe ser lo suficientemente grande para que los ángulos entre los fotones y el capilar estén por debajo de θ_c [6]. Sin embargo, en un capilar muy largo, el haz pierde intensidad por la atenuación de los fotones en el aire y se vuelve poco práctico; además de las múltiples reflexiones que aumentan el ángulo de interacción y por lo tanto la divergencia del haz. También las paredes externas del capilar deben ser gruesas como para atenuar los rayos de manera que no modifiquen el tamaño del foco de la lente. Por lo tanto existe una relación de compromiso entre los parámetros y deben ser estudiados en detalle para elegir la mejor configuración a la hora de desarrollar una lente adecuada.

3.3.1. Instrumental utilizado

En la Figura 3.8 se esquematizan el tubo de rayos x, la lente capilar y el soporte utilizado para alinear la lente.

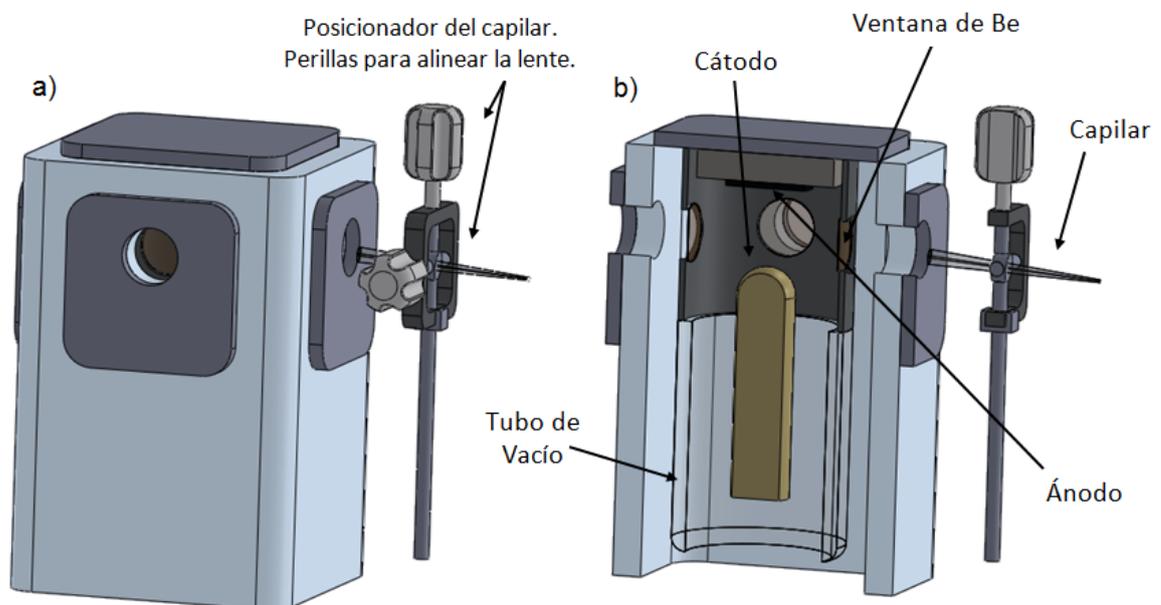


Figura 3.8: Esquema del canal de excitación. a) Vista en perspectiva. b) Vista de corte lateral.

Para los estudios y análisis se usaron dos tubos de rayos x marca Philips, uno modelo PW2275/20

de ánodo de Mo tipo “Long Fine Focus” con una potencia máxima de 3 kW y voltaje máximo de 60 kV y otro modelo PW2214/20 de ánodo de W tipo “Fine Focus” con una potencia máxima de 2 kW y voltaje máximo de 60 kV. En la ventana seleccionada del tubo, las dimensiones proyectadas del ánodo de Mo fueron $0,4 \times 1,26 \text{ mm}^2$ y las del de W, $0,4 \times 0,8 \text{ mm}^2$. Ambos tubos poseían una ventana de Be de $300 \mu\text{m}$. El capilar se colocó a 30 mm del ánodo con una inclinación con respecto al plano de 6° , que correspondió a la dirección en que la intensidad de fotones fue máxima, tal como se muestra en la Figura 3.9.

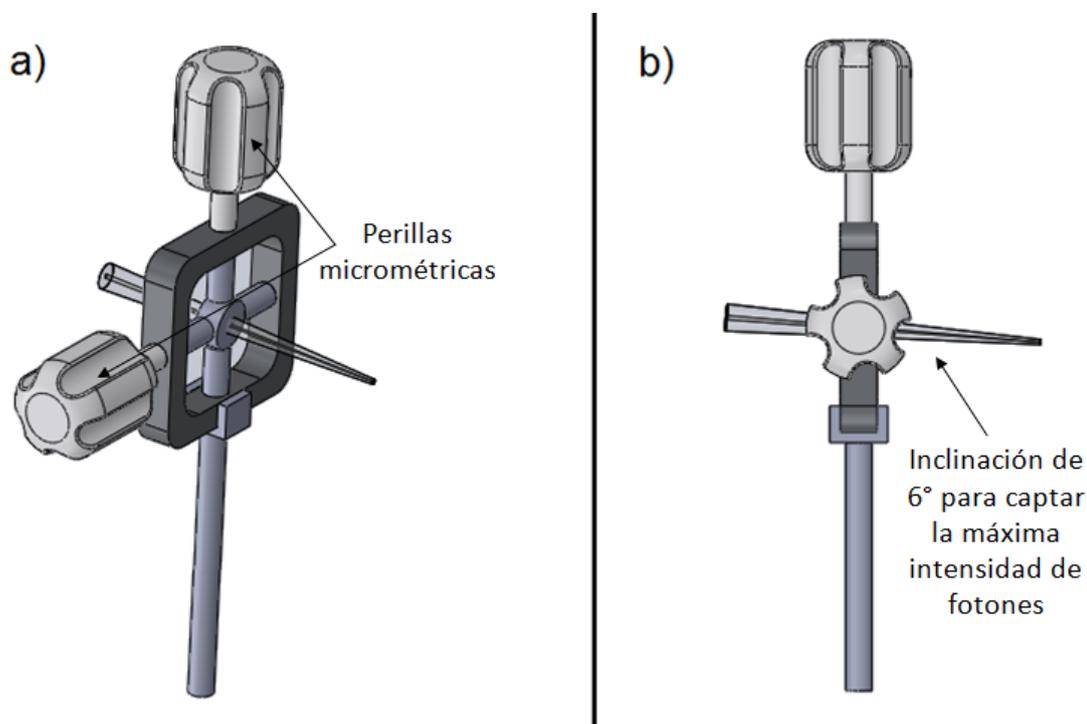


Figura 3.9: Esquema del posicionador. a) Vista en perspectiva. b) Vista lateral donde se aprecia el capilar inclinado.

Bajo estas condiciones experimentales se desarrollaron las simulaciones y obtuvieron las dimensiones del capilar óptimo.

3.3.2. Métodos elegido para la fabricación de las lentes

Generalmente los capilares se hacen de vidrio debido a sus propiedades dieléctricas y porque se puede encontrar en cualquier parte a un costo muy bajo; ya que el sílice (principal componente del vidrio) es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre [23]. En este caso se escogió vidrio borosilicato, que además de sílice contiene óxido bórico. La composición del borosilicato utilizado fue la siguiente:

Compuesto	Porcentaje P/P
SiO_2	81 %
B_2O_3	13 %
$Na_2O + K_2O$	4 %
Al_2O_3	2 %

Esta clase de vidrio se caracteriza principalmente por sus excelentes propiedades mecánicas ya que su coeficiente de dilatación térmica es $3,25 \times 10^{-6} 1/^\circ C$, tres veces menor a la del vidrio común. Además comienza a ablandarse haciendo posible su manipulación morfológica alrededor de los $700^\circ C$. El bajo coeficiente de dilatación lo convierte en un material apto para la óptica de rayos x, ya que al no modificarse la geometría de la lente con los cambios de temperatura, prácticamente no varía la posición del foco, ni los demás factores ópticos.

3.3.3. Caracterización de los microhaces

La capacidad que tienen los capilares de concentrar los fotones está relacionada con la *ganancia*. La ganancia G de un capilar se define como la razón entre la intensidad del haz en el punto focal (o a la salida del capilar) y la intensidad obtenida con colimadores de iguales dimensiones que la lente [6]:

$$G = \frac{I_{Cap}}{I_0} \quad (3.17)$$

donde I_{Cap} es el número de fotones que atravesaron el capilar e I_0 los fotones que atraviesan el sistema de colimadores, tal como muestra la Figura 3.10. Evidentemente mientras más grande

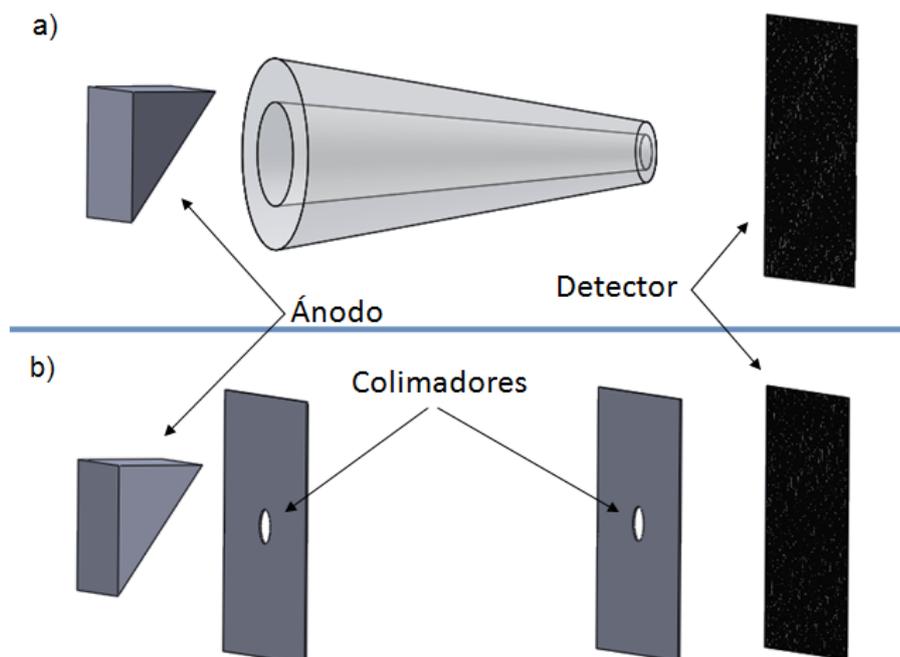


Figura 3.10: Esquema simplificado para medir la ganancia de una lente: a) Con capilar. b) Con colimadores.

sea la ganancia de una lente, más efectivo es el capilar. En el otro extremo, si $G = 1$ significa que el capilar no aporta nada y por lo tanto se obtendría la misma intensidad de fotones si se utilizara un arreglo de colimadores. En estas condiciones, los fotones no sufren reflexión total externa, tal vez porque el ángulo de incidencia es mayor a θ_c o, si logran reflejarse, puede suceder que la rugosidad de las paredes o el elevado número de reflexiones atenúen la radiación rápidamente y no logren salir por el extremo menor del capilar.

Los demás parámetros que caracterizan el haz a la salida del capilar son la *forma de perfil* que

está definido como la “huella” que deja el haz en la muestra y la *divergencia* que es una medida angular del incremento en el diámetro del haz con respecto a la distancia desde la salida de la lente.

Debido a que en cada reflexión el fotón aumenta el ángulo de incidencia con las paredes internas del capilar, la divergencia a la salida va a ser mayor que al ingreso. Por lo tanto, el tamaño de foco más pequeño que puede obtenerse está definido por d_2 y corresponde al detector pegado a la salida de la lente, y a medida que aumenta la distancia capilar-detector, el foco se incrementa. Como el objetivo es obtener un microhaz con alta ganancia, la distancia entre la muestra y la lente es un factor clave a la hora de conseguir el menor tamaño de haz posible y esto generalmente está limitado por la mecánica del sistema o el tipo de experimento a llevar a cabo. La Figura 3.11 muestra las simulaciones de la forma del perfil para diferentes distancias lente-detector.

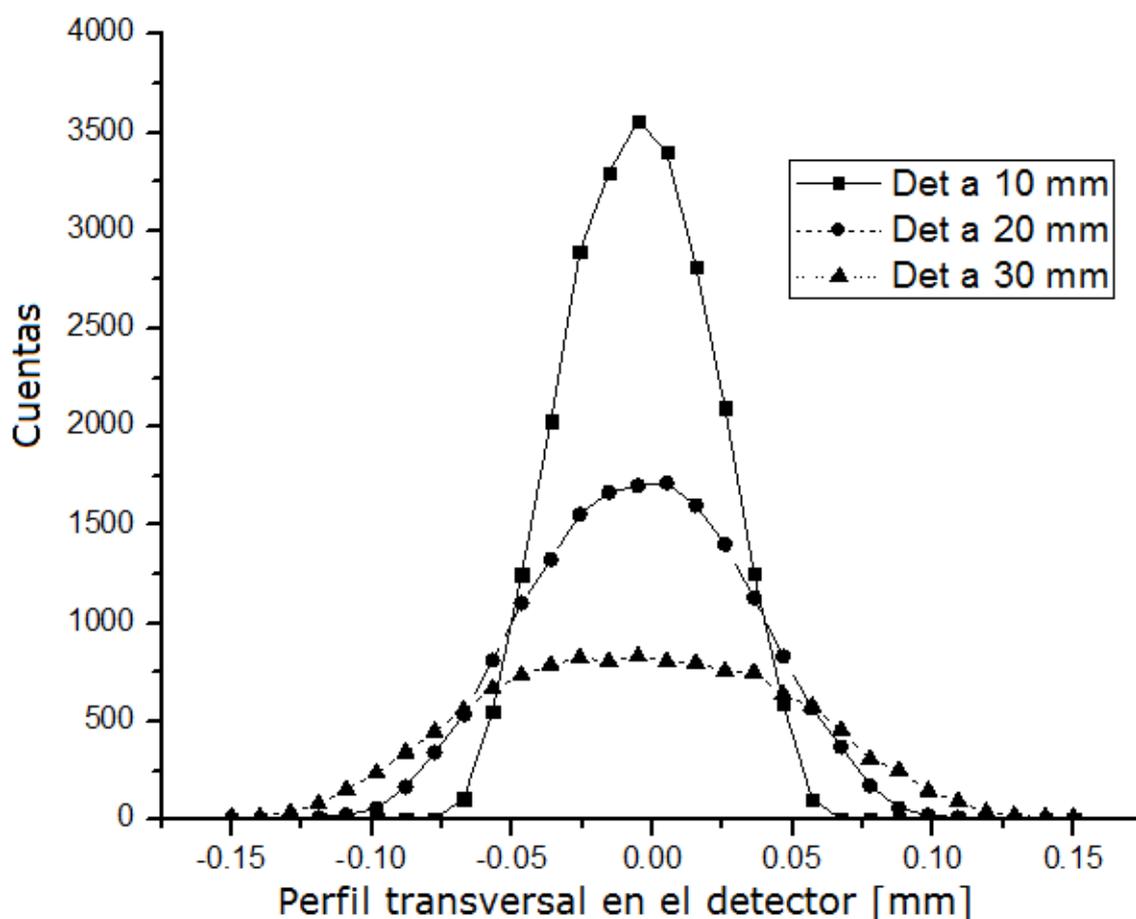


Figura 3.11: Estudio del detector tipo film para tres distancias capilar-detector diferentes: 10 mm, 20 mm y 30 mm.

Las condiciones de simulación de la Figura 3.11 corresponden a una fuente monocromática de $E=15$ keV, sección transversal cuadrada de 1 mm de lado ubicada a 30 mm de la entrada del capilar, una lente cónica de 100 mm de longitud con $d_1=200$ μm y $d_2=70$ μm y una rugosidad definida por σ de 30 \AA . El detector, se posicionó a $l_1=10$ mm, $l_2=20$ mm y $l_3=30$ mm de la salida del capilar. En los tres casos se simularon el mismo número de fotones.

Se puede observar cómo aumenta el tamaño del haz a medida que se aleja el detector de la lente.

3.4. Simulaciones computacionales de los parámetros relevantes

Debido a que la utilización de los capilares como lentes concentradoras de rayos x estuvo ligada principalmente a haces de sincrotrón, se han desarrollado diferentes programas computacionales que simulan el transporte e interacción de los fotones a través de capilares con variedad de morfologías [13,17–22]. La característica principal de estos programas es que sólo son útiles con fuentes de sincrotrón y ello presenta marcadas e insalvables limitaciones a la hora de simular el comportamiento de haces de tubos de rayos x. Algunas de ellas son:

1. La fuente se considera prácticamente puntual y muy lejos de la lente.
2. La divergencia del haz está limitada a valores pequeños, del orden de décimas de mrad.
3. No es posible calcular la radiación transmitida a través de las paredes del capilar.
4. No se tiene en cuenta la forma de las curvas de reflectividad en función del ángulo de incidencia.

Un factor clave a la hora de estudiar las interacciones de los fotones con el capilar es la distancia de la fuente a la lente y cuando se trabaja con un haz de sincrotrón se asume que la emisión se produce a no menos de 15 m del capilar y proviene de una fuente cuasi puntual [13]. Esto dista mucho de la realidad si se utiliza un tubo de rayos x, donde la distancia fuente-capilar suele ser de algunos centímetros y el tamaño del ánodo no es despreciable como para considerarlo puntual. También se debe tener en cuenta la divergencia del haz generado por la fuente convencional de laboratorio, ya que la misma suele estar delimitada por la apertura de la ventana de Be (por lo que la divergencia generalmente es mayor a 12 grados) y en el caso de una fuente de sincrotrón es del orden de los 0.2 mrad (0.011 grados). Esta condición está ligada a otra de gran importancia: los fotones que logran atravesar las paredes del capilar y aumentan el tamaño del foco del sistema. Esta radiación suele despreciarse en las simulaciones, ya que cuando los haces incidentes son pequeños, provenientes de una fuente puntual y de muy baja divergencia, si el capilar está adecuadamente diseñado, la mayoría de los fotones van a resultar reflejados y por lo tanto la radiación transmitida a través de las paredes se atenúa en su trayectoria y resulta despreciable, como se esquematiza en la Figura 3.12. No es así cuando el capilar está muy cerca

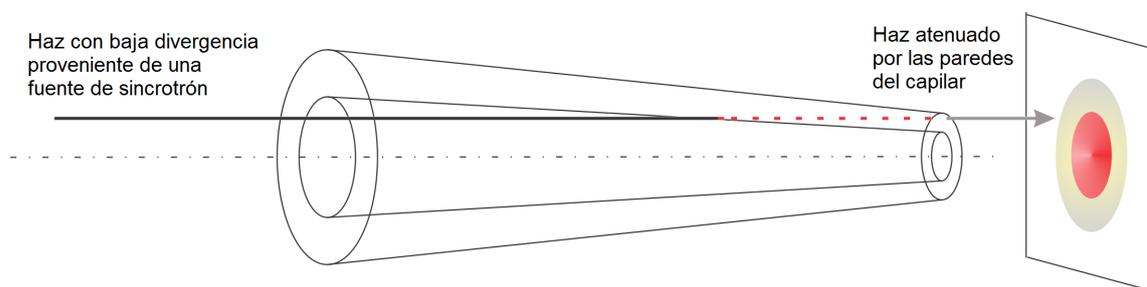


Figura 3.12: Los rayos paralelos recorren una distancia grande dentro del capilar y se atenúan en las paredes.

de una fuente divergente, ya que los ángulos de incidencia pueden ser grandes y la probabilidad

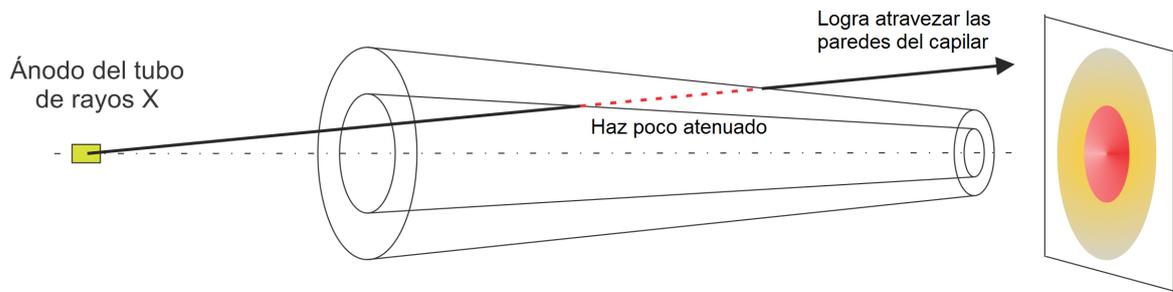


Figura 3.13: En el caso de un tubo de rayos x con haz divergente, el ángulo de interacción con el capilar suele ser grande y los fotones lo atraviesan con poca atenuación.

de reflexión total es nula, por lo tanto los fotones atraviesan las paredes modificando la forma e intensidad del foco a la salida del capilar, Figura 3.13.

Por último en las simulaciones convencionales no se tiene en cuenta la forma de las curvas de reflectividad presentadas en la Figura 3.2 sino que simplemente se considera como una “función escalón” donde la probabilidad de reflexión del fotón toma valor 1 si el ángulo de interacción es menor al θ_c y 0 si es mayor. Esto puede ser una excelente aproximación para energías superiores a 30 keV y fotones con baja divergencia, pero pierde validez a medida que usamos haces de menor energía, como se observa en la Figura 3.14. Debido a la capacidad y

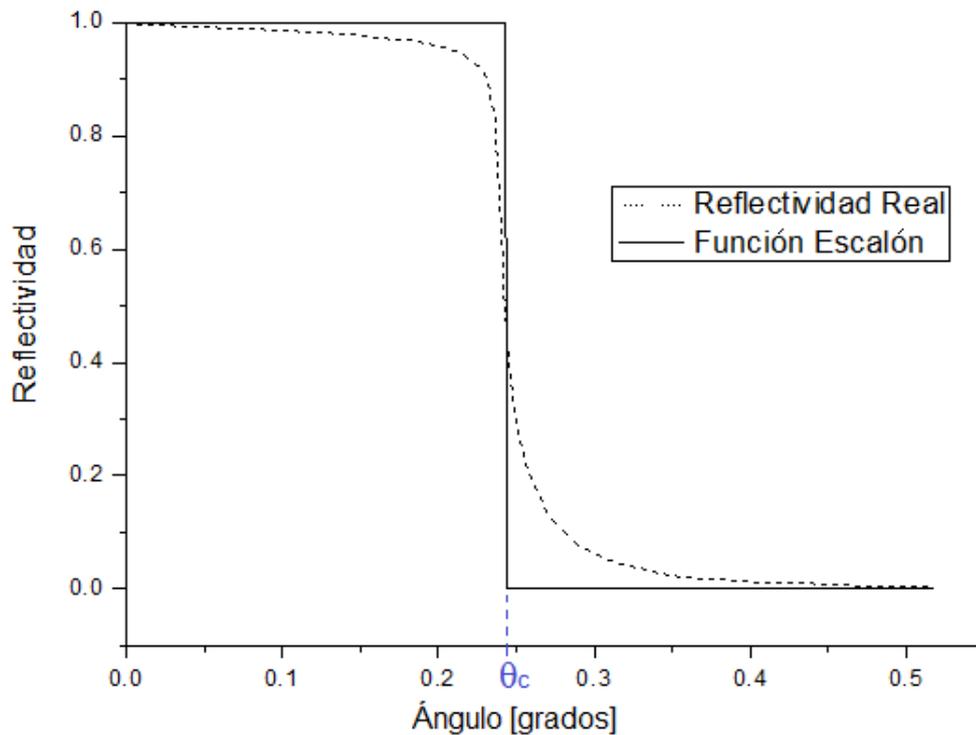


Figura 3.14: Comparación entre la curva de reflectividad del borosilicato para un haz con energía de 8 keV y una función escalón en θ_c .

posibilidad de fabricar capilares en el laboratorio, adecuados para uso en tubos de rayos x y con características funcionales a las necesidades; y las condiciones que presentan los programas de simulación usados habitualmente, fue necesario desarrollar un programa propio de simulación

de transporte de fotones en el interior de las lentes. Este debía brindar la mayor cantidad posible de información, previo al desarrollo y fabricación del capilar y ser lo suficientemente versátil para modificar parámetros geométricos o espectrales y obtener rápidamente factores relevantes, como por ejemplo la forma del haz a la salida del capilar, el tamaño del foco, la ganancia o la transmisión.

3.4.1. Metodología adoptada

A fin de obtener valores numéricos para los distintos parámetros de interés de un capilar, fue necesario establecer condiciones reales de trabajo. Las mismas incluyeron parámetros tales como la posición, el tamaño y la divergencia de la fuente de irradiación, todos los factores geométricos del capilar, y las características y localización del sistema de detección.

En esta tesis se simulaban los fotones provenientes de una fuente de tubo de rayos x, para energías desde 1 hasta 60 keV. Se consideró que el ánodo del tubo se proyectaba en una área de 0,8 x 1,2 mm, y se ubicaba a unos 30 mm de la lente, el ángulo de inclinación del capilar correspondía a 6° y que los detectores se posicionaban perpendicularmente a unos 3 mm del diámetro menor del capilar. Los fotones provenientes del ánodo atravesaban una ventana de Be de $300 \mu\text{m}$ (ver Figura 3.15).

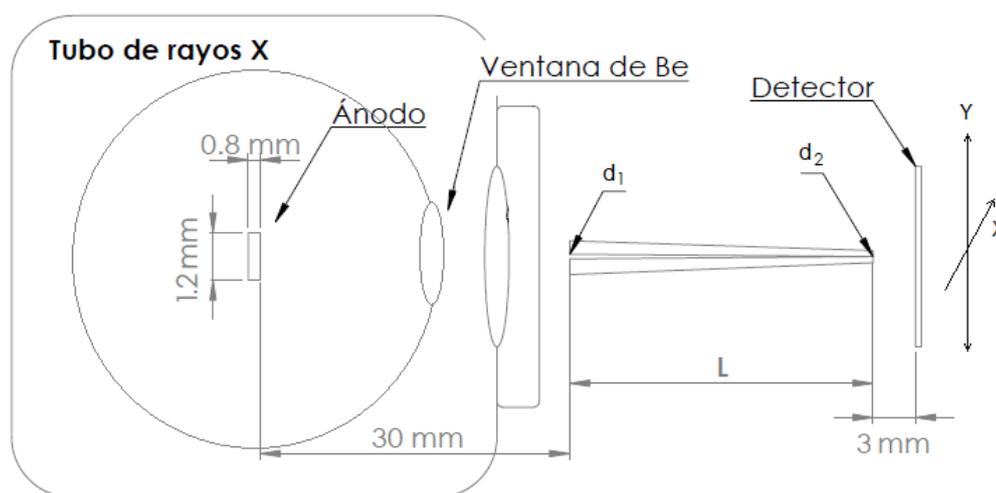


Figura 3.15: Vista superior del instrumental para las simulaciones. El ánodo no se muestra en perspectiva.

A diferencia de las simulaciones con haces de sincrotrón, la descripción matemática de los capilares debe hacerse teniendo en cuenta las 3 dimensiones. Por lo tanto, para un capilar cónico, el sistema representa un cono hueco de borosilicato, sumergido en aire, caracterizado por el largo L , el diámetro interior mayor d_1 , el diámetro interior menor d_2 , y las paredes del cono que se reducen linealmente y se caracterizan por d'_1 y d'_2 (ver Figura 3.7).

El proceso de cálculo comienza con la generación de rayos x en toda la extensión del ánodo y con el ingreso de los mismos al volumen del capilar. En este punto se deben considerar todos los ángulos de incidencia posibles de los fotones provenientes de la fuente. A fin de acelerar el proceso, se generaron trayectorias al azar siguiendo la distribución estadística correspondiente a la emisión de un tubo de rayos x [24]. Dependiendo de su trayectoria, cada fotón puede atravesar

el capilar sin sufrir interacción, atravesarlo por transmisión en las paredes del capilar o mediante una serie de reflexiones en su interior hueco. En cada interacción el fotón tiene una probabilidad de reflexión total igual a la reflectividad correspondiente a su energía, al ángulo de incidencia y a la rugosidad del capilar. El número total de reflexiones η_r dentro del capilar, depende del

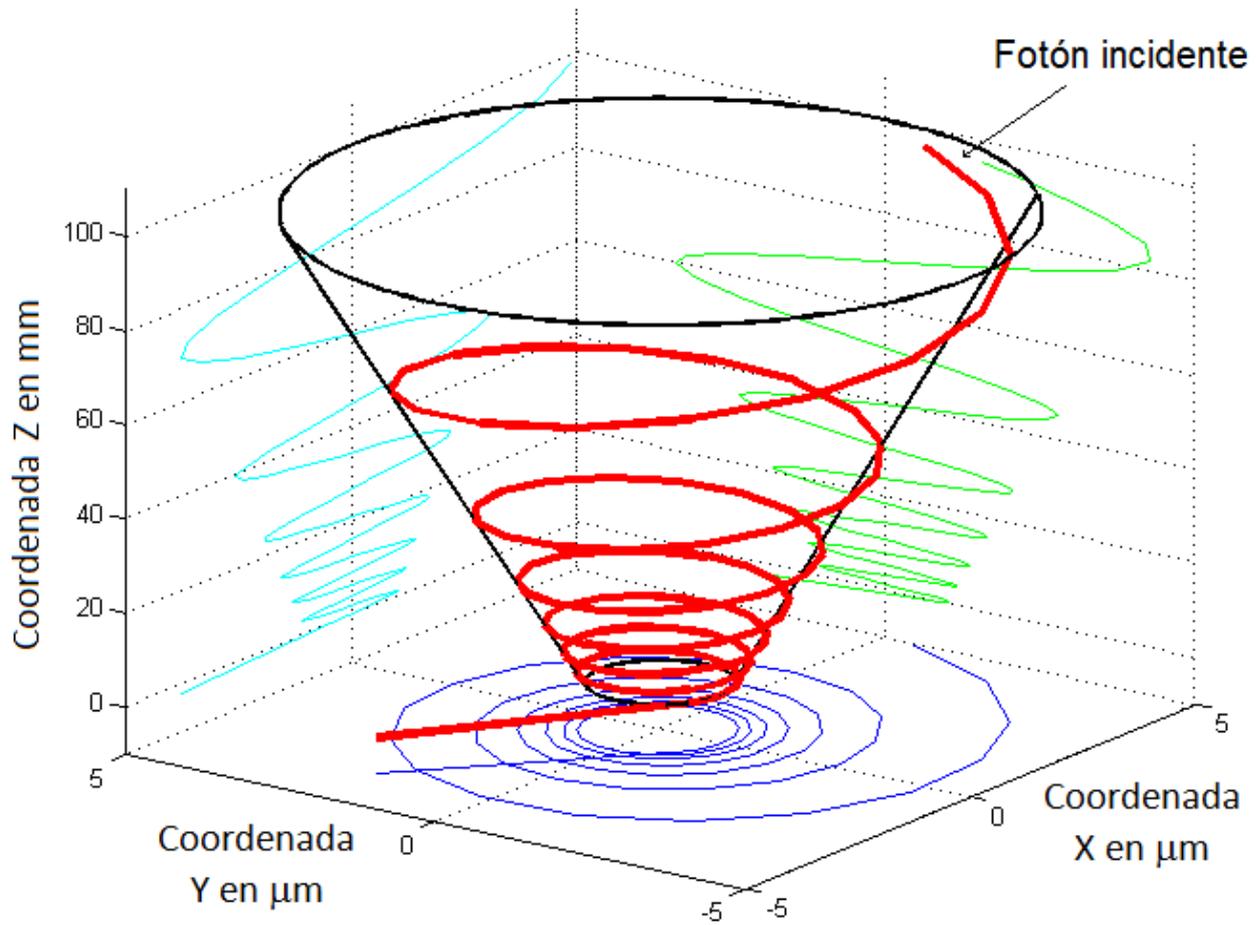


Figura 3.16: Simulación de un fotón en un cono de 100 mm de largo, con $d_1=10 \mu\text{m}$ y $d_2=2 \mu\text{m}$. La rugosidad está definida por $\sigma=10 \text{ \AA}$. Los parámetros elegidos corresponden a los utilizados por Vincze en [6].

ángulo y la dirección de los fotones cuando ingresan a la lente. Este valor es calculado para cada fotón a modo de evaluar la reflectividad total dada por la siguiente expresión:

$$R_{tot}(\theta, E) = \prod_{i=1}^{\eta_r} R_i(\theta_i, E) e^{-\mu_{aire}(E)x_i} \quad (3.18)$$

donde $\mu_{aire}(E)$ es el coeficiente de atenuación lineal del aire para la energía E y x_i es la distancia recorrida por el fotón entre la reflexión $i - 1$ e i . En este caso x_1 corresponde al tramo desde la fuente hasta el punto de la primer interacción entre el fotón y la lente.

En cada reflexión, el fotón cambia de dirección dependiendo de la orientación inicial, el vector normal al capilar en ese punto y el ángulo de interacción. Una vez que sale del capilar, se registra la coordenada correspondiente al impacto con el detector y la atenuación que sufre en el aire en ese último recorrido.

3.4.2. Forma del perfil

El método utilizado para la fabricación de las lentes consiste en estirar a temperatura y fuerza controlada un capilar hueco recto, inyectando aire por un extremo para evitar que se colapsen las paredes. Los capilares rectos utilizados son de borosilicato, miden 30 cm de largo, el diámetro exterior es de 7 mm y tienen un hueco interno de 0,5 mm de radio. Como se muestran en la foto de la Figura 3.17.



Figura 3.17: Fotografía de un tubo capilar original y de algunas lentes fabricadas en base al tubo.

Para estudiar la dispersión coherente en muestras de tejidos o materiales tejido-equivalentes, hay que tener en cuenta que los picos de difracción son inherentemente anchos para la resolución de un detector dispersivo en energía [25, 26]. Por lo tanto un tamaño de foco en la muestra de entre 50 y 100 μm es lo suficientemente grande para obtener buena intensidad y lo suficientemente pequeño para no perder resolución por el ensanchamiento de los picos.

Las simulaciones se realizaron para capilares con d_2 desde 50 hasta 100 μm , diferentes largos desde 50 hasta 150 mm y radios de entrada d_1 menores a 1,2 mm. Y para la energía de referencia $E=15$ keV. Con respecto a las paredes del capilar, el proceso de estirado del vidrio se realizó de forma controlada con el objeto de reducir sólo el diámetro del hueco interior sin modificar drásticamente el exterior, por lo que d_1' se mantuvo en torno a los 7 mm mientras que d_2' alrededor de los 4 mm.

En las Figuras 3.18 y 3.19 se presenta el ancho del perfil (FWHM) en el detector, ubicado a 3mm de distancia de la salida del capilar, en las dos coordenadas: X e Y, respectivamente. Se pueden ver los ejes en la Figura 3.20.

La dirección "X" corresponde a la proyección más estrecha del ánodo, es decir a los 0,8 mm, mientras que "Y", a los 1,2 mm. Las diferentes configuraciones de simulación fueron:

Grupo 1: $d_2=0,1$ mm					
d_1	Longitud				
1,2 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
0,5 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm

Grupo 2: $d_2=0,07$ mm					
d_1	Longitud				
1,2 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
0,5 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm

Grupo 3: $d_2=0,05$ mm					
d_1	Longitud				
1,2 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm
0,5 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm

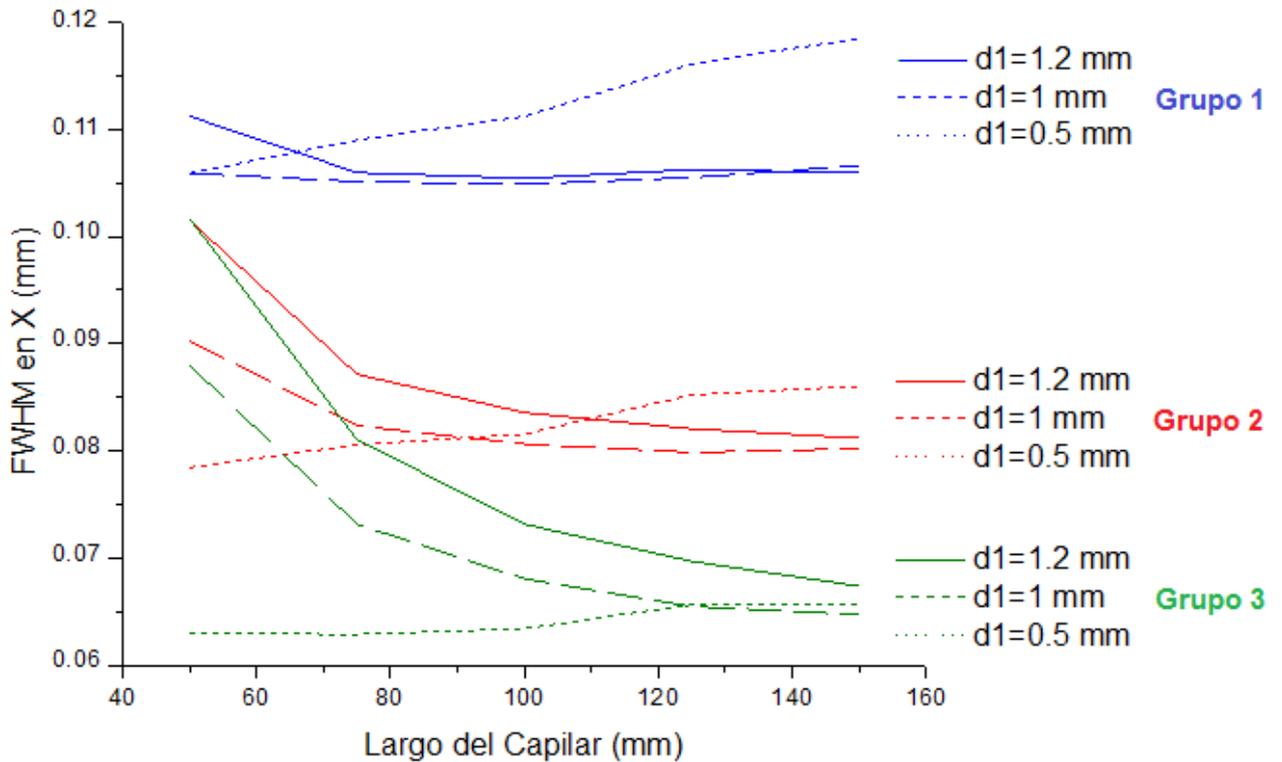


Figura 3.18: FWHM del perfil del haz en el detector para los 3 grupos, en la dirección X.

Del perfil en X (Figura 3.18) puede verse que si el capilar es corto y el diámetro de entrada d_1 tiene dimensiones mayores que las del ánodo, el tamaño del haz está definido por la geometría y la divergencia natural de la fuente, ya que los ángulos de interacción entre los fotones y el

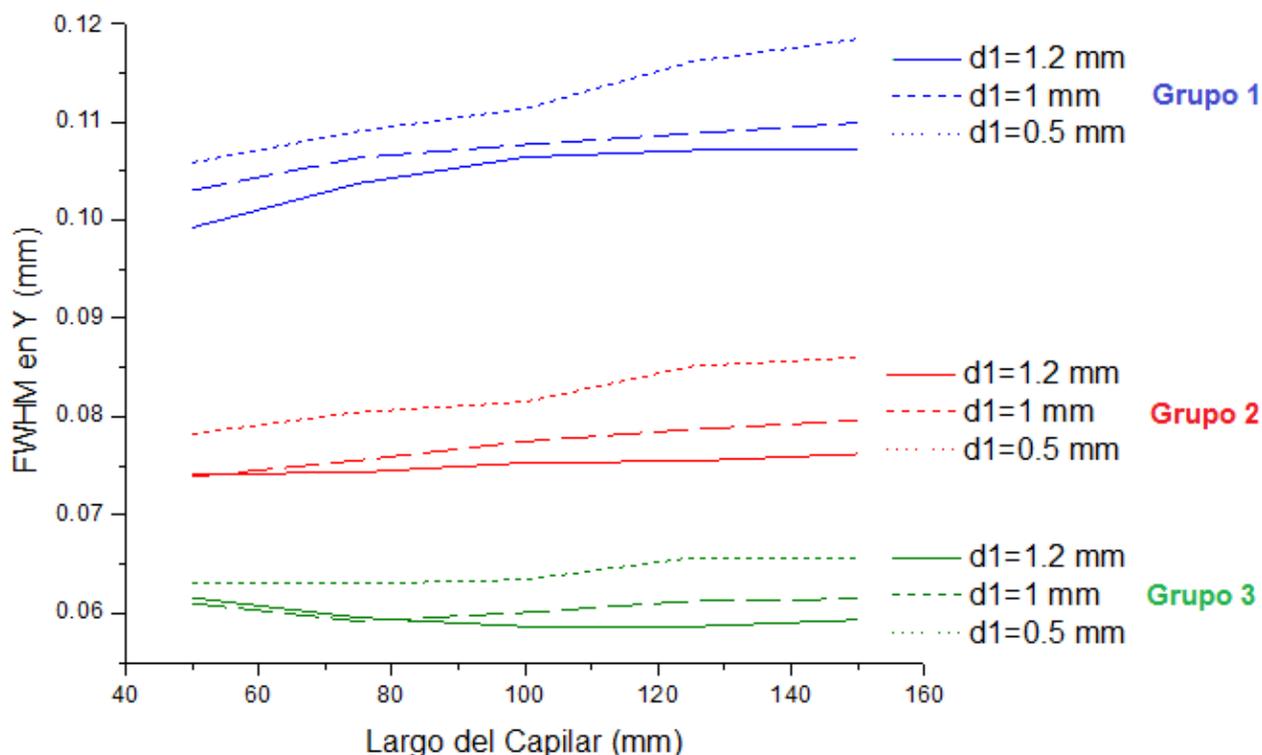


Figura 3.19: FWHM del perfil del haz en el detector para los 3 grupos, en la dirección Y.

capilar son grandes y por lo tanto la probabilidad de reflexión total es baja o nula.

A medida que el capilar se hace más largo, el FWHM se vuelve prácticamente independiente de d_1 y queda definido por d_2 . Una observación interesante es que si las dimensiones de d_1 y d_2 son similares y menores que el tamaño del ánodo; y además son pequeñas con respecto a L (ver caso $d_1=0,5$ mm; $d_2=0,1$ mm y $L=150$ mm) el FWHM aumenta debido a las múltiples reflexiones en el capilar. Por lo tanto, si se desea tener un haz muy pequeño, se necesita que d_2 sea pequeño pero esto condiciona a L que debe ser grande para que el ángulo que define al cono permita la reflexión total. Esta geometría aumenta la probabilidad de múltiples reflexiones, por lo que naturalmente el FWHM en la muestra también aumenta y se obtiene un efecto opuesto al deseado. Observar los tres casos con $d_1=0,5$ mm.

Del perfil en Y (Figura 3.19) podemos ver que, ya que en todos los casos el tamaño del diámetro mayor de la lente d_1 es menor al ánodo, el FWHM queda definido solo por d_2 .

3.4.3. Ganancia

Para calcular la ganancia, se tomaron los mismos parámetros que para la forma del perfil. Por conveniencia se agruparon de la siguiente manera:

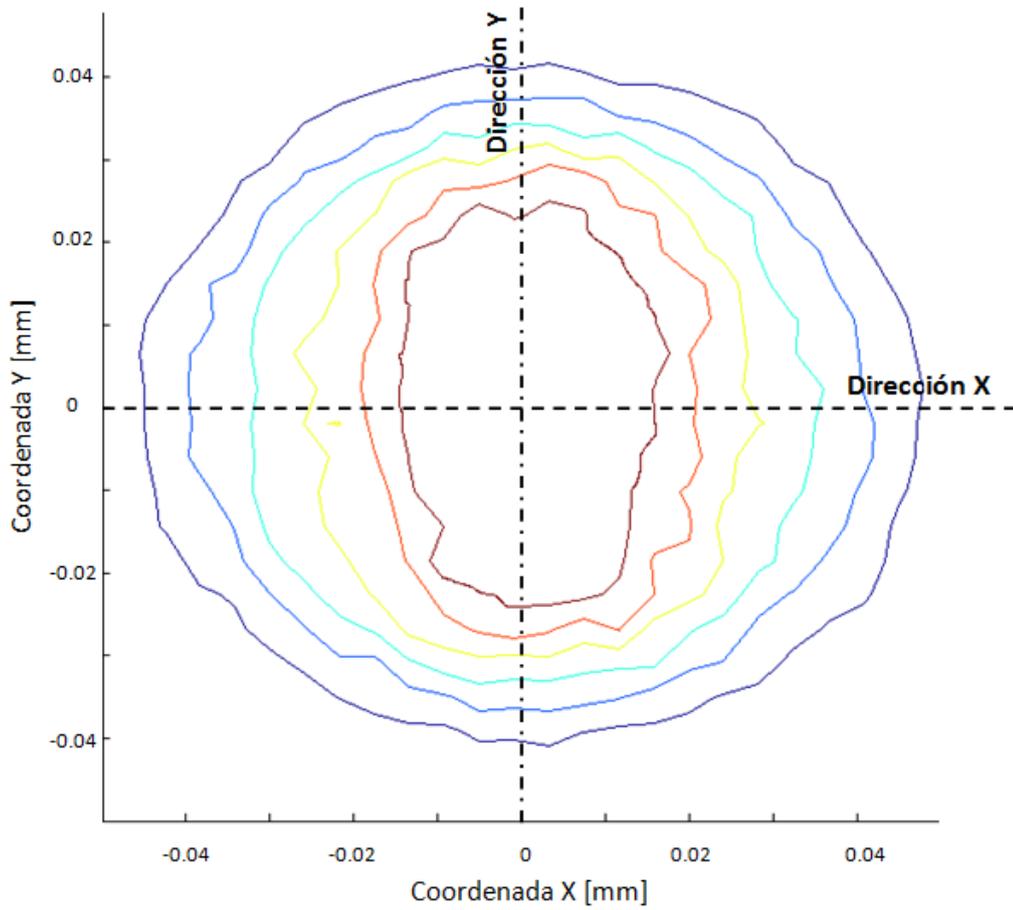


Figura 3.20: Curvas de nivel en el detector. Se muestran las direcciones X e Y, utilizadas para calcular los FWHM.

Grupo 1: $d_1=1,2$ mm						
d_2	Longitud					
0,1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,07 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,05 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	

Grupo 2: $d_1=1$ mm						
d_2	Longitud					
0,1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,07 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,05 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	

Grupo 3: $d_1=0,5$ mm						
d_2	Longitud					
0,1 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,07 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	
0,05 mm	50 mm	75 mm	100 mm	125 mm	150 mm	

Los resultados se muestran en la Figura 3.21.

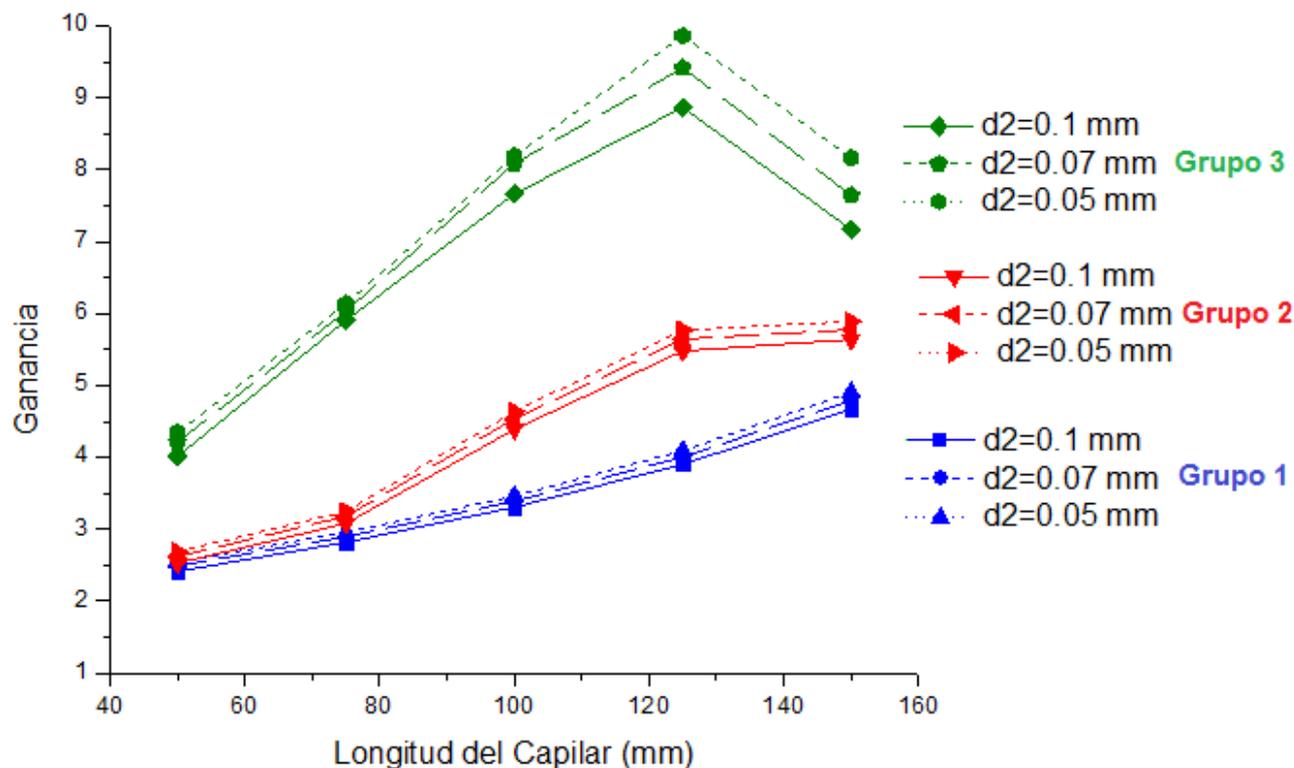


Figura 3.21: Ganancia en función de la longitud de la lente.

Se puede observar que en todos los casos la ganancia aumenta mientras más larga es la lente. Este comportamiento es de esperarse, ya que el ángulo que define el cono es progresivamente menor (a d_1 y d_2 fijos), por lo tanto la probabilidad de reflexión total de los fotones se incrementa. Sin embargo, para una cierta longitud, la ganancia comienza a decrecer. Esto se debe a la cantidad de reflexiones que sufren los haces antes de atravesar el capilar, ya que en cada reflexión pierden intensidad. Otra observación interesante corresponde al Grupo 1, que presenta una ganancia apenas superior a 1 y crece lentamente. La razón de este comportamiento es que la apertura del cono a la entrada de los fotones (d_1) en una dirección es mayor que el ánodo, por lo tanto la reflexión total en esa dirección es baja o nula y sólo hay aporte en la dirección Y.

En este punto es interesante estudiar la *transmisión* de las lentes, que se define como el porcentaje entre los fotones que ingresan al capilar y los que logran salir por el otro extremo.

El valor ideal de la transmisión es, evidentemente, 100%. Sin embargo, en fuentes con alta divergencia como es el caso de los tubos de rayos x, la transmisión de una lente es apenas superior a la de un par de colimadores separados una distancia L y con diámetros d_1 el primero y d_2 el segundo [27].

Si bien la ganancia es mayor para capilares largos con diámetros d_1 y d_2 similares, es de esperar que a medida que d_2 se reduce, también disminuya la transmisión. En la Figura 3.22 se presenta la transmisión para dos capilares con $d_1=1$ mm y diferentes diámetros de salida d_2 .

De acuerdo a lo analizado, se puede considerar que un capilar con $d_1=1$ mm, longitud entre 90 y 120 mm y diámetro de salida d_2 del orden de 0,07 mm, sería adecuado para los experimentos

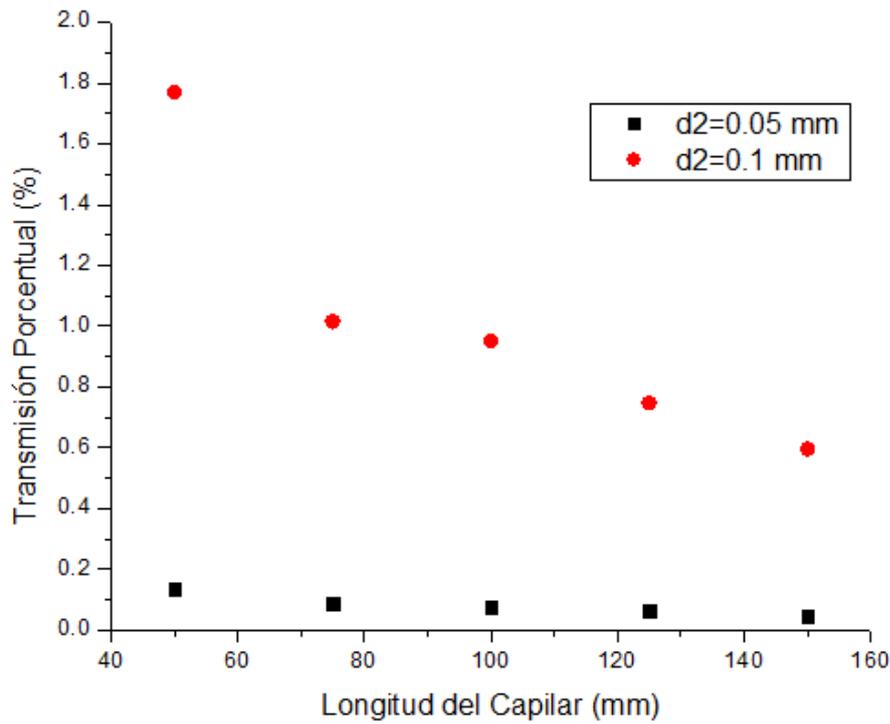


Figura 3.22: Transmisión en función de la longitud de la lente para dos diámetros de salida d_2 .

propuestos. Por esta razón, las figuras 3.23 y 3.24 presentan la transmisión y la ganancia para energías desde 10 hasta 30 keV en un capilar con $d_1=1$ mm, $d_2=0,07$ mm, $L=100$ mm y rugosidad $\sigma=30$ Å. La elección de σ corresponde a las especificaciones del fabricante del borosilicato utilizado para las lentes [28].

3.4.4. Estudio de la transmisión a través de las paredes del capilar

Es de esperar que algunos fotones con ángulos de incidencia superiores a θ_c no se reflejen y atraviesen las paredes del capilar, en parte atenuándose en el vidrio. Este fenómeno evidentemente deteriora la efectividad de las lentes, ya que aumenta el tamaño del haz en la muestra. En la Figura 3.25 se muestra una simulación de la distribución de fotones en el detector para un haz de 40 keV, sin tener en cuenta la transmisión **a)** y considerando la transmisión **b)**.

Se puede observar que algunos haces logran atravesar las paredes del capilar deteriorando el sistema de focalización, aún así, la intensidad de los fotones fuera del “foco” de la lente es entre 3 y 4 órdenes de magnitud menor que en el eje del capilar. Por estas razones, se antepuso a la lente un colimador de Pb de 1 mm de espesor con un hueco de 1 mm de diámetro alineado con el eje del capilar. Para evitar la mayor cantidad de fotones transmitidos por las paredes, se colocó un segundo colimador de Pb con un hueco de 500 μm de diámetro a la salida del capilar, en todos los experimentos.

A modo de contrastar los resultados de las simulaciones, se realizaron una serie de mediciones con una lente cónica pero en un haz de sincrotrón. La razón de esta elección fue que la lente simulada estaba muy bien caracterizada y desde hace varios años se utiliza en la línea D09B del Laboratorio Nacional de Luz Sinctrotrón de Campinas, Brasil. Además en nuestro laboratorio no se cuenta con el instrumental necesario para medir el haz directo y las condiciones y cálculos para la medición indirecta del perfil del haz son complicadas y engorrosas, como se mostrará en

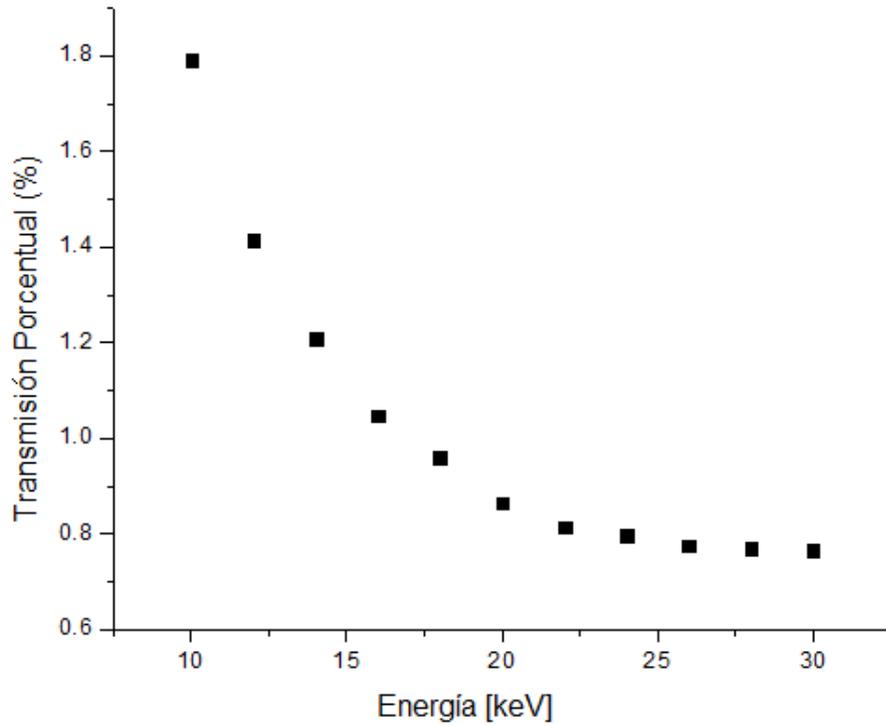


Figura 3.23: Transmisión simulada de la lente para un capilar con $d_1=1$ mm, $d_2=0,07$ mm, $L=100$ mm y rugosidad $\sigma=30$ Å.

el próximo capítulo.

Se consideró que el sincrotrón presentaba una fuente cuasi puntual, con haz blanco de energía hasta 20 keV, ubicada a 15 m del capilar y con una divergencia de 0,2 mrad [29]. Los parámetros de la lente utilizada fueron: $L=235$ mm, $d_1=75$ μm , $d_2=13$ μm y $d'_1=5$ mm y $d'_2=0,85$ mm. Se estudió el tamaño del haz y la transmisión de la lente. Para ello se colocó una lámina de oro puro de 30 μm de espesor en un posicionador motorizado con paso de 0,6 μm y se la hizo barrer frente al capilar, primero obstruyendo el haz completamente y a medida que se retiraba se registraba la intensidad I en cada paso. Luego se normalizaron los datos con la intensidad I_0 medida directamente con una cámara de ionización a la salida del capilar [30]. Los resultados se presentan en la Figura 3.26 y 3.27.

Se puede observar que existe una diferencia porcentual en el FWHM menor al 1 % entre las simulaciones y las mediciones. Con respecto a la transmisión, se ha reportado un valor superior al 82 % para una energía de 15 keV [31], lo que concuerda con las simulaciones, que predicen 82,65 %.

3.5. Conclusiones

Se han estudiado los parámetros característicos de gran variedad de capilares cónicos. De acuerdo a los análisis, se puede concluir que no existe la “morfología del capilar ideal”, ya que el desarrollo de cada lente debe estar sujeto al tamaño del ánodo del tubo y las limitaciones mecánicas con respecto a la distancia al capilar, a la energía de los fotones, a las dimensiones del haz en la muestra, etc.

De acuerdo a los objetivos planteados, para estudiar una superficie con un haz de 100 μm

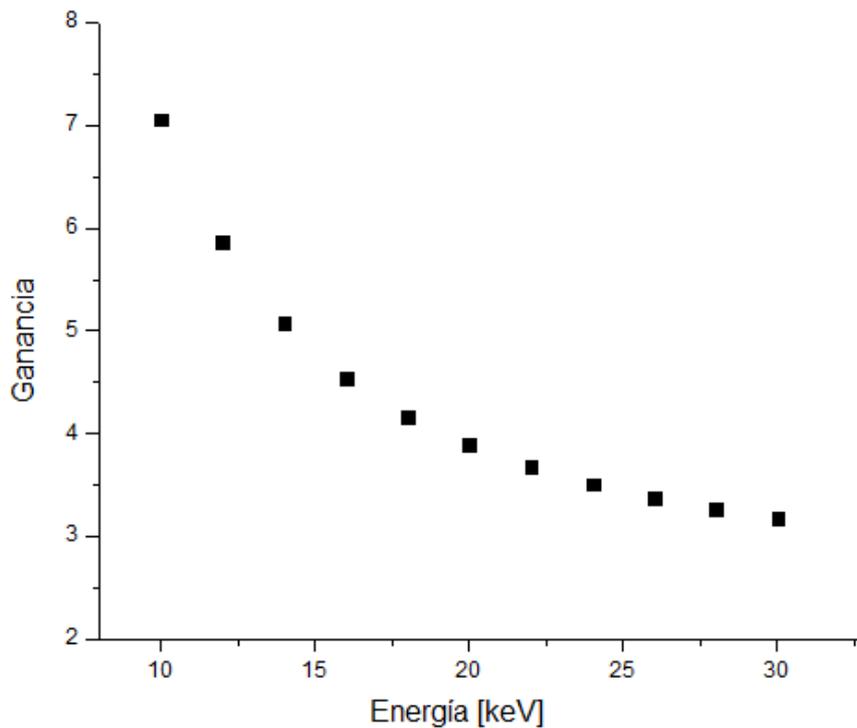


Figura 3.24: Ganancia simulada de la lente para un capilar con $d_1=1$ mm, $d_2=0,07$ mm, $L=100$ mm y rugosidad $\sigma=30$ Å.

de diámetro, utilizando un tubo de rayos x con ánodo del tipo “Fine Focus” y con ganancia promedio de 4, la lente cónica de borosilicato debe:

- Tener una longitud mayor a 90 mm y menor a 120 mm, ya que los fotones se pierden por el elevado número de reflexiones.
- Contar con un diámetro de entrada d_1 igual o a lo sumo menor al tamaño del ánodo, para reducir la pérdida de intensidad en el haz debido al aumento del ángulo de interacción entre los fotones y las paredes del capilar.
- No exigir un tamaño de foco muy pequeño en la muestra porque la transmisión se reduce drásticamente y la lente pierde eficiencia.

Como se ha explicado, los capilares concentradores son fabricados mediante la modificación de un capilar recto. El mismo es colocado dentro de un horno tubular vertical, aplicándole en su extremo inferior un peso controlado, regulando la temperatura del horno de modo que se aproxime a la de fusión del vidrio, hasta obtener la longitud deseada. Una vez que capilar se extrae del horno, es enfriado en aire a temperatura ambiente. Durante el proceso de estiramiento, la proporción entre el diámetro interno y el diámetro externo es controlada para no permitir que el vidrio quede muy delgado y ocurra la transmisión de los fotones a través de las paredes del capilar. Después de la fabricación, los perfiles de los capilares son caracterizados en toda su longitud con un microscopio óptico a modo de determinar la forma y tamaño de las paredes internas, además de la rugosidad.

Este método de fabricación ciertas veces produce capilares con formas irregulares, a menudo con las puntas curvadas, a la vez que tiene poca o nula reproducibilidad. Por esta razón los capilares utilizados para los experimentos en las secciones posteriores no siempre cumplieron con las dimensiones ideales.

Las simulaciones posteriores permitieron caracterizar y seleccionar los prototipos que mejor se aproximaban a las condiciones ideales.

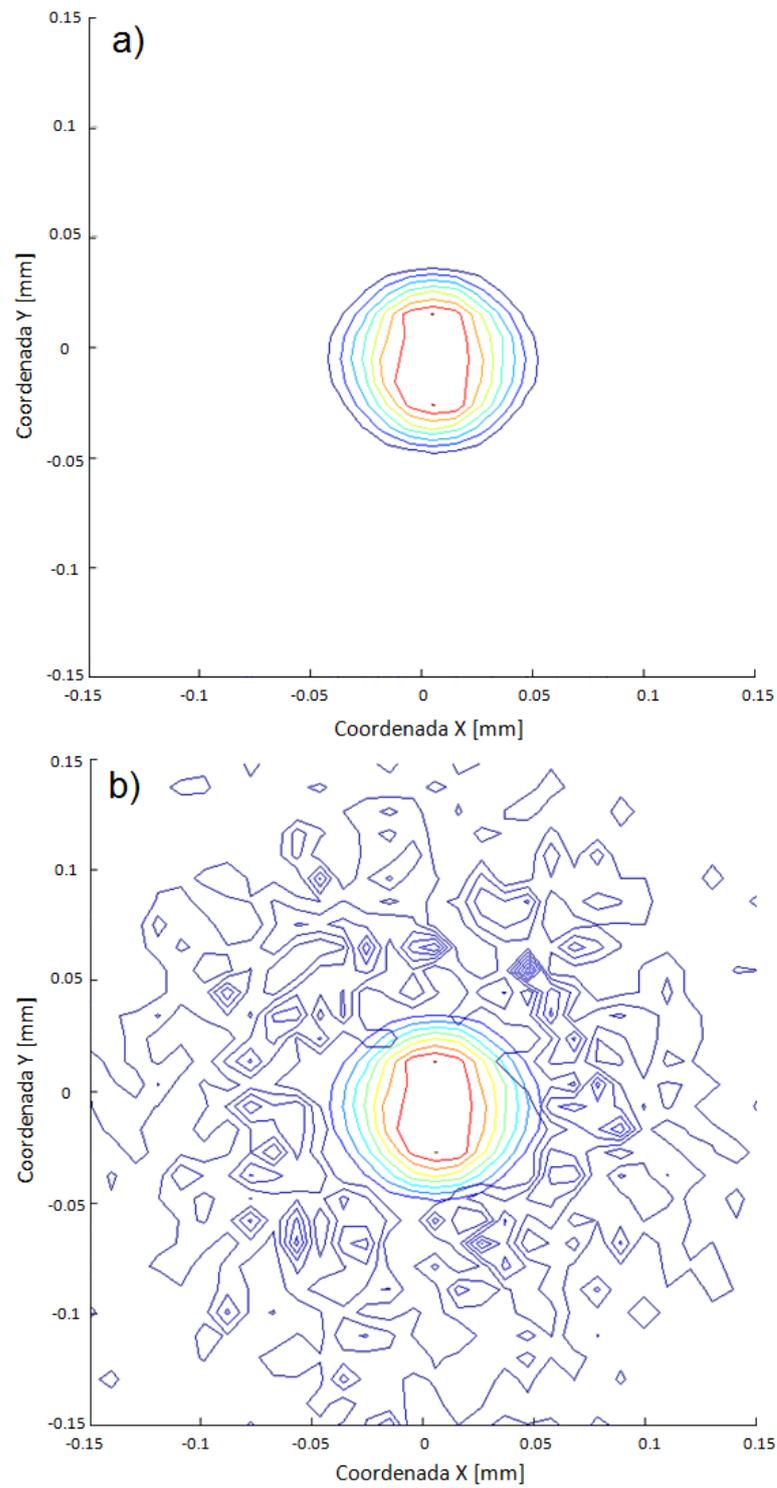


Figura 3.25: Comparación entre simulaciones **a)** Sin considerar la transmisión a través de las paredes del capilar. **b)** Considerando todos los parámetros.

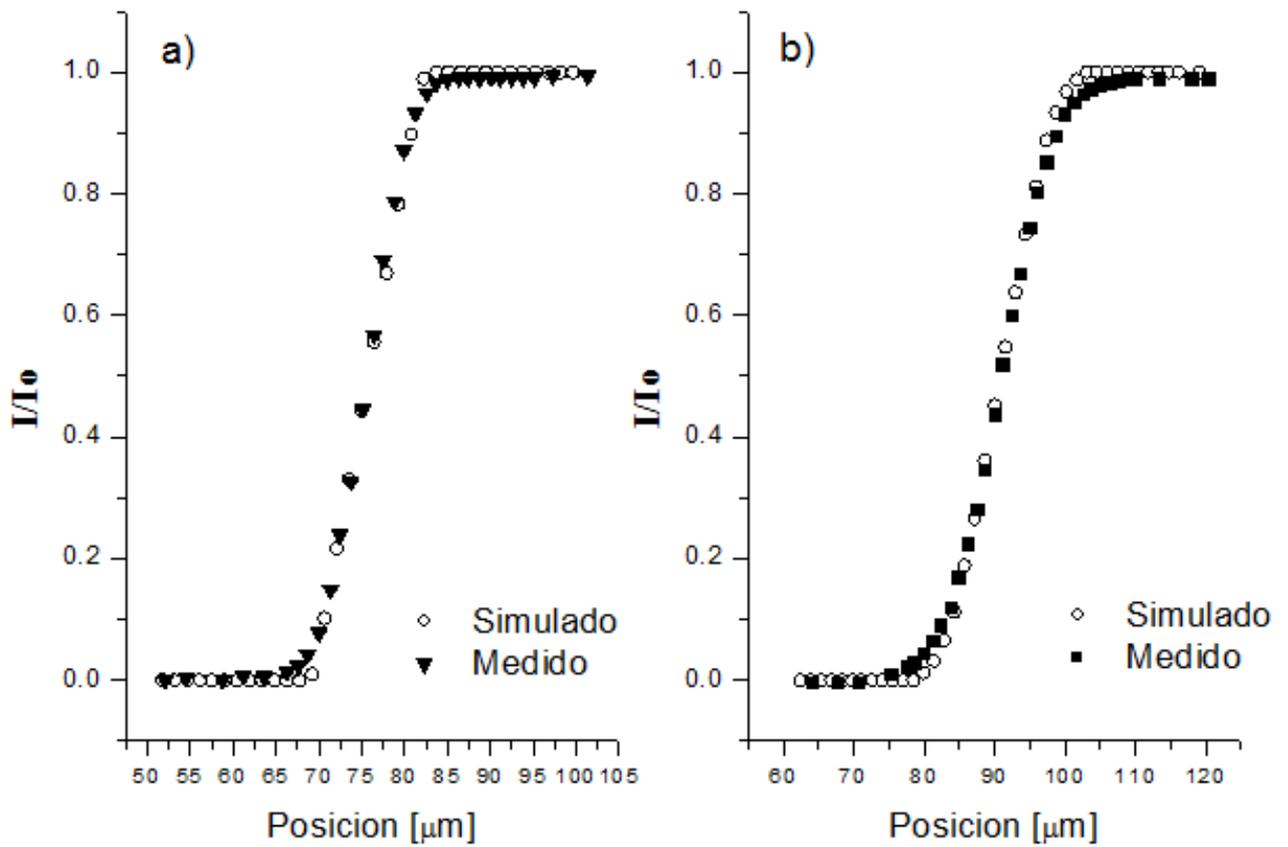


Figura 3.26: Intensidades medidas y simuladas para dos distancias diferentes entre el detector y la lente: **a)** a 1 mm y **b)** a 10 mm. El valor del FWHM para la simulación en **a)** es 22,1 μm mientras que el medido es 22,3 μm . En **b)** el FWHM de la simulación es 34,5 μm y de la medición 34,7 μm .

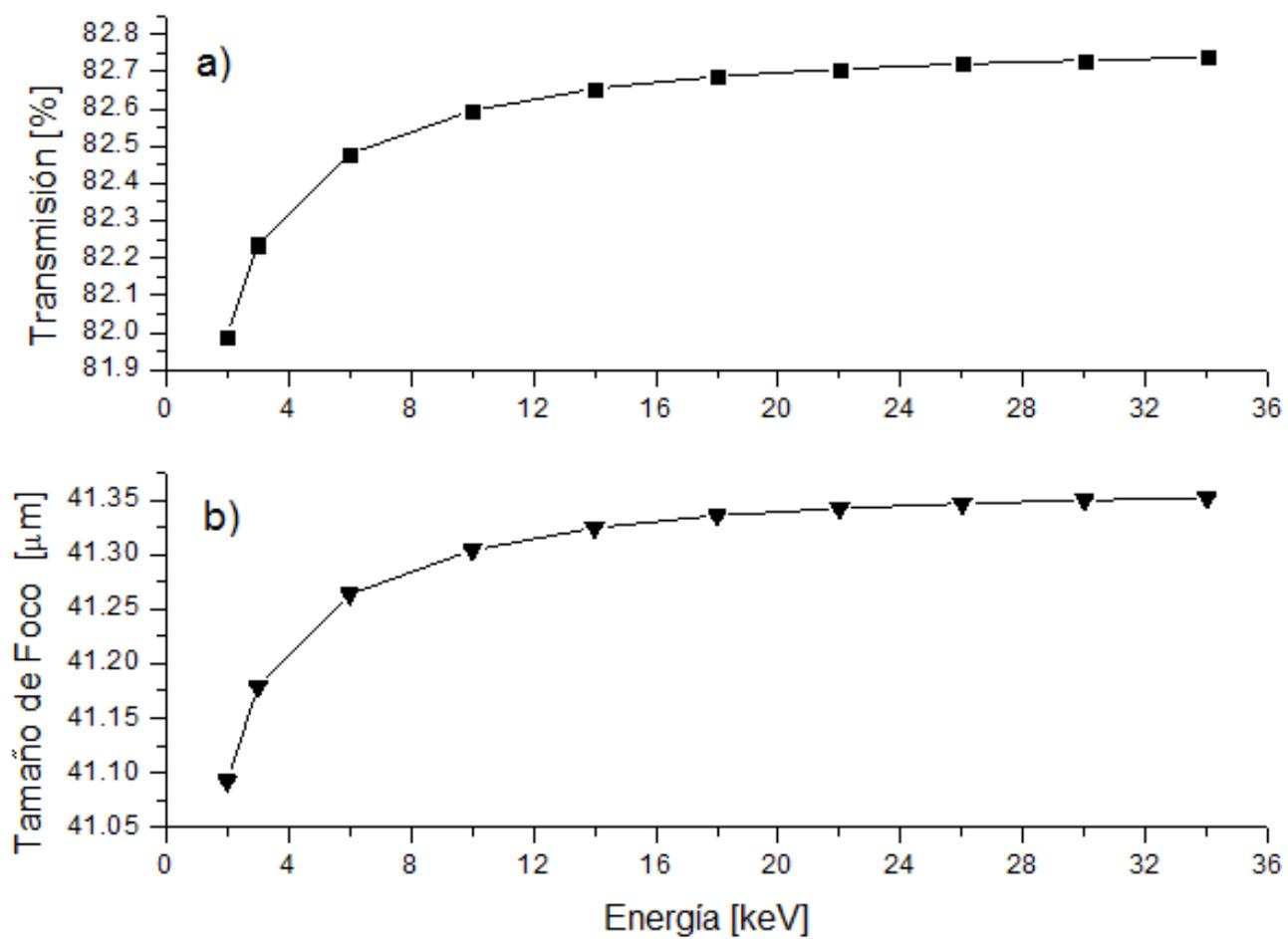


Figura 3.27: a) Transmisión de la lente y b) tamaño de foco a 15 mm.

Bibliografía

- [1] Kumakhov M. A., Channeling of photons and new x-ray optics, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B, 48:283 (1990)
- [2] Kumakhov M. A. y Komarov F. F., Multiple reflection from surface X-ray optics, Phys. Rev. 191, 289:350 (1990)
- [3] MacDonald C. A. y Gibson W. M., Applications and Advances in Policapillary Optics, X-Ray Spectrom. 32, 258:268 (2003)
- [4] Thiel D. J., Bilderback D. H., Lewis A. y Stern E. A., Submicron Concentration and Confinement of Hard X-Rays, Vol. 317, Issue 3, Pages 597-600 (1992)
- [5] Liu A., Simulation of A-Ray Propagation in a Straight Capillary, Mathematics and Computers in Simulation, Vol. 65, Issue 3, Pages 251-256 (2004)
- [6] Vincze L., Janssens K., Adams F., Rindby A., Engstrijm P. y Riekel C., Optimization of tapered capillary optics for use at the Microfocus Beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1999)
- [7] Bennett H. E. y Porteus J. O., Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence, Journal of the Optical Society of America, Vol. 51, n. 2 (1961)
- [8] Boer D. K. G., Influence of the roughness profile on the secular reflectivity of x rays and neutrons, Phy. Rev. B, Vol. 49, n 9 (1994)
- [9] Stoev K. y Sakurai K., Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry, The Rigaku Journal Vol. 14, n 2 (1997)
- [10] Bilderback D. H., Thiel D. J., Pahl R. y Brister K. E., X-Ray Applications with Glass-Capillary Optics, J. Synchrotron Radiat., 1: 37-42 (1994)
- [11] James R. J., The Optical Principles of The Diffraction of X-Rays, Ox Bow Press, Connecticut, EUA (1982)
- [12] Hetch E. y Zajac A., Optics, Addison-Wesley Publishing Company of Reading, Massachusetts, EUA (1974)
- [13] Sánchez H. J. y Pérez C. A., J. Trace and Microprobe Technique 16 (4), 501-512 (1998)
- [14] Born M. y Wolf E., Principles of Optics, Pergamon Press, Nueva York, cap. 1, p 52 (1980)
- [15] Biermanns A., X-Ray-Reflectometry, Experimentelle Übungen zur Physik für Fortgeschrittene (2007)

- [16] Nakano J., Fukamachi T. y Hayakawa K., The Influence of Surface Roughness on X-Ray Total Reflection Spectra, *J. Appl. Phys.* 17-2, 329-331 (1978)
- [17] Thiel D., Stern E., Bilderback D. y Lewis A., Focusing of synchrotron radiation using tapered glass capillaries, *Physica B*, 158, 314 (1989)
- [18] Hoffman S., Thiel D. y Bilderback D., Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators, *Nucl. Instrum. Methods*, A347, 384 (1994)
- [19] Engstrom P., Larsson S., Rindby A., Buttkewitz A., Garbe S., Gaul G., Knijchel A. y Lechtenberg F., A submicron synchrotron x-ray beam generated by capillary optics, *Nucl. Instrum. Methods*, A302, 547 (1991)
- [20] Stern E., Kalman Z., Lewis A. y Liebermann K., Simple method for focusing x rays using tapered capillaries, *Applied Optics*, 27, 5135 (1988)
- [21] Kim K., Brewed D., Brown F. y Stern E., Use of the program SHADOW in designing a capillary focusing beamline, *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (9), (1996)
- [22] Voss K. F., Kim K. H., Stern E. A., Brown F. C. y Heald S. M., A capillary concentrator for an x-ray microprobe, *Nucl. Instrum. Methods*, A347,390 (1994)
- [23] Stanworth J. E., *Physical Properties of Glass*, Clarendon Press (1950)
- [24] Broll N. y Chateaubourg P., Spectral distribution from end window X-ray tubes, *JCPDS - International Centre for Diffraction Data* (1999)
- [25] Poletti M., Goncalves O. y Mazzaro I., X-ray scattering from human breast tissues and breast-equivalent materials, *Phys. Med. Biol.* 47, 47-63. (2002)
- [26] Kidane G., Speller R. D., Royle G. J. y Hanbty A. M., X-ray scatter signatures for normal and neoplastic breast tissues, *Phys. Med. Biol.*, (1999)
- [27] Cornaby S., *The Handbook Of X-Ray Single-Bounce Monocapillary Optics, Including Optical Design And Synchrotron Applications*, Cornell University (2008)
- [28] Duran Group publication, Duran Precision Bore Tubing, www.duran-group.com (2016)
- [29] Pérez C., Radtke M., Sánchez H., Tolentino H., Neuenschwander R., Barg W., Rubio M., Silveira Bueno M., Raimundo I. y Rohwedder J., Synchrotron radiation X-Ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments, *X-Ray Spectrometry*, Vol. 28, Iss. 5, p. 320-326 (1999)
- [30] Sosa C., Stoytschew V., Leani J., Sánchez H., Pérez C. y Perez R., Calibration Method for Confocal X-Ray Microanalysis with Polychromatic Excitation, *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2015, Article ID 368054, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/368054> (2015)
- [31] Pérez C., Análisis por Microfluorescencia de rayos x con radiación sincrotrón utilizando óptica capilar: principios, desarrollos y aplicaciones. *FaMAF* (2004)

Capítulo 4

Método Experimental para la Obtención del Perfil del Haz de Excitación

Para estudiar los perfiles de dispersión de muestras biológicas y materiales tejido-equivalentes (sobre todo en las regiones donde existe interferencia constructiva), es necesario conocer el perfil del haz de excitación y verificar que la utilización de lentes focalizadoras no introduce picos espurios. El método presentado en este capítulo se desarrolló con el objetivo de obtener toda la información posible del haz incidente y la forma del perfil en función de la energía. Finalmente los resultados se contrastaron con simulaciones para validar el método.

4.1. Introducción

En los experimentos de XRF y de μ -XRD es fundamental conocer el espectro de excitación ya que ello permite modelar la señal registrada por el detector. En el caso particular de la XRF la cuantificación de elementos por Parámetros Fundamentales [PF] se desarrolla en base a una completa descripción del haz incidente [1–3]. En μ -XRD la obtención de los perfiles de difracción característicos de los materiales requiere la deconvolución del espectro dispersado donde el conocimiento completo del haz de excitación es esencial.

Cuando se emplean lentes capilares como focalizadoras, la distribución en energía del haz no se puede determinar directamente debido a la alta intensidad de fotones. Una solución a este problema sería alejar el detector del foco de la lente, sin embargo la divergencia del haz y la dependencia del espectro con la dirección de emisión hacen que este método no sea preciso. Es por ello que la determinación del perfil del haz incidente debe ser realizada de forma indirecta. En este sentido los procedimientos disponibles pueden ser clasificados en dos grupos de acuerdo a las mediciones necesarias para su implementación. En uno de estos grupos se estudia la dispersión de rayos x [4, 5] y en el otro la inducción de XRF en *muestras blanco* [6, 7, 9].

El método de dispersión de rayos x emplea la dispersión en una matriz liviana a fin de caracterizar el espectro de excitación. Aunque la precisión alcanzada es buena, la determinación depende fuertemente de efectos difíciles de modelar para energías bajas, como la respuesta del detector, el cambio en energía Compton y la múltiple dispersión. Estos efectos no están presentes en los basados en la inducción de XRF.

Una de las primeras técnicas que emplearon la inducción de XRF en muestras blanco fue desarrollada por Delgado [6]. Se basa en la medición de la intensidad XRF de un conjunto de especímenes gruesos con energías cubriendo el intervalo de emisión de la fuente de rayos x. El método tiene la ventaja de no requerir ningún tipo de información sobre la fuente. Como contrapartida, el resultado es la distribución espectral acumulativa, es decir la integral de la distribución en energía del espectro de emisión de la fuente. Esto implica que es necesaria la reformulación del procedimiento de cuantificación por PF, para poder escribir las ecuaciones de Sherman en términos de la distribución espectral acumulativa.

Cuando se utilizan lentes concentradoras, la dependencia de la ganancia de la lente con la energía afecta la distribución del espectro de excitación. Un método desarrollado por Wolff *et al.* [7] emplea el teorema del valor medio para obtener la transmisión de la lente (3.4.3) modelando su dependencia con la energía en forma empírica. El mismo consiste en la medición de las líneas $K\alpha$ de XRF de películas delgadas con energías cubriendo el rango de emisión de la fuente. Sin embargo es necesario conocer el espectro del tubo de rayos x.

En este capítulo se desarrolló y validó un procedimiento para la determinación de la distribución en energía del espectro de excitación en microanálisis por rayos x [8]. El mismo emplea un conjunto de muestras gruesas puras con energías de emisión XRF en el mismo rango que las de la fuente. El método propuesto es una extensión del presentado por Wolff *et al.* incorporando las ventajas del de Delgado. No requiere ninguna información sobre la fuente siendo el desarrollo totalmente empírico, como resultado se obtiene el perfil de excitación en la muestra en función de la energía. La validación del método se llevó a cabo cuantificando por μ -XRF muestras patrón de concentraciones certificadas.

4.2. Parámetros involucrados en la forma del perfil

En el desarrollo que se presenta a continuación se asumió la geometría $45^\circ - 45^\circ$ para la μ -XRF ya que es la utilizada usualmente en espectrómetros destinados al microanálisis por XRF. Esto significa que los haces incidente y detectado forman 90° entre sí y 45° con la muestra. Las muestras blanco fueron consideradas de espesor infinito para una mayor robustez en la calibración aunque el desarrollo es igualmente válido para muestras de cualquier espesor incorporando factores de corrección apropiados. El modelo de parámetros fundamentales aplicado al arreglo experimental propuesto da lugar a la siguiente expresión matemática para el flujo de fotones detectados de la emisión XRF producida por un elemento i :

$$N_i(E_{Fi}) = \int_{E_{Bi}}^{E_{max}} \frac{dN_0}{dE}(E)K(E_{Fi}, E)dE \quad (4.1)$$

donde dN_0/dE es la distribución en energía del haz de excitación y K es el núcleo de la ecuación dado por:

$$K(E_{Fi}, E) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi}\epsilon(E_{Fi})e^{-\mu_{air}(E_{Fi})\rho_{air}t} \frac{\sqrt{2}C_i a_i(E)}{(\mu(E_{Fi}) + \mu(E))} (1 + H_i) \quad (4.2)$$

con:

$$a_i(E) = \sigma_i(E)\omega_i p_i \left(1 - \frac{1}{j_i}\right) \quad (4.3)$$

La nomenclatura utilizada en las ecuaciones es resumida en el Cuadro 4.2.

Cuando la fuente de fotones es un tubo de rayos x, la distribución en energía está compuesta por una curva continua producto de la radiación de frenado o *bremstrahlung* y por varias líneas

Cuadro 4.1: Descripción de los parámetros empleados

$N_i(E_{Fi})$	Número de fotones XRF detectados, emitidos por el elemento i
E_{Bi}	Borde de absorción para la emisión XRF del elemento i
E_{max}	Energía máxima del espectro de excitación
E_{Fi}	Energía de la emisión XRF del elemento i
$dN_0/dE(E)$	Distribución en energía del espectro de excitación evaluada en la energía E
$\Delta\Omega$	Ángulo sólido subtendido por el detector
$\epsilon(E_{Fi})$	Eficiencia del detector a la energía E_{Fi}
$\mu_{air}(E_{Fi})$	Coefficiente de atenuación másico para aire a la energía E_{Fi}
ρ_{air}	Densidad másica del aire
t	Longitud del camino recorrido en aire por el haz detectado
C_i	Fracción másica del elemento i en la muestra
$\sigma_i(E)$	Coefficiente fotoeléctrico másico del elemento i a la energía E
ω_i	Rendimiento de la fluorescencia para la capa excitada del elemento i
p_i	Fracción de línea del elemento i
j_i	Razón de salto para la capa excitada del elemento i
$\mu(E)$	Coefficiente de atenuación másico para la muestra de densidad ρ a la energía E
H_i	Contribución de la excitación secundaria en la emisión XRF del elemento i

discretas asociadas a la radiación característica del material del ánodo. Para mayor simplicidad estas partes serán determinadas separadamente.

4.2.1. Radiación característica

Las líneas discretas de la radiación característica de un tubo de rayos x se pueden determinar indirectamente analizando la dispersión en una muestra de matriz liviana. En este caso cada pico característico produce dos nuevas líneas en el espectro de dispersión, una a la misma energía por dispersión Rayleigh y otra a una energía menor cumpliendo con la relación Compton presentada en 2.26. Para un blanco delgado de espesor d el modelo de parámetros fundamentales predice similares comportamientos para las intensidades de ambas líneas.

El flujo de fotones detectados N_{Ls} que han sido dispersados por alguno de los procesos mencionados, para una línea característica de energía E_L e intensidad N_{0L} se describe como:

$$N_{Ls} = K_{Ls}(E_{Ls}, E_L)N_{0L} \quad (4.4)$$

donde E_{Ls} es la energía de la línea dispersada y K_{Ls} es el núcleo de la ecuación dado por:

$$K_{Ls}(E_{Ls}, E_L) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \epsilon(E_{Ls}) e^{-\mu_{air}\rho_{air}t} \sqrt{2} \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_L) \frac{[1 - \exp((\mu(E_{Ls}) + \mu(E_L))\sqrt{2}\rho d)]}{\mu(E_{Ls}) + \mu(E_L)} \quad (4.5)$$

Aquí $d\sigma/d\Omega$ representa la sección transversal diferencial para la dispersión coherente o incoherente evaluada para un ángulo de dispersión de 90° según la línea seleccionada. En el caso particular de la dispersión coherente, $E_L = E_{Ls}$ y el núcleo 4.5 adopta la forma:

$$K_{Ls}(E_L, E_L) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \epsilon(E_L) e^{-\mu_{air}\rho_{air}t} \sqrt{2} \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_L) \frac{[1 - \exp(2\sqrt{2}\mu(E_L)\rho d)]}{2\mu(E_L)} \quad (4.6)$$

Las ecuaciones mencionadas toman validez sólo para la dispersión de primer orden en la muestra, lo cual implica que el espesor d es suficientemente pequeño como para despreciar las interacciones de orden superior. En términos matemáticos esto significa que d debe ser considerablemente menor que el camino libre medio de la radiación:

$$d \ll \frac{1}{\mu(E_L)} \quad (4.7)$$

De la ecuación 4.4 es posible calcular el flujo de fotones para cada una de las líneas características estudiando la dispersión coherente e incoherente y evaluando el núcleo K_{Ls} . Para ello se desarrolló un programa en el lenguaje FORTRAN y se lo empleó para una precisa evaluación de los parámetros utilizados en 4.5. El programa requirió la entrada de las dimensiones transversales del haz de excitación, el espesor y la composición de la muestra, la distancia muestra-detector y las dimensiones del colimador en el detector.

4.2.2. Espectro continuo

El procedimiento propuesto está basado en el segundo teorema del valor medio para integrales, que establece que para una función continua $f(x)$ y una función positiva e integrable $g(x)$ existe un número x_m tal que:

$$\int_a^b f(x)g(x)dx = f(x_m) \int_a^b g(x)dx \quad (4.8)$$

con $a < x_m < b$. El número $f(x_m)$ es llamado el promedio g -pesado de f en el intervalo $[a, b]$. Si f representa la parte continua del espectro de excitación y g el núcleo de la ecuación 4.1 entonces el teorema aplicado sobre los espectros XRF de un conjunto de materiales blanco conduce a un proceso de deconvolución. En este procedimiento las energías de emisión XRF deben cubrir el rango de energías de la fuente de rayos x. Para el caso particular del elemento i presente en uno de los blancos tenemos:

$$N_{cij} = \frac{dN_{c0}}{dE}(E_{mi}) \int_{E_{Bi}}^{E_{Bj}} K(E_{Fi}, E)dE \quad (4.9)$$

donde dN_{c0}/dE es la parte continua de la distribución en energía del haz de excitación y N_{cij} es la contribución a la línea XRF del elemento i producido por dN_{c0}/dE en el intervalo $[E_{Bi}, E_{Bj}]$. Los elementos son ordenados con bordes de absorción gradualmente decrecientes para simplificar la descripción del proceso iterativo requerido para el cálculo de E_{mi} . Evidentemente mientras E_{Bj} se encuentre más próximo a E_{Bi} será más sencillo obtener E_{mi} . Sin embargo, en regiones donde dN_{c0}/dE es una función decreciente, E_{mi} será próximo a E_{Bi} inclusive en intervalos $[E_{Bi}, E_{Bj}]$ más anchos puesto que para todos los elementos el núcleo (4.2) también es una función decreciente con la energía (ver Figura 4.1).

El valor E_{mi} debe ser calculado ajustando la ecuación 4.9 al valor experimental de N_{cij} . Este se obtiene mediante la medición de N_i y la determinación previa del espectro de excitación para energías superiores a E_{Bj} utilizando la siguiente ecuación:

$$N_{cij} = N_i - \int_{E_{Bj}}^{E_{max}} \frac{dN_0}{dE}(E)K(E_{Fi}, E)dE \quad (4.10)$$

El espectro del haz de excitación para energías mayores a E_{Bj} se determina cuando los bordes de absorción de los elementos analizados cubren el intervalo desde E_{Bj} hasta E_{max} . En este caso

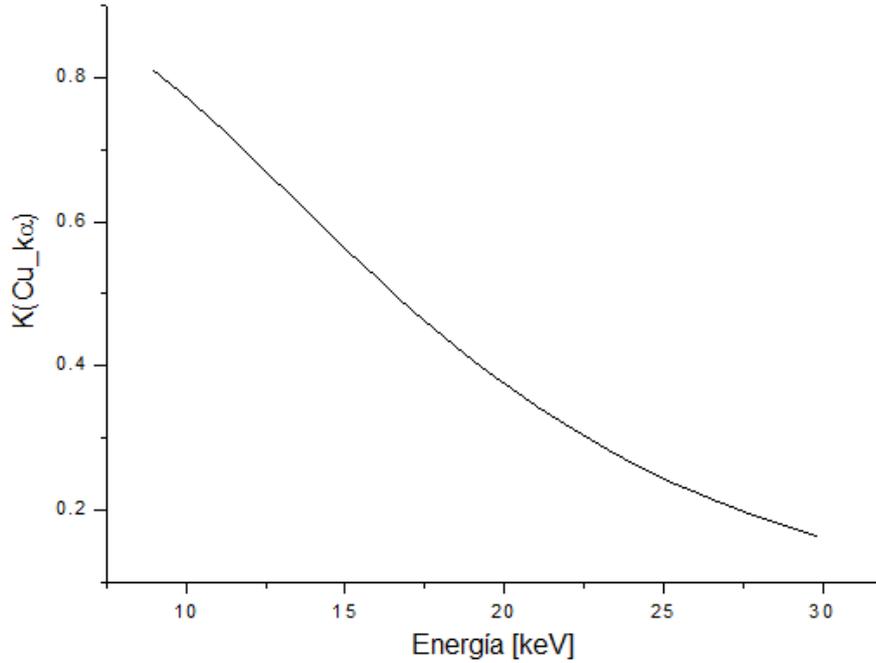


Figura 4.1: Dependencia en energía del núcleo K presentado en la ecuación 4.2 para la línea K_{α} del Cobre.

el proceso descrito puede ser repetido iterativamente hasta obtener un conjunto de puntos experimentales ($E_{mk}, dN_{c0}/dE(E_{mk})$) para $k = j \dots N$. De esta manera la información extraída desde elementos con bordes de absorción superiores a E_{Bj} se utiliza para reducir el intervalo de búsqueda de E_{mi} . Este proceso iterativo está inspirado en el método de Delgado que fue originalmente desarrollado para obtener la distribución espectral acumulativa del espectro de excitación [6].

En el caso en que una línea característica esté contenida en el intervalo entre E_{Bi} y E_{Bj} , su contribución a la intensidad de XRF del elemento estudiado debe ser sustraída de N_i para obtener N_{cij} mediante la siguiente expresión:

$$N_{cij} = N_i - \int_{E_{Bj}}^{E_{max}} \frac{dN_0}{dE}(E)K(E_{Fi}, E)dE - K(E_{Fi}, E_L)N_{0L} \quad (4.11)$$

Para esto las intensidades de las líneas características del espectro de excitación deben ser calculadas previamente a la determinación de la parte continua del espectro.

4.3. Instrumentación y metodología adoptada

Para los experimentos desarrollados y la validación del método propuesto se utilizó como fuente el tubo de rayos x con ánodo de Mo presentado en 3.3.1. Desde la ventana seleccionada el ánodo de la fuente se proyectó en un área de $0,4\text{mm} \times 1,26\text{mm}$. La lente que se utilizó fue un capilar cónico de 80,3 mm de longitud con $d_1=770 \mu\text{m}$, $d_2= 40 \mu\text{m}$, $d'_1=5,2 \text{ mm}$ y $d'_2= 2,7 \text{ mm}$ y una rugosidad $\sigma=30 \text{ \AA}$. La misma fue montada en un controlador manual de precisión marca Newport modelo Cat. LP-05A con cuatro posibles movimientos: arriba-abajo, derecha-izquierda, rotación horizontal y rotación vertical. Este dispositivo permitió realizar desplazamientos lineales con una resolución de $0,6 \mu\text{m}$ y rotaciones con una resolución angular de 1 mrad. El

portamuestras motorizado fue controlado por computadora con movimientos reproducibles en los tres ejes ortogonales debido al uso de tornillos de bolas recirculantes que permitieron una resolución espacial de 13 μm . Este dispositivo contaba con una última etapa manual que permitió inclinar la muestra con respecto al haz de incidencia para experimentos de difracción de rayos x.

La radiación de XRF fue colectada con un detector Si-PIN marca Moxtek modelo XPIN-XT, un amplificador marca Ortec modelo A590 y una placa Amptek MCA modelo 8000D. El detector fue ubicado perpendicular al haz de excitación con su eje en el plano horizontal. La distancia entre la ventana de entrada del detector y la superficie de la muestra fue de 12 mm. La eficiencia del detector se determinó mediante simulaciones Monte Carlo empleando el software PENELOPE [10] con datos de entrada suministrados por Moxtek. El detector se montó en un controlador manual de precisión con cinco posibles movimientos: arriba-abajo, adelante-atrás, derecha-izquierda, rotación horizontal y rotación vertical; este dispositivo fue desarrollado para la implementación en experimentos de difracción de rayos x y microanálisis en geometría confocal.

El método de calibración propuesto fue implementado empleando un bloque de estándares con 44 elementos puros dispuestos en un disco de metal de 32 mm de diámetro (Micro-Analysis Consultants Ltd.). La precisión del método fue testada empleando un bloque similar con 53 minerales de referencia (MAC-Micro-Analysis Consultants Ltd.) junto con dos discos de vidrio: vidrio de referencia Breitlander - código RM-BRE2 con 30 elementos y un vidrio de referencia certificado de BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing-Germany) - código BAM S005A con 28 elementos.

4.3.1. Método para la obtención del espectro de excitación

El microespectrómetro montado fue operado a 30 kV y 20 mA. Los elementos analizados del bloque de estándares disponible fueron aquellos con líneas $K\alpha$ o $L\alpha$ en el rango de energías del espectro de excitación. Se seleccionaron las líneas $K\alpha$ y $L\alpha$ debido a que poseían la intensidad XRF más alta y sus expresiones matemáticas en el modelo de parámetros fundamentales involucran solamente un borde de absorción a diferencia de otras líneas XRF como por ejemplo $L\beta$. En consecuencia, los elementos analizados fueron Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Pb, Sr, Y, Zr, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd e In siendo Pb el único estudiado mediante la línea $L\alpha$. El tiempo de adquisición para todos los elementos fue 300 s excepto para Ag, Cd e In para los cuales se emplearon 600 s debido a que las tasas de conteo registradas fueron bajas. Las intensidades FRX se obtuvieron utilizando el software AXIL [11].

Las líneas características $K\alpha$ y $K\beta$ del tubo de rayos x fueron calculadas midiendo la dispersión del haz en una lámina de 0,5 mm de espesor de PMMA de alta pureza. El camino libre medio para las líneas Mo- $K\alpha$ y Mo- $K\beta$ es 7,6 mm y 14,7 mm, respectivamente, lo cual justifica desprestigiar contribuciones de alto orden en el modelo de dispersión de rayos x.

4.3.2. Método para medir la ganancia de la lente

Tal como se explicó en la sección 3.3.3, la ganancia G de una lente de capilar está definida como:

$$G = \frac{I_{Cap}}{I_0} \quad (4.12)$$

donde I_{Cap} es el número de fotones que atravesaron el capilar e I_0 los fotones que atraviesan el sistema de colimadores de la Figura 3.10. Debido a la dificultad práctica de obtener un colimador

de las dimensiones de la salida del capilar ($d_2= 40 \mu\text{m}$) se determinó I_0 indirectamente midiendo la intensidad I'_0 para un colimador de $500 \mu\text{m}$ y luego se calculó I_0 de la forma:

$$I_0 = \left(\frac{40\mu\text{m}}{500\mu\text{m}} \right)^2 I'_0 \quad (4.13)$$

Para obtener experimentalmente la ganancia, se requiere la determinación de los fotones que ingresan a la lente y que emergen de la misma. El flujo de fotones y el espectro de emisión del tubo de rayos x sin la lente se obtuvieron a través del método semiempírico desarrollado por Mainardi *et al.* en [12]. El mismo se escogió porque su implementación es considerablemente más simple que el modelo propuesto en el presente trabajo. Claramente el método descrito en [12] sólo puede utilizarse para determinar I_0 y no I_{Cap} ya que requiere el conocimiento previo de la forma del perfil en función de la energía.

En el arreglo experimental los dos colimadores perfectamente alineados fueron empleados para seleccionar con precisión los fotones que ingresarían al interior de la lente (ver Figura 4.2 a)). El mismo arreglo experimental pero incluyendo el capilar fue empleado para determinar el espectro del flujo de fotones emergentes utilizando el método desarrollado (ver Figura 4.2 b)). En ambos casos el tubo de rayos x fue operado a 30 kV y 20 mA.

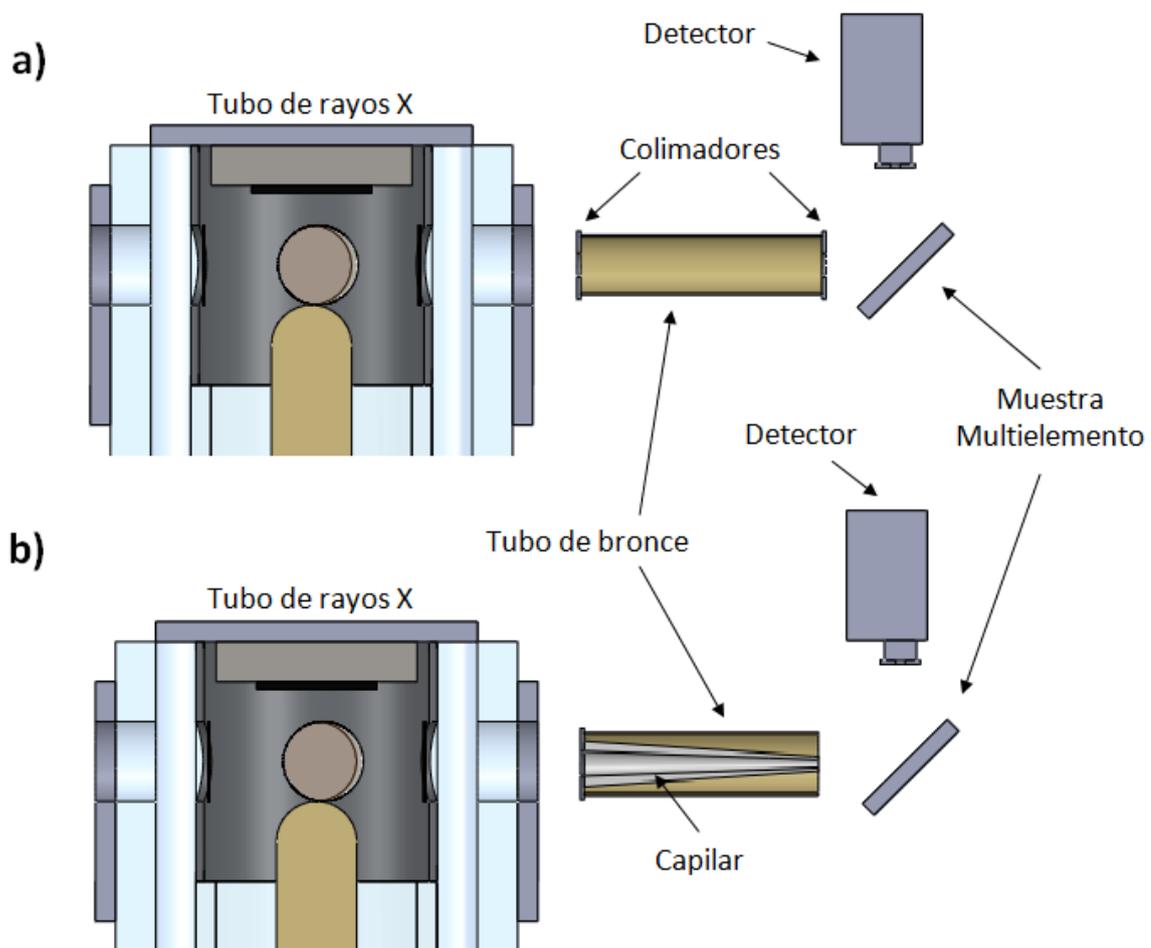


Figura 4.2: Arreglos experimentales utilizados para determinar el espectro de excitación sin lente a) y con lente b).

4.4. Determinación del espectro de excitación

En la Figura 4.3 se presenta la distribución en energías de la parte continua del espectro de excitación del espectrómetro μ -FRX. Los cálculos involucrados fueron realizados en dos etapas: en la primera se evaluaron las líneas características ajustando la dispersión de rayos x producida por una lámina delgada de PMMA. El modelo teórico de ajuste, descrito en la sección 4.2 emplea las secciones eficaces diferenciales para la dispersión coherente e incoherente tabuladas por Hubbell et al. [13], y los coeficientes másicos fotoeléctricos y de atenuación de McMaster et al. [14]. Un código de simulación Monte Carlo escrito en lenguaje FORTRAN consideró todas las posibles trayectorias de los fotones que alcanzan el detector y permitió obtener el núcleo de dispersión descrito en la ecuación 4.5. En la segunda etapa de los cálculos se determinó la parte continua del espectro de excitación. Se desarrolló un código específico en Octave 3.6.2 para el ajuste del modelo de parámetros fundamentales a las intensidades XRF medidas. El programa empleó los coeficientes másicos fotoeléctricos y de atenuación de McMaster et al. [14], los valores de producción de fluorescencia de Krause [15] y las fracciones de línea extraídas de [16]. Las ionizaciones indirectas en la subcapa L_3 del plomo creadas por efecto Coster-Kronig fueron evaluadas utilizando las probabilidades de Krause [15].

En los cálculos de la parte continua del espectro de excitación los valores para N_{cij} fueron obtenidos tomando $j = (i + 2)$ con objeto de reducir las incertidumbres. Se observó que la selección $j = (i + 1)$ incrementa la dispersión de los puntos experimentales mientras que valores más altos para j complica la búsqueda de las energías medias E_{mi} . La baja dispersión obtenida para los puntos experimentales (ver Cuadro 4.2) es un buen indicador de la precisión del método propuesto. La ganancia de la lente obtenida experimentalmente mediante los espectros de excitación con y sin el capilar es mostrada en la Figura 4.4. En la misma se presenta también el resultado de la ganancia simulada utilizando el método desarrollado en la Sección 3.4 para este capilar.

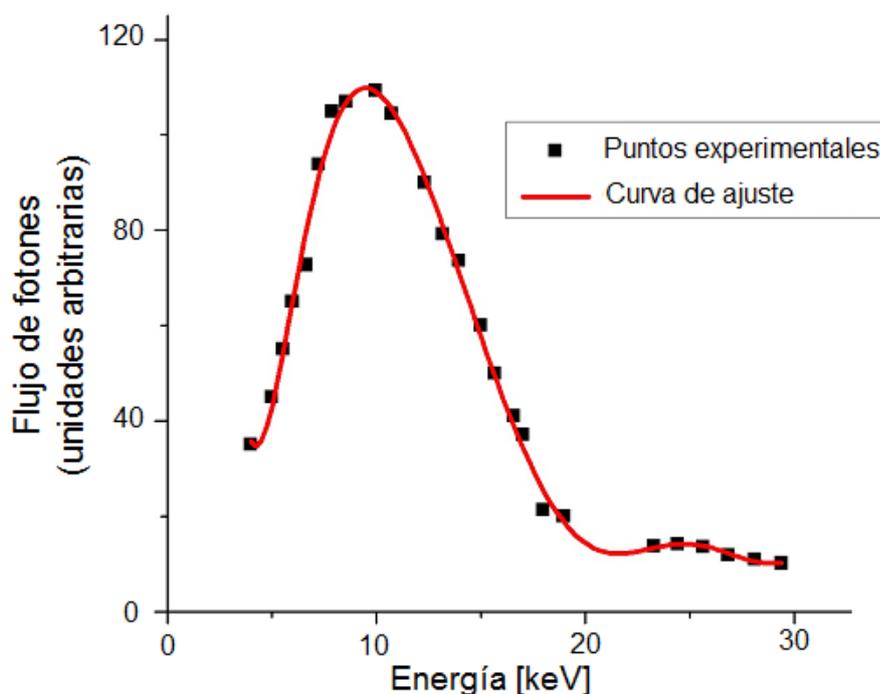


Figura 4.3: Parte continua del espectro de excitación.

La correlación entre los resultados experimentales y la simulación demuestra que las prediccio-

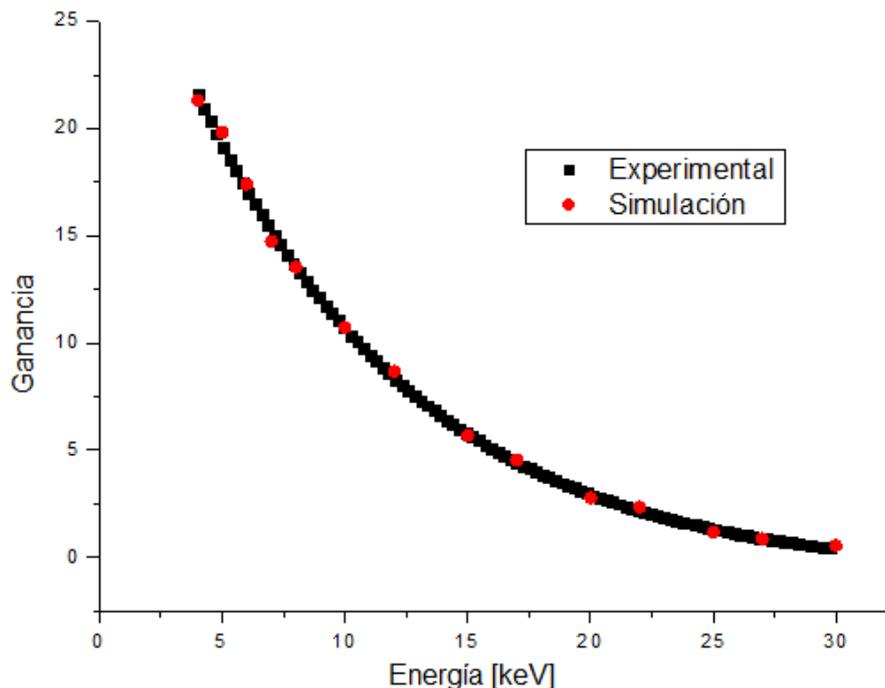


Figura 4.4: Ganancia de la lente obtenida experimentalmente y mediante simulación.

nes teóricas concuerdan con los datos experimentales y refuerza la validez de las simulaciones.

4.5. Cuantificación de estándares de referencia

El espectro de excitación calculado se utilizó para la cuantificación por parámetros fundamentales de muestras estándares mediante μ -XRF. Las intensidades XRF fueron obtenidas ajustando funciones de Voigt a las líneas de fluorescencia de los espectros, utilizando el software Axil [11]. Los cálculos fueron llevados a cabo empleando un código propio escrito en Octave 3.6.2 que incluyó las contribuciones por reforzamiento. Cada muestra fue medida en tres diferentes puntos y la media aritmética de las intensidades de XRF fue tomada como el mejor estimador posible. De el bloque de 53 minerales estándares fueron seleccionadas 10 muestras debido a que no todos los compuestos tenían líneas de emisión en el rango calibrado. Además, se consideraron únicamente elementos sin superposición de líneas para evitar que el procesamiento de los espectros influya en los resultados. La lista de materiales de referencia se muestra en el Cuadro 4.3. En los casos de los vidrios, la fracción másica del oxígeno fue calculada aceptando los estados de oxidación suministrados en los certificados.

En la Figura 4.5 se muestra un espectro de XRF obtenido de una de las muestras estándares multielementos, utilizada para validar el método propuesto. Se pueden observar los picos de fluorescencia de los distintos elementos barriendo todo el rango de energías de la fuente de excitación.

La desviación relativa porcentual de las concentraciones calculadas se graficó como función de los valores certificados y se muestra en la Figura 4.6. Como era de esperarse, la calidad del análisis cuantitativo depende de las concentraciones absolutas del elemento estudiado presente en la muestra. La mayoría de los cálculos obtenidos ajustan los datos certificados dentro del

Cuadro 4.2: Lista de elementos puros del bloque de estándares MAC empleados para obtener la parte continua del espectro de excitación. E_{Fi} es la energía media de la línea XRF medida del elemento i , E_{Bi} es el borde de absorción asociado, E_{mi} es la energía media calculada y %RD es la desviación relativa porcentual del ajuste del flujo de fotones FRX.

Elementos	Z_i	E_{Fi}	E_{Bi}	E_{mi}	%RD
Sc	21	4.088	4.489	4.950	5 %
Ti	22	4.508	4.963	5.450	4 %
V	23	4.948	5.462	5.893	3 %
Cr	24	5.411	5.987	6.357	2 %
Mn	25	5.895	6.535	7.264	3 %
Fe	26	6.400	7.109	7.901	3 %
Co	27	6.925	7.707	8.566	2 %
Ni	28	7.472	8.329	9.978	4 %
Cu	29	8.041	8.978	10.734	2 %
Zn	30	8.631	9.657	11.330	3 %
Ge	32	9.876	11.100	13.180	2 %
As	33	10.532	11.860	13.963	3 %
Se	34	11.210	12.649	15.012	4 %
Pb	82	10.542	13.041	15.671	5 %
Sr	38	14.142	16.101	16.566	2 %
Y	39	14.933	17.032	17.440	2 %
Zr	40	15.746	17.993	17.993	2 %
Nb	41	16.584	18.981	18.981	2 %
Ru	44	19.234	22.112	23.276	1 %
Rh	45	20.167	23.217	24.439	2 %
Pd	46	21.122	24.341	25.622	1 %
Ag	47	22.103	25.509	26.852	2 %
Cd	48	23.108	26.704	28.109	3 %
In	49	24.137	27.920	29.389	4 %

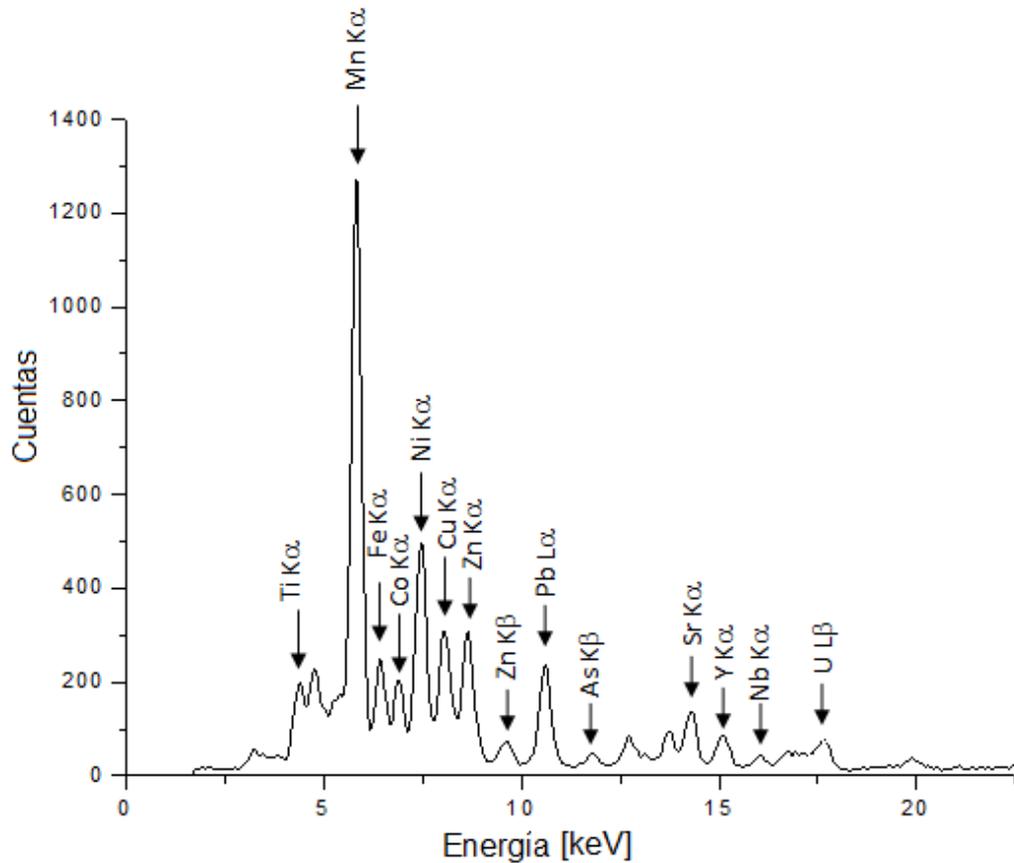


Figura 4.5: Espectro de XRF obtenido del vidrio multielemento E2 de Breitlander.

rango de $\pm 5\%$ para fracciones másicas mayores que 1% . Para fracciones másicas entre $0,1\%$ y 1% los valores calculados no se diferencian en más del 10% . Para elementos con fracciones menores, los resultados se encuentran dentro del rango del 15% .

4.6. Conclusiones y comentarios finales

En este capítulo se logró desarrollar un método para la determinación del espectro de excitación que además reforzó experimentalmente los cálculos de simulación obtenidos en los capítulos precedentes. Se pudo comprobar que las muestras estándares multielementos, de varios milímetros de espesor, pueden ser utilizadas como blancos para inducir la XRF y con ello determinar el espectro incidente. Además la posibilidad de excitar simultáneamente por XRF los diferentes elementos presentes en las muestras reduce considerablemente los tiempos de adquisición de los espectros. El análisis de los datos está basado en un proceso iterativo de deconvolución de la función de parámetros fundamentales de las intensidades de XRF, ampliando la aproximación propuesta por Wolff et al. [7], inspirados en el trabajo de Delgado [6]. El método no requiere ninguna información sobre la fuente de rayos x ni la dependencia con la energía de los parámetros de la lente, por lo que en principio es válido para cualquier tipo de óptica. El resultado del enfoque propuesto es la distribución en energía del espectro de excitación, útil para los análisis cualitativos y cuantitativos por μ -XRF y μ -XRD.

Cuadro 4.3: Materiales estándares de referencia empleados para validar el método propuesto.

Nombre	Proveedor	Tipo
E2	Breitlander	Vidrio multielemento
S005A	BAM	Vidrio multielemento
Yoduro de Plata (AgI)	MAC	Mineral natural
Metasilicato de Cinc (Zn_2SiO_4)	MAC	Mineral natural
Pentlandita ($(FeNi)_9S_8$)	MAC	Mineral natural
Bustamita ($(Mn,Ca)SiO_3$)	MAC	Mineral natural
Rutilo (TiO_2)	MAC	Mineral natural
Nickelina (NiAs)	MAC	Mineral natural
Magnetita (Fe_3O_4)	MAC	Mineral natural
Pirita (FeS_2)	MAC	Mineral natural
Zircón ($ZrSiO_4$)	MAC	Mineral natural
Dióxido de Estanio (SnO_2)	MAC	Mineral natural
Fosfuro de Galio (GaP)	MAC	Mineral natural

La simpleza y robustez del método tiene potencial en aplicaciones de micro-XRF y micro-XRD *in situ*.

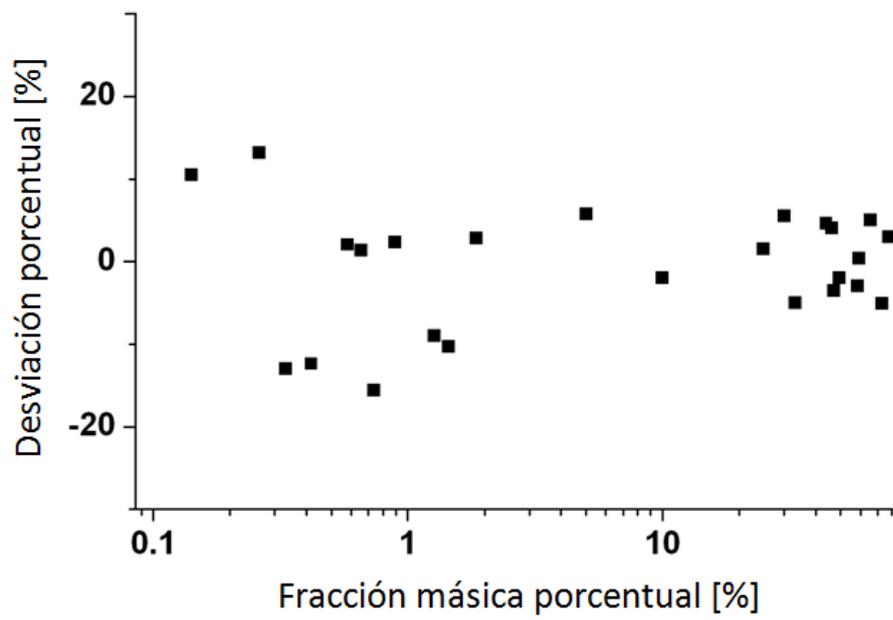


Figura 4.6: Desviación porcentual de las fracciones másicas calculadas comparada con los valores certificados.

Bibliografía

- [1] Sherman J., The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochim. Acta* 7:283-306. (1955)
- [2] Shiraiwa T., Fujino N., Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, *Jpn. J. Appl. Phys.* 5 886-899. (1966)
- [3] Criss J., Birks L., Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters. *Anal. Chem. Wash. DC U. S.* 40:1080-1086. (1968)
- [4] Elam W. T., Nicolosi J. A., Shen R. B., Scruggs B. E., Scatter spectra method for x-ray fluorescent analysis with optical components. US Patent 6845147B2. (2005)
- [5] Padilla R., Van Espen P., Abrahantes A., Janssens K., Semiempirical approach for standardless calibration in micro-XRF spectrometry using capillary lenses. *X-Ray Spectrom.* 34:19-27. (2005)
- [6] Delgado V., Indirect method for the determination of x-ray tube primary spectra: application to x-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrom.* 31:353-357. (2002)
- [7] Wolff T., Malzer W., Mantouvalou I., Hahn O., Kanngiesser B., A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B* 66: 170-178 (2011).
- [8] Perez R.D., Sosa C., Sbarato V., Leani J. y Sánchez H.J., Determination of X-ray excitation spectra in micro X-ray fluorescence spectrometry with capillary optics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 117, p. 23-28. (2016)
- [9] Barrea R., Mainardi R., Indirect method of x-ray spectra determination by XRF. *X-Ray Spectrom.* 25:190-195. (1996)
- [10] Salvat F., Fernández-Varea J. M., Acosta E. y Sempau J.: "PENELOPE, A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport", Proceedings of a Workshop/Training Course, OECD/NEA 5-7 noviembre de 2001 NEA/NSC/DOC19. ISBN:92-64-18475-9 (2001).
- [11] Van Dyck P. M., Van Grieken R., *Anal. Chem.* 52,1859 (1980).
- [12] Mainardi R. y Barrea R. Indirect method of x-ray spectra determination by XRF. *X-Ray Spectrom.* 25:190-195 (1996).
- [13] Hubbell J. H., Veigele V. J., Briggs E. A., Brown R. T., Cromer D. T. y Howerton R. J., Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4(3):471-538 (1975).

- [14] McMaster W. H., Kerr Del Grande N., Mallett J. H. y Hubbell J. H., Compilation of X-Ray Cross Sections. Lawrence Radiation Laboratory (Livermore) Report UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1, Universidad de California (1969).
- [15] Krause M. O., Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. J. Phys. Chem. Ref. Data 8(2):307-327 (1979).
- [16] Van Grieken R. y Markowicz A. A., Handbook of X-Ray Spectrometry. Segunda Edición, Marcel Dekker, Nueva York (2002).

Capítulo 5

Perfiles de Dispersión de Tejidos y Materiales Tejido-Equivalentes

En este capítulo se presenta una aplicación del instrumental desarrollado: se utiliza el difractómetro para estudiar perfiles de dispersión de tejidos mamarios y materiales tejido-equivalentes. Se desarrollan los métodos experimentales y se estudian los factores que intervienen en los procesos de adquisición de datos. Finalmente se presenta un método de corrección simplificado que permite comparar perfiles de dispersión de diversas muestras poniendo en evidencia la posibilidad de detectar distintos tipos de materiales amorfos y en principio distinguir entre tejido mamario normal y alterado (neoplásico).

5.1. Introducción

Se ha demostrado que la dispersión de rayos x combinada con las técnicas de adquisición de imágenes médicas es útil a la hora de diferenciar tejidos con características de atenuación de rayos x similares [1–4]. En la literatura es posible encontrar trabajos donde se muestra que mediante un análisis de XRD se puede discriminar tejido mamario normal y adiposo tanto como neoplásico, lo que convierte a la técnica en una poderosa herramienta de diagnóstico [2, 5–11]. En este sentido la EDXRD permite reducir el tiempo de adquisición y simplificar el sistema de detección [12]. Esto se debe al uso de detectores de estado sólido con alta resolución en energía permitiendo adquirir simultáneamente los perfiles de dispersión sin necesidad de un sistema mecánico complejo, como en el caso de la ADXRD.

En la EDXRD se irradia una muestra con un haz policromático con baja divergencia, manteniendo fijo el ángulo entre el haz y el detector. Usualmente esto se logra utilizando un arreglo de pequeños colimadores separados algunas decenas de centímetros uno de otro [5, 7, 9, 11, 13–19]. En este trabajo se propone la utilización de una lente capilar en el canal de excitación, lo que disminuye el tamaño del arreglo experimental a unos pocos centímetros permitiendo un instrumental compacto. La lente reduce el área de excitación y la divergencia del haz manteniendo un alto flujo de fotones, como resultado se obtiene un instrumento con capacidad de realizar análisis por μ -XRD.

5.2. Método de dispersión a bajo ángulo

Para realizar los análisis mediante microdifracción se eligió la configuración dispersiva en energía, en la que se estudiaron los perfiles de dispersión de las muestras con un haz polienergético (no polarizado) a ángulo fijo con un detector dispersivo en energías.

El esquema del arreglo experimental utilizado se presenta en la figura 5.1.

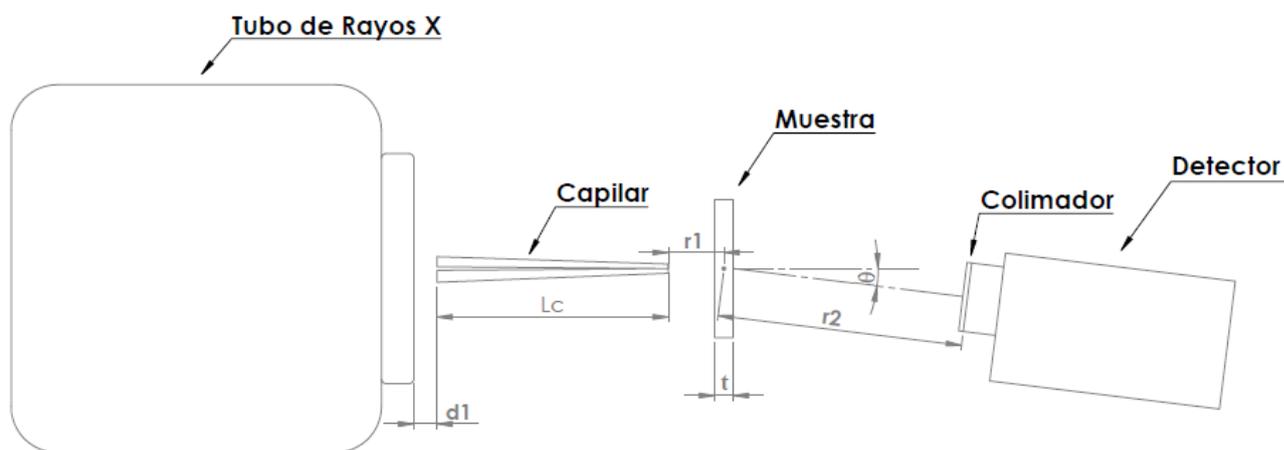


Figura 5.1: Vista superior del arreglo experimental. El esquema no está a escala.

Siguiendo a Kissel y Pratt [20] y a Kane et al. [21], se determinarán los principios subyacentes del método experimental para el análisis de los perfiles de dispersión. La Figura 5.2 representa esquemáticamente los factores geométricos utilizados para el desarrollo de las ecuaciones.

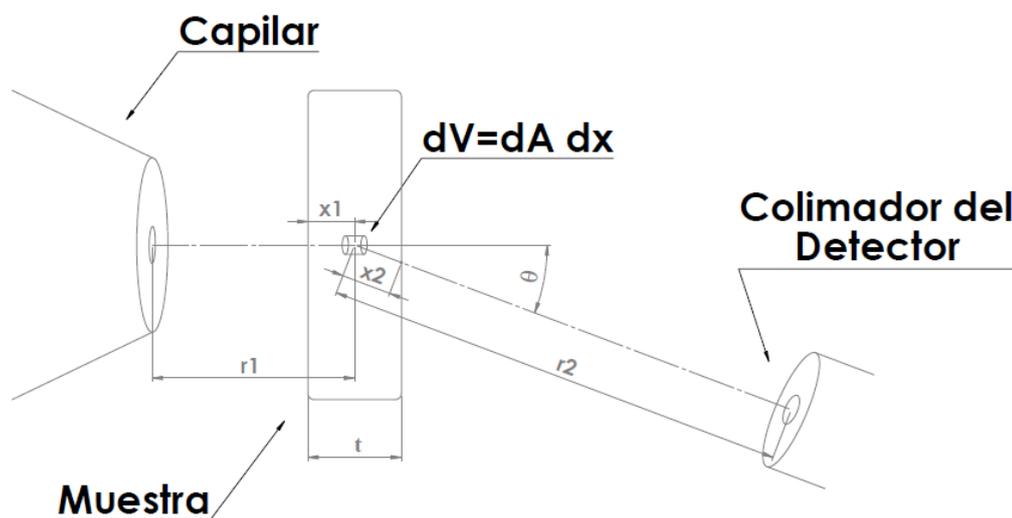


Figura 5.2: Esquema experimental para estudiar los perfiles de dispersión. El esquema no está a escala.

Si $I_0(E)$ es el número de fotones que emergen del capilar con energía E por unidad de tiempo y de ángulo sólido ($d\Omega_I = dA/r_1^2$), entonces los fotones dN_E que llegan al volumen de dispersión

$dV = dAdx$ por unidad de tiempo son:

$$dN_E = I_0(E) \frac{dA}{r_1^2} \exp[-\mu_{(E)}^{air}(r_1 - x_1)] \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_1) \quad (5.1)$$

donde $\mu_{(E)}^{air}$ y $\mu_{(E)}^{mue}$ son los coeficientes de atenuación lineales para la energía E , del aire y la muestra respectivamente.

Por otro lado, la fracción de fotones incidentes en dV que son dispersados (elástica e inelásticamente) en un ángulo sólido infinitesimal $d\Omega$ está dada por:

$$df_{disp} = \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{E,\theta}^{disp} d\Omega \left(\frac{dN_{disp}}{dV} \right) dAdx \right] / dA \quad (5.2)$$

donde dN_{disp}/dV es el número de centros dispersores (átomos o moléculas) en la muestra por unidad de volumen y $\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{E,\theta}^{disp}$ es la sección eficaz de dispersión elástica e inelástica para la energía E y el ángulo θ .

Para los ángulos sólidos subtendidos por el detector, la probabilidad de detección de un fotón que ha sido dispersado por el volumen elemental dV en el ángulo sólido $d\Omega$ es:

$$\xi = \exp(-\mu_{(E')}^{mue} x_2) \exp[-\mu_{(E')}^{air}(r_2 - x_2)] \epsilon_{(E')} \quad (5.3)$$

donde $\epsilon_{(E')}$ es la eficiencia del detector para la energía E' . Aquí se ha diferenciado la energía de los fotones dispersados ya que depende del tipo de interacción, si la misma es elástica evidentemente $E' = E$.

El número de fotones que llegan a la muestra con energía E y son dispersados en el volumen dV , en el ángulo sólido $d\Omega$ que son detectados por unidad de tiempo, está dado por $dI_{disp} = dN_E df_{disp} \xi$.

Finalmente integrando sobre todo el volumen de interacción V y los ángulos sólidos de dispersión Ω subtendidos por el detector, se obtiene el número total de fotones dispersados detectados por unidad de tiempo:

$$I_{disp}(E) = I_0(E) \int_{Det} d\Omega \int_V dV \left(\frac{dN_{disp}}{dV} \right) \frac{\exp[-\mu_{(E)}^{air}(r_1 - x_1)] \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_1)}{r_1^2} \times \quad (5.4)$$

$$\times \frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{E,\theta}^{disp} \exp(-\mu_{(E')}^{mue} x_2) \exp[-\mu_{(E')}^{air}(r_2 - x_2)] \epsilon_{(E')}$$

Debido a que el tipo de interacción puede ser Rayleigh o Compton, cada haz monoenergético proveniente de la fuente va a producir una distribución de energías en el detector. Esto ocurre ya que en la dispersión inelástica un fotón incidente con energía E interactúa con un electrón del blanco transfiriéndole parte de la misma. Por lo tanto el fotón dispersado se presenta con una energía menor E' que se obtiene mediante la siguiente ecuación (ver 2.26):

$$E'(E, \theta) = \frac{E}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \quad (5.5)$$

con

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} \quad (5.6)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección del fotón incidente y la del dispersado, m_0 la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz.

En el rango de ángulos sólidos dentro de los cuales los rayos dispersados llegan al detector, es posible ignorar la variación de la sección eficaz diferencial con respecto al ángulo y tomar su valor promedio [21]. Si se supone que los centros dispersores están distribuidos uniformemente en la muestra, $dN_{disp}/dV = \eta_{disp} = cte$, para cada haz con energía E se tiene:

$$I_{disp}(E) = \eta_{disp} I_0(E) \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \epsilon_{(E')} \int_{Det} d\Omega \int_V dV \times \frac{\exp[-\mu_{(E)}^{air}(r_1 - x_1)] \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_1)}{r_1^2} \times \exp(-\mu_{(E')}^{mue} x_2) \exp[-\mu_{(E')}^{air}(r_2 - x_2)] \quad (5.7)$$

Si el colimador del detector es pequeño con respecto a r_2 , la integral sobre el ángulo sólido en 5.7 puede ser escrita como A_D/r_2^2 , donde A_D es el área efectiva del detector. La Ecuación 5.7 resulta entonces:

$$I_{disp}(E) = \eta_{disp} I_0(E) A_D \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \epsilon_{(E')} G' \quad (5.8)$$

donde el factor geométrico G' es:

$$G' = \int_V dV \frac{\exp[-\mu_{(E)}^{air}(r_1 - x_1)] \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_1)}{r_1^2} \times \frac{\exp(-\mu_{(E')}^{mue} x_2) \exp[-\mu_{(E')}^{air}(r_2 - x_2)]}{r_2^2} \quad (5.9)$$

Si las distancias entre la fuente y el centro de la muestra (r_1) y entre el centro de la muestra y el detector (r_2) son grandes comparadas con el espesor de la muestra t ; y si μ^{air} , μ^{mue} y ϵ varían suavemente con E , la ecuación 5.8 se puede escribir como:

$$I_{disp}(E) = \eta_{disp} I_0(E) A_D \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \epsilon_{(E)} \left[\frac{\exp(-\mu_{(E)}^{air}(r_1 + r_2))}{r_1^2 \cdot r_2^2} \right] G(E) \quad (5.10)$$

donde el factor de transmisión geométrico G es:

$$G(E) = \int_V dV \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_1) \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x_2) \quad (5.11)$$

Debido a la baja divergencia del haz y al pequeño foco de la lente, si el espesor de la muestra t es al menos un orden de magnitud más chico que el camino libre medio $1/\mu^{mue}(E)$, el área de irradiación total A_H no cambia significativamente en t ; y es posible reescribir 5.11 como:

$$G(E) = A_H \int_0^t \exp(-\mu_{(E)}^{mue} x) \exp \left[-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t-x}{\cos(\theta)} \right] dx \quad (5.12)$$

Luego,

$$G(E) = A_H \frac{1}{\mu_{(E)}^{mue} \left(1 - \frac{1}{\cos(\theta)}\right)} \left[\exp \left(-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t}{\cos(\theta)} \right) - \exp(-\mu_{(E)}^{mue} t) \right] \quad (5.13)$$

Si el ángulo θ es pequeño, se puede aproximar $G(E)$ como:

$$G(E) \approx A_H \exp\left(-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t}{\cos(\theta)}\right) t \quad (5.14)$$

Finalmente la ecuación 5.10:

$$I_{disp}(E) = \eta_{disp} I_0(E) A_D A_H \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \epsilon(E) \left[\frac{\exp(-\mu_{(E)}^{air}(r_1 + r_2))}{r_1^2 \cdot r_2^2} \right] \exp\left(-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t}{\cos(\theta)}\right) t \quad (5.15)$$

La sección eficaz diferencial total de dispersión contempla las interacciones elásticas e inelásticas:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} = [F_{eq}^2(E, \theta) + F_{KN} \cdot S_{eq}(E, \theta)] \left. \frac{d\sigma_{Th}}{d\Omega} \right|_{E, \theta}^{disp} \quad (5.16)$$

donde $d\sigma_{Th}/d\Omega$ es la sección eficaz diferencial Thomson, dada por $r_0/2(1 + \cos^2(\theta))$, r_0 es el radio clásico del electrón, $F_{eq}(E, \theta)$ es el factor de forma equivalente, F_{KN} es la función de Klein-Nishina y $S(E, \theta)$ es la función de dispersión incoherente.

5.2.1. Adquisición y análisis de datos

En un experimento de dispersión como el de la figura 5.1, la distribución en energía de los fotones detectados $N(E)_D^{SDD}$ además de las dispersiones simples y múltiples en la muestra tiene contribuciones de diferentes fuentes de fondo o "background", como el aire, el portamuestra y los colimadores. Los fotones dispersados únicamente por la muestra $N(E)_s^{corr}$, se obtienen sustrayendo adecuadamente las contribuciones indeseadas. Algunos fotones pueden sufrir múltiples dispersiones y llegar al detector, sin embargo, para muestras livianas y delgadas como las estudiadas en este trabajo, la probabilidad de este fenómeno es despreciable frente a las interacciones simples [22]. Por lo tanto se puede obtener la distribución de dispersión simple como:

$$N(E)_s^{corr} = N(E)_D^{SDD} - N(E)^{BT^B}(E) \quad (5.17)$$

donde $N(E)_D^{SDD}$ es la medición con un detector del tipo SDD de los fotones que interactúan con la muestra, $N(E)^B$ es el espectro medido en ausencia de la muestra pero manteniendo todos los demás elementos que contribuyen a la dispersión del haz y $T^B(E)$ es un factor de transmisión geométrico que tiene en cuenta la atenuación que sufre la radiación de fondo en la muestra antes de llegar al detector. Con buena aproximación se puede considerar que $T^B(E) = e^{-\mu^{mue}(E)t}$.

Finalmente $N(E)_s^{corr}$ es la distribución en energía de los fotones dispersados en una interacción simple, es decir que representa los perfiles de dispersión obtenidos en 5.15:

$$N(E)_s^{corr} = I_{disp}(E) \quad (5.18)$$

Por lo tanto:

$$N(E)_s^{corr} = \eta_{disp} I_0(E) A_D A_H \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \epsilon(E) \left[\frac{\exp(-\mu_{(E)}^{air}(r_1 + r_2))}{r_1^2 \cdot r_2^2} \right] \exp\left(-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t}{\cos(\theta)}\right) t \quad (5.19)$$

En este punto se pueden agrupar los siguientes términos:

$$C_{H,D}(E) = I_0(E) A_D A_H \epsilon(E) \left[\frac{\exp(-\mu_{(E)}^{air}(r_1 + r_2))}{r_1^2 \cdot r_2^2} \right] \quad (5.20)$$

$$\mu_s(E, \theta) = \eta_{disp} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_E^{disp} \quad (5.21)$$

$$T(E, \theta, t) = \exp \left(-\mu_{(E)}^{mue} \frac{t}{\cos(\theta)} \right) t \quad (5.22)$$

El término $C_{H,D}(E)$ es propio de sistema de excitación y detección, lo que implica que no cambia si no se modifican las condiciones experimentales entre una muestra y otra. A μ_s se lo conoce como *coeficiente lineal de dispersión* y contempla los factores responsables de los perfiles de dispersión de la muestra, es decir el número de centros dispersores por unidad de volumen (átomos o moléculas) y sus correspondientes secciones eficaces diferenciales (elásticas e inelásticas). Y el término $T(E, \theta, t)$ es básicamente dependiente de la muestra y del ángulo de dispersión, además del coeficiente de atenuación lineal $\mu_{(E_i)}^{mue}$.

Para estudiar y comparar los perfiles de dispersión de diferentes materiales es necesario corregir los datos medidos, es decir, normalizar por el espectro incidente, por la eficiencia del detector, por la geometría de excitación y por el factor geométrico de transmisión. Sin embargo, si las condiciones de excitación y detección no cambian entre muestras, se puede aplicar un procedimiento simple que solo tenga en cuenta $T(E, \theta, t)$. Por lo tanto un método de corrección simplificado y útil a la hora de comparar los perfiles, se basa en calcular la razón entre $N(E)_s^{corr}$ y $T(E, \theta, t)$ en cada medición. En este proceso es necesario determinar los coeficientes de atenuación $\mu_{(E)}^{mue}$ de los compuestos, para ello se utiliza la regla de las mezclas (“mixture rule”). En el caso particular de los tejidos biológicos y los materiales tejido-equivalentes se utiliza la composición elemental propuesta por Poletti et al. [23] donde los coeficientes de atenuación de cada elemento se obtienen de la base de datos XCOM [24].

5.3. Estudio de muestras tejido-equivalentes

Para llevar a cabo las mediciones se utilizó como fuente el tubo de rayos x con ánodo de W tipo “fine focus” presentado en 3.3.1. El tubo se configuró para trabajar a 60 keV y 30 mA. Desde la ventana seleccionada el ánodo de la fuente se proyectó en un área de 0,4 mm × 0,8 mm. La lente utilizada fue un capilar cónico de 100 mm de longitud con $d_1=770 \mu\text{m}$, $d_2=100 \mu\text{m}$, $d'_1=5,2 \text{ mm}$ y $d'_2=2,7 \text{ mm}$ y con una rugosidad interior $\sigma=25 \text{ \AA}$. La distancia entre la salida del capilar y el centro de la muestra r_1 fue de 3 mm y entre el centro de la muestra y el colimador del detector r_2 fue de 70 mm. Los fotones dispersados fueron colectados con un detector Amptek X-123 Silicon Drift Detector (SDD), que presentó una resolución (FWHM) de 140 eV a la energía de emisión del ^{55}Fe ; a la entrada del mismo se colocó un colimador de 1mm de diámetro. El detector fue calibrado mediante una fuente de ^{55}Fe y una de ^{241}Am . El ángulo elegido θ para las mediciones fue de 7° , ya que corresponde a la región de momento transferido entre $0,7 \text{ nm}^{-1}$ y $2,5 \text{ nm}^{-1}$ donde la mayoría de los tejidos biológicos presentan efectos de interferencia [2,5]. El tiempo de adquisición de los espectros fue de 600s para obtener estadísticas de conteo adecuadas. Las incertidumbres en la cuantificación de fotones en los picos de interferencia, determinadas mediante estadística de Poisson, fueron menores al 3%.

Para las energías utilizadas con el tubo de rayos x (hasta 60 keV) y ángulos pequeños ($\theta < 15^\circ$), la energía de los fotones dispersados inelásticamente E' se diferencia porcentualmente de E como se muestra en la Figura 5.3. Se puede ver que la diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado en una interacción Compton, en estas condiciones es menor al 0,5%.

Los detectores de estado sólido de Si del tipo SDD tienen un límite de resolución intrínseco

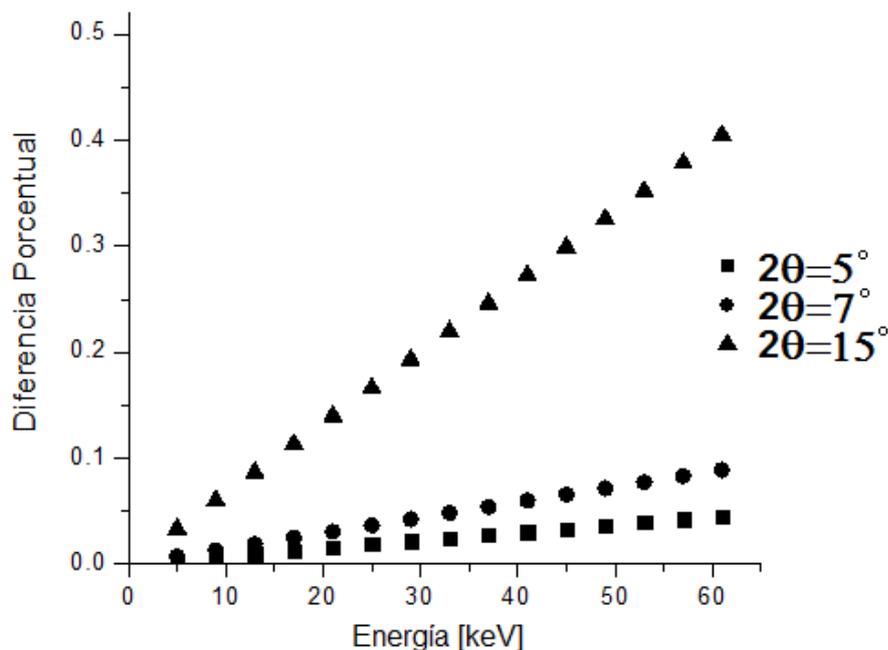


Figura 5.3: Diferencia porcentual entre E' y E para diferentes ángulos de dispersión.

dado por [25]:

$$\Delta E(E) = 2,35\sqrt{\omega FE} \quad (5.23)$$

donde ω es la energía necesaria para crear un par electrón-hueco en el Si, y toma el valor $\omega=3.62$ eV y F es el factor de Fano. En realidad existen otros factores [26,27], como el ruido o el poder de resolución de los sistemas electrónicos que deterioran la resolución en energía significativamente. En la Figura 5.4 se presenta la resolución $\Delta(E)/E \times 100\%$ para un detector de Si. Es evidente que el poder de resolución del detector está por debajo de la diferencia energética de un fotón dispersado en una interacción Compton a bajo ángulo. Por lo tanto para cada energía, los espectros de dispersión coherentes e incoherentes no se pueden resolver.

Para determinar la resolución en μ -EDXRD del sistema y verificar experimentalmente el ángulo de dispersión, se utilizó una muestra de referencia de polvo de cuarzo (SiO_2). Se eligieron las dos líneas principales correspondientes a los planos (011) y (100), con espacios interplanares de 3,34 Å y 4,25 Å respectivamente. Las mediciones se repitieron 10 veces para evitar los efectos de orientación del cristal y los anillos de difracción. En la Figura 5.5 se presenta la medición del polvo de cuarzo pura y corregida. Los factores utilizados para la corrección fueron: la intensidad del haz, la eficiencia del detector y la atenuación de los fotones en el aire y en la muestra, además de las contribuciones de fondo. Determinar estos parámetros es sumamente complejo, por lo que sólo se utilizaron para esta corrección y no en los posteriores análisis. Se puede observar que los picos corregidos se mueven hacia la derecha con respecto a la medición pura, esto se debe a que el espectro incidente tiene menor intensidad y la eficiencia del detector se reduce notablemente para energías mayores a 25keV. Utilizando la muestra de referencia, el ángulo θ del arreglo experimental se determinó precisamente en $7,17^\circ$ mientras que la resolución media del momento transferido fue del 8%.

Bajo estas condiciones se estudiaron los perfiles de dispersión de 7 materiales diferentes: acrílico, nailon, poliacetato, poliacetal, polietileno, PVC y politetrafluoroetileno (teflón). Las composiciones químicas y las densidades de cada uno se muestran en el Cuadro 5.1. Los materiales fueron elegidos debido a que presentan características de atenuación y dispersión similares a

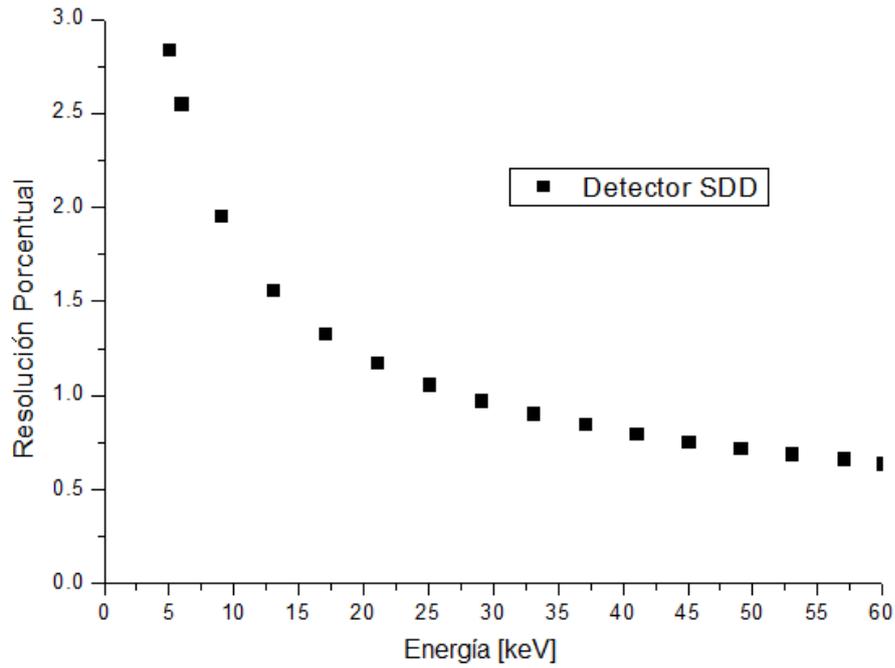


Figura 5.4: Predicción teórica para la resolución porcentual en energía para un detector SDD.

Cuadro 5.1: Composiciones químicas y densidades de los materiales estudiados.

Material	Fórmula química	$\rho(g/cm^3)$
Acrílico	$(C_6H_8O_2)_n$	1,19
Nailon	$(C_6H_{11}NO)_n$	1,15
Poliacetato	$(C_4H_6O_2)_n$	1,19
Poliacetal	$(CH_2O)_n$	1,42
Polietileno	$(C_2H_4)_n$	0,92
PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	1,4
Politetrafluoroetileno	$(C_2F_4)_n$	2,2

la de los tejidos mamarios [28,29]; además en la literatura se pueden encontrar trabajos donde se estudian sus perfiles de dispersión obtenidos mediante diferentes técnicas. En la Figura 5.6 se muestran los perfiles medidos comparados con la XRD convencional. Se puede ver que el arreglo compacto utilizado tiene suficiente resolución en momento transferido para identificar detalles de la estructura fina de algunos materiales tejido-equivalentes, como el Polietileno y el Nailon (ambos materiales presentan una estructura cristalina parcial). Para validar el modelo propuesto de corrección simplificada se analizaron muestras de teflón puro con espesores de 1, 2, 3 y 4mm. Los patrones de difracción puros y corregidos se presentan en la Figura 5.7. La desviación relativa media de los espectros corregidos fue menor al 5%. Resultados similares se obtuvieron para todos los demás materiales estudiados. Las muestras con espesores superiores a 1mm se analizaron sólo para demostrar la eficacia del procedimiento de corrección, ya que muestras de esos espesores deterioran la resolución en el momento transferido del sistema.

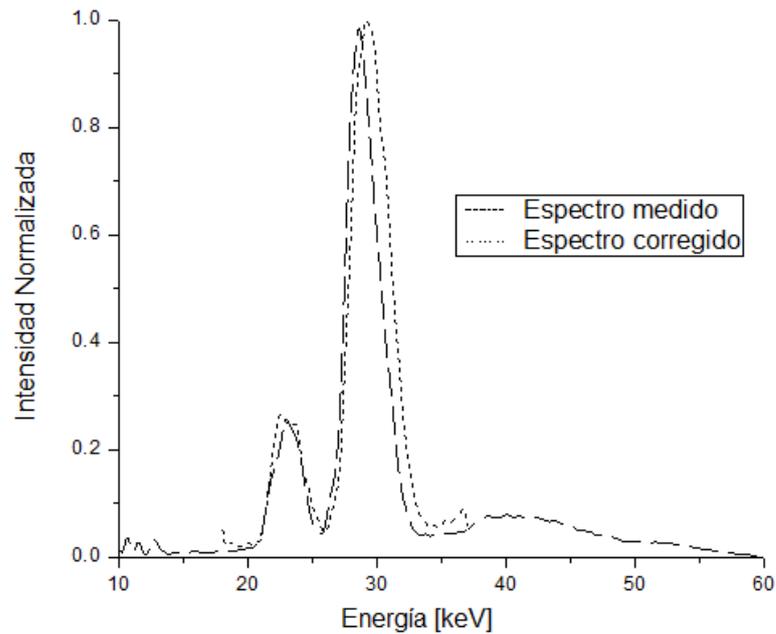


Figura 5.5: Espectros normalizados del polvo de SiO_2 donde se pueden observar los picos de difracción. El *Espectro medido* corresponde a los datos puros, mientras que el *Espectro corregido* tiene en cuenta la atenuación en la muestra y en el aire, la eficiencia del detector y la forma del espectro incidente.

5.4. Estudio de muestras de tejido mamario

Manteniendo las mismas condiciones experimentales utilizadas para medir los perfiles de dispersión de los materiales tejido-equivalentes, se midieron 40 muestras de tejido mamario: 10 de ellas fueron clasificadas como tejido adiposo, 14 como tejido glandular, 6 como fibroadenoma y 10 como carcinoma ductal. Todas las muestras fueron obtenidas de pacientes sometidas a mamoplastías quirúrgicas de reducción mamaria y mastectomías profilácticas en el Hospital das Clínicas de la Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo en Ribeirão Preto, Brasil. Tras la extracción, las muestras se colocaron en formalina (formaldehído al 4% en agua) y se almacenaron a temperatura ambiente. Se cortaron dos pequeñas piezas de cada muestra, la primera fue teñida con hematoxilina y eosina y analizada por dos patólogos independientes para la clasificación de los tejidos, mientras que la segunda fue preparada para ser utilizada en los experimentos de μ -XRD. La recolección y manejo de estas muestras se realizaron de acuerdo con los requisitos establecidos por el Comité de Ética local. Previo a las mediciones, se retiró el exceso de formalina de los tejidos y cada muestra se cortó en forma cilíndrica con 4 mm de diámetro y espesor aproximado de 1 mm. Los grosores de cada muestra se midieron repetidas veces en diferentes puntos con un calibre de presión de alta precisión, luego se tomó el valor promedio de dichas mediciones. En la Figura 5.8 se presenta el portamuestras cilíndrico con una muestra de tejido adiposo. En la Figura 5.9 se presentan tres espectros medidos de cada tipo de tejido, corregidos por los correspondientes espesores. En la Figura 5.10 se muestran los perfiles de cada tipo de tejido promediados entre todas las mediciones hechas. Las Figuras 5.9 y 5.10 evidencian claras diferencias entre el tejido adiposo y el resto de las muestras. Los perfiles de dispersión de los tejidos adiposos presentan un pico agudo a $1,1 \text{ nm}^{-1}$, mientras que el resto de los tejidos manifiestan un pico más grueso en torno a $1,35 \text{ nm}^{-1}$. En general, la forma del perfil y las posiciones de los picos determinados en estas mediciones para cada tipo

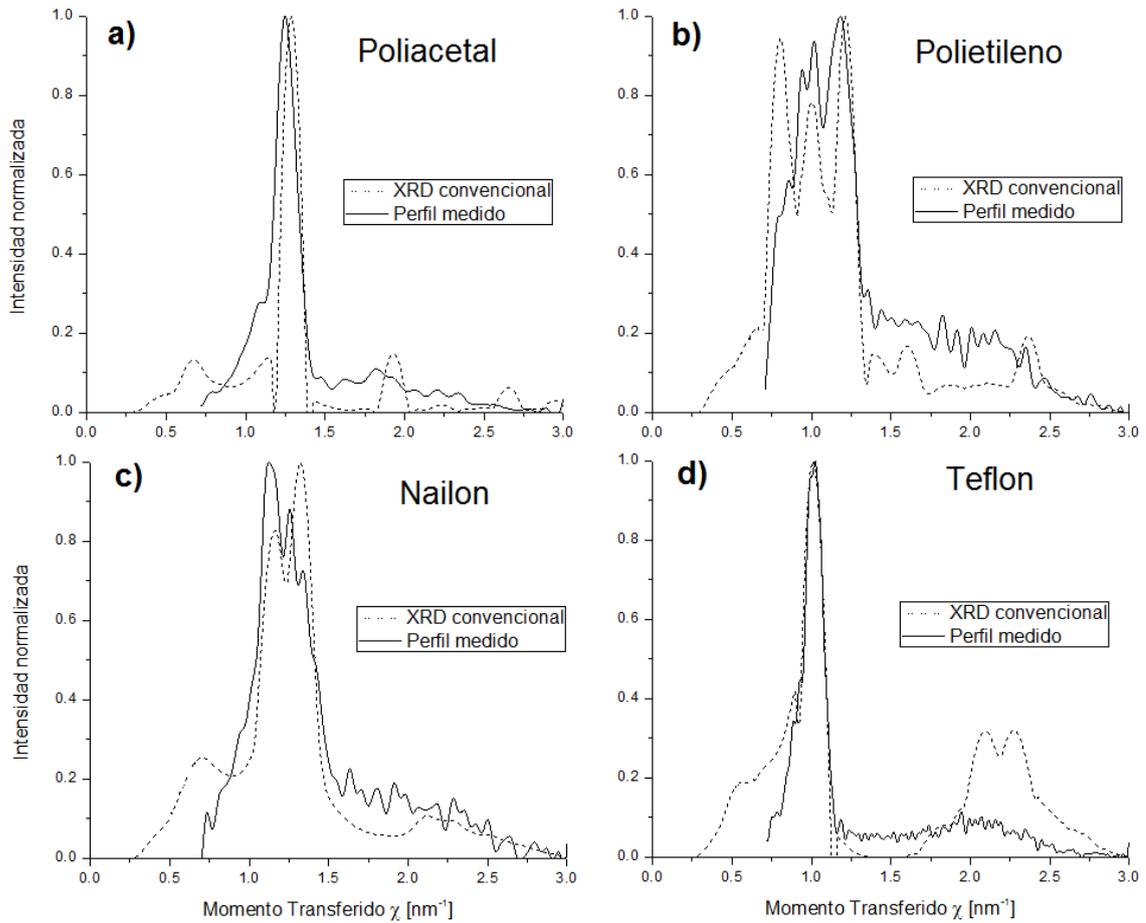


Figura 5.6: Perfiles de dispersión de cuatro materiales tejido-equivalentes: a) Poliacetal, b) Polietileno, c) Nailon y d) Teflon. Las curvas punteadas son las mediciones de los mismos materiales por XRD dispersiva en ángulo.

de tejido están en acuerdo con los encontrados en la literatura [5–11, 13, 22], sin embargo, la baja intensidad de fotones de excitación y la pobre eficiencia del detector para momentos superiores a $1,25 \text{ nm}^{-1}$ hacen que los picos de los tejidos tipo glandular, carcinoma y fibroadenoma muden hacia la izquierda, es decir a momentos más bajos. Cabe notar los beneficios del modelo simplificado de corrección a la hora de comparar los perfiles ya que evita la determinación del espectro incidente, que suele ser una tarea engorrosa y complicada. Claramente los espectros presentados combinan el perfil del haz de excitación con el de dispersión de la muestra, por lo tanto la comparación de los espectros corregidos sólo es válida cuando se adquieren bajo las mismas condiciones de excitación.

5.5. Comentarios finales

En este capítulo se presentó una aplicación práctica del microdifractómetro desarrollado y se obtuvieron los perfiles de dispersión de algunos plásticos tejido-equivalentes y de tejidos mamarios sanos y neoplásicos. Mediante un método de corrección simplificado donde sólo se consideró el espesor de las muestras y la atenuación de los fotones se compararon los espectros obtenidos,

demostrando claras diferencias entre los perfiles adquiridos y permitiendo la identificación de las características estructurales principales en las muestras amorfas. El logro más relevante es que se pudo diferenciar estructuras mediante comparaciones de espectros, sin necesidad de determinar la forma del espectro incidente ni la eficiencia del detector. Este resultado es sumamente alentador y motiva estudios adicionales orientados a desarrollar un posible modelo de diagnóstico de cáncer de mama basado en el estudio y análisis de los perfiles de dispersión. En este sentido, la alta resolución espacial de la μ -EDXRD ayuda a evitar la superposición de los perfiles debido a la naturaleza heterogénea del tejido mamario mediante una mejor definición de la zona irradiada, mostrando así el potencial del análisis de biopsias por μ -EDXRD.

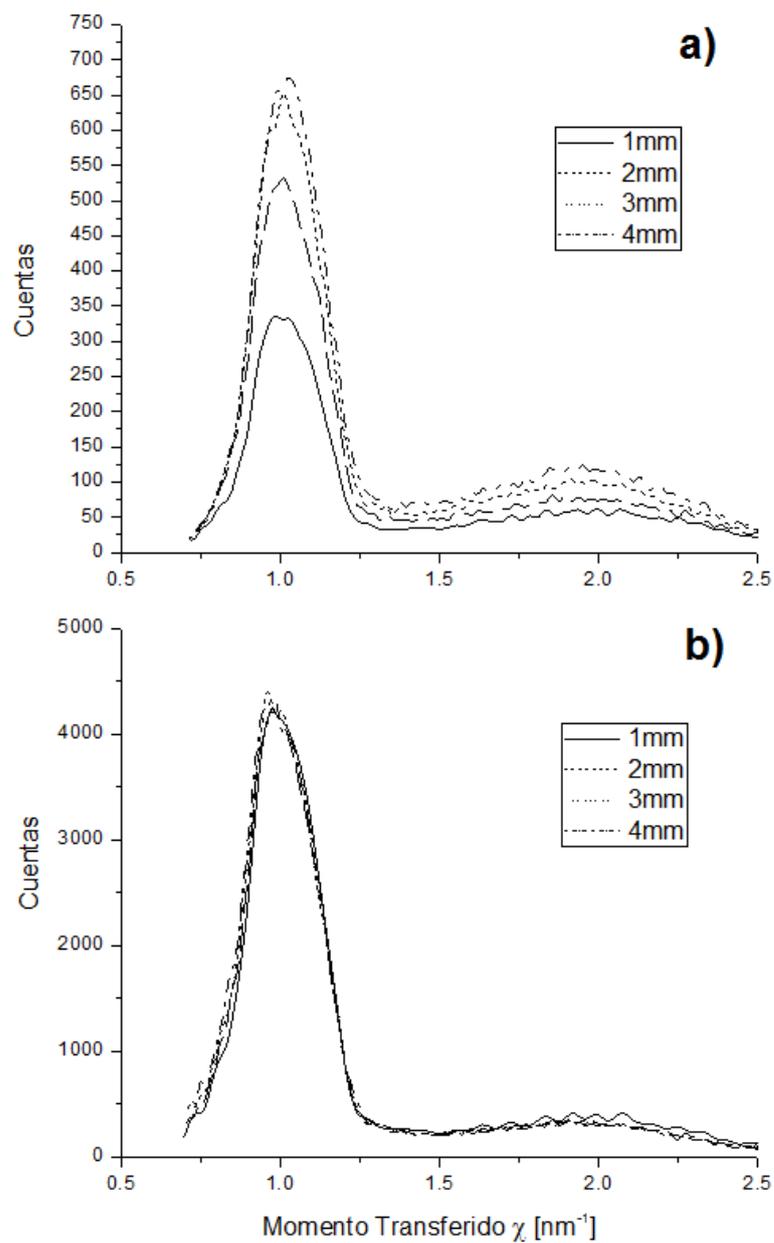


Figura 5.7: a) Perfiles de dispersión medidos para una muestra de teflón de 4 espesores diferentes: 1mm, 2mm, 3mm y 4mm. b) Los mismos perfiles pero corregidos por el factor de transmisión T .



Figura 5.8: a) Cilindro contenedor con una muestra de tejido adiposo previo a la medición.

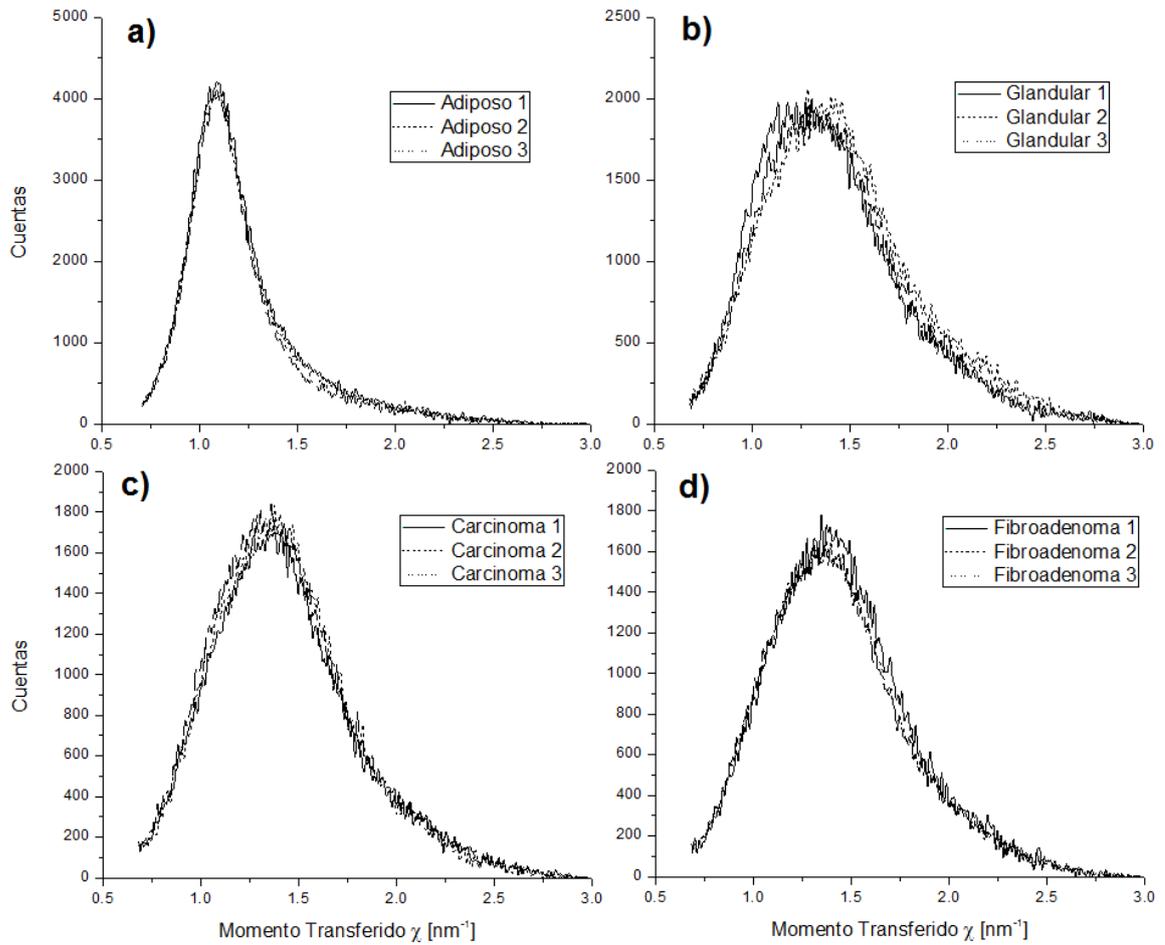


Figura 5.9: Perfiles de dispersión de diferentes tipos de tejidos. Tejidos normales: a) Adiposo, b) Glandular. Tejidos alterados: c) Carcinoma, d) Fibroadenoma.

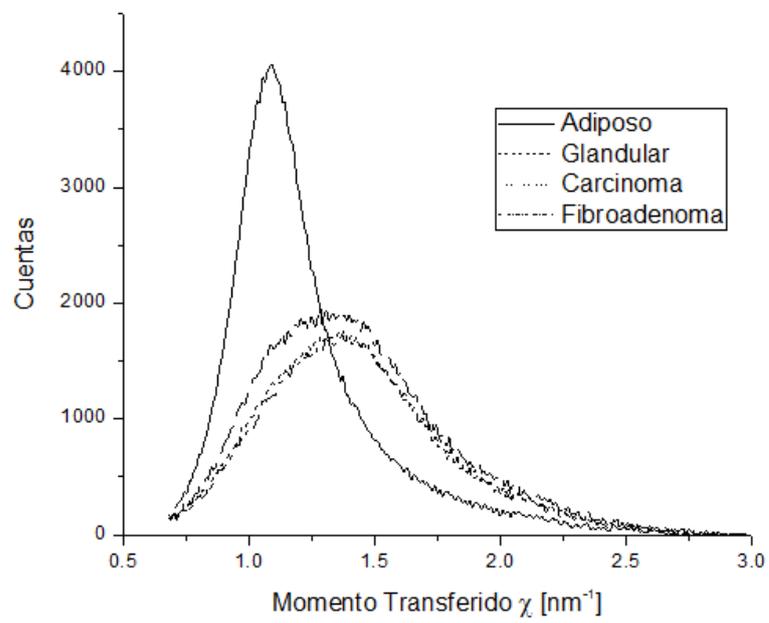


Figura 5.10: Perfiles de dispersión promediados de los diferentes tipos de tejidos.

Bibliografía

- [1] Kosanetzky J., Knoerr B., Harding G. y Neitzel U., X-ray diffraction measurements of some plastic materials and body tissues, *Med. Phys.*, (1987)
- [2] Speller R., Tissue Analysis Using X-Ray Scattering, *X-Ray Spectrom.* 28:244-250. (1999)
- [3] Bradley D. y Wells K., Biomedical applications reviewed: Hot topic areas., *Rad. Phys. Chem.* 85:42-52. (2013)
- [4] Harding G. y Schreiber B., Coherent X-ray scatter imaging and its applications in biomedical science and industry., *Rad. Phys. Chem.* 56:229-245. (1999)
- [5] Kidane G., Speller R. D., Royle G. J. y Hanby A. M., X-ray scatter signatures for normal and neoplastic breast tissues, *Phys. Med. Biol.*, (1999)
- [6] Poletti M., Goncalves O., Mazzaro I., X-ray scattering from human breast tissues and breast-equivalent materials, *Phys. Med. Biol.* 47, 47-63. (2002)
- [7] Cunha D. M., Oliveira O. R., Pérez C. A. y Poletti M. E., X-ray scattering profiles of some normal and malignant human breast tissues., *X-Ray Spectrometry* 35 (6): 370-374. (2006)
- [8] Griffiths J. A., Royle G. J., Hanby A. M., Horrocks J. A., Bohndiek S. E. y Speller R. D., Correlation of energy dispersive diffraction signatures and microCT of small breast tissue samples with pathological analysis., *Physics in Medicine and Biology* 52 (20): 6151-6164. (2007)
- [9] Ryan E. A. y Farquharson M. J., Breast tissue classification using x-ray scattering measurements and multivariate data analysis., *Physics in Medicine and Biology* 52 (22): 6679-6696. (2007)
- [10] Oliveira O. R., Conceicao A. L., Cunha D. M., Poletti M. E. y Pelá, C.A., Identification of neoplasias of breast tissues using a powder diffractometer., *Journal of Radiation Research* 49 (5): 527-532. (2008)
- [11] Pani S., Cook E. J., Horrocks J. A., Jones J. L. y Speller R. D., Characterization of breast tissue using energy-dispersive X-ray diffraction computed tomography., *Applied Radiation and Isotopes* 68 (10): 1980-1987. (2010)
- [12] Clark S. M., Thirty years of energy-dispersive powder diffraction., *Cryst. Rev.* 8:57-92. (2002)
- [13] LeClair R. J., Boileau M. M. y Wang Y., A semianalytic model to extract differential linear scattering coefficients of breast tissue from energy dispersive x-ray diffraction measurements., *Medical Physics* 33 (4): 959-967. (2006)

- [14] King B. W. y Johns P. C., An energy-dispersive technique to measure x-ray coherent scattering form factors of amorphous materials., *Physics in Medicine and Biology* 55 (3): 855-871. (2010)
- [15] Chaparian A., Oghabian M. A., Changizi V. y Farquharson M. J., The optimization of an energy-dispersive X-ray diffraction system for potential clinical application., *Applied Radiation and Isotopes* 68 (12): 2237-2245. (2010)
- [16] King B. W., Landheer K. A. y Johns P. C., X-ray coherent scattering form factors of tissues, water and plastics using energy dispersion., *Physics in Medicine and Biology* 56 (14): 4377-4397. (2010)
- [17] Abdelkader M. H., Alkhateeb S. M., Bradley D. A. y Pani S., Development and characterization of a laboratory based X-ray diffraction imaging system for material and tissue characterization., *Applied Radiation and Isotopes* 70 (7): 1325-1330. (2012)
- [18] Tang R. Y., Laamanen C., McDonald N. y Leclair R. J., WAXS fat subtraction model to estimate differential linear scattering coefficients of fatless breast tissue: Phantom materials evaluation., *Medical Physics* 41 (5): 53501. (2014)
- [19] Tang R. Y., McDonald N., Laamanen C. y Leclair R. J., A method to estimate the fractional fat volume within a ROI of a breast biopsy for WAXS applications: Animal tissue evaluation., *Medical Physics* 41 (11): 113501. (2014)
- [20] Kissel L. y Pratt R. H., Rayleigh scattering: Elastic photon scattering by bound electrons, *Atomic Inner-Shell Physics*, (1985)
- [21] Kane P., Elastic Scattering of γ Rays and X-rays by Atoms, *Phys. Rept.* 140, (1986)
- [22] Geraldelli W., Tomal A. y Poletti M., Characterization of Tissue-Equivalent Materials Through Measurements of the Linear Attenuation Coefficient and Scattering Profiles Obtained With Polyenergetic Beams, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 60 (2), (2013)
- [23] Poletti M., Goncalves O. y Mazzaro I., Coherent and incoherent scattering of 17.44 and 6.93 keV x-ray photons scattered from biological and biological-equivalent samples: Characterization of tissues, *X-Ray Spectrometry* 31 (1): 57-61. (2002)
- [24] Berger M., Hubbell J., Seltzer S., Chang J., Coursey J., Sukumar R. y Zucker D., XCOM: Photon Cross Section Database (version 1.3). Disponibles en: <http://physics.nist.gov/xcom>. (2005)
- [25] Ahmed S., *Physics and Engineering of Radiation Detection*, Cap. 5, p. 260, Primera Edición, Academic Press (2007)
- [26] Hashimoto T., Performance Evaluation of Silicon Drift Detectors for a Precision Spectroscopy of Kaonic Helium-3 X-rays, (2011)
- [27] Van Grieken R. y Markowicz A., *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, (2001)
- [28] Tartari A., Casnati E., Bonifazzi C. y Baraldi C., Molecular differential cross sections for x-ray coherent scattering in fat and polymethyl methacrylate, *Phys. Med. Biol.* 42 2551-2560. (1997)
- [29] Al-Bahri J. S. y Spyrou N. M., Electron density of normal and pathological breast tissues using a Compton scattering technique, *Appl Radiat Isot.* 49(12):1677-84. (1998)

Capítulo 6

Estudios Preliminares Elementales y Estructurales en Técnica Confocal con Capilares

En este capítulo se presentan los resultados del análisis tridimensional de muestras aplicando geometría confocal y detalles de la implementación del arreglo experimental asociado. Debido a la dificultad inicial para alinear los focos de las lentes de excitación y detección cuando se utiliza un tubo de rayos x como fuente, fue necesario realizar los experimentos con haces de sincrotrón. Aprovechando la alta intensidad de fotones y la baja divergencia que este tipo de fuentes brinda, fue posible realizar estudios con lentes de policapilares en combinación con monocapilares. El arreglo experimental logrado permitió realizar en simultáneo microanálisis elementales y estructurales con resolución espacial 3D.

6.1. Introducción

Una nueva rama en espectroscopía y estudio estructural con rayos x es el microanálisis y la microdifracción 3D [1–6]. A la hora de definir el volumen de sondeo tridimensional, es posible utilizar dos lentes capilares: una en el canal de excitación y otra en el de detección. Si los focos de cada lente son micrométricos, la superposición de los dos focos define un microvolumen de sondeo. A esta técnica se la conoce como “confocal” y permite realizar estudios de microanálisis y microdifracción con resolución tridimensional. En el microanálisis confocal por fluorescencia de rayos x (3D- μ XRF), la cuantificación elemental puede llevarse a cabo utilizando el método de Parámetros Fundamentales desarrollado en 4.2 si se aplican las correcciones adecuadas. Este método modificado está basado en el modelo tridimensional que describe la sensibilidad del espectrómetro, y relaciona las intensidades de XRF teóricas y experimentales para cada vóxel de la muestra. Para el estudio estructural con rayos x, la 3D- μ XRD en la configuración dispersiva en energía, se puede implementar registrando la dispersión coherente de un haz de excitación policromático incidiendo en el volumen de sondeo [7, 8]. Si las condiciones experimentales son adecuadas, se obtendrá un patrón de difracción, característico de cada muestra estudiada. Para realizar los experimentos se optó por una fuente de sincrotrón, ya que provee un alto flujo de fotones y permite mantener los tiempos de análisis en valores razonables a pesar de la reducción del volumen sensible a unos pocos micrones. También en el canal de excitación y en el

de detección se utilizaron arreglos de lentes monocapilares y policapilares, algunas comerciales y otras manufacturadas en el laboratorio, debido a las ventajas que brindan cuando se las usa con haz de sincrotrón [9–11].

El primer paso en la técnica confocal es determinar la *sensibilidad*, es decir el volumen sensible de excitación y detección definido por la superposición de los dos focos. Cuando se utiliza un haz policromático esta tarea no es sencilla ya que generalmente el tamaño del foco de una lente depende de la energía E de los fotones, debido a que el ángulo de reflexión total es función de E . Para determinar la dependencia del volumen sensible con la energía una solución sería monocromatizar el haz, sin embargo la inclusión de un monocromador reduce considerablemente la intensidad de fotones y modifica la colimación del haz incidente. Si se desea aplicar el modelo de calibración tradicional por PF con muestras estándares los métodos de ajuste del modelo teórico arrojan soluciones indeterminadas para la sensibilidad. Para superar estos inconvenientes, es recomendable caracterizar previamente la lente de excitación. En este trabajo, la caracterización se realizó utilizando los modelos de simulaciones computacionales desarrollados en el Capítulo 3. Posteriormente para calibrar el sistema de capilares se escanearon una serie de películas delgadas puras a través del volumen de sondeo confocal como se propone en [20]. Luego se calculó la sensibilidad del espectrómetro ajustando las intensidades teóricas de XRF a las mediciones. Para ello se consideraron las propiedades de focalización de la lente de excitación como datos conocidos, lo que permitió reducir los parámetros de ajuste. El método de calibración propuesto evita divergencias en el cálculo, dando lugar a un proceso de ajuste robusto. La precisión del método se probó usando la sensibilidad calculada en la cuantificación elemental de un estándar de referencia de una matriz liviana.

6.2. El canal de excitación

Tal como se ha explicado, para los experimentos se utilizó un haz blanco de radiación de sincrotrón; específicamente la línea D09B del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) de Campinas, Brasil. Este sincrotrón opera a una energía nominal de 1,37 GeV con una corriente máxima de 250 mA en modo multibunch, emitiendo fotones con una energía crítica de 2,08 keV [12]. De acuerdo a la configuración de la línea de trabajo, los colimadores de salida del haz que ingresa a la lente, se encuentran a 15 m de la ventana del anillo, por lo que la divergencia de los fotones es de 0,2 mrad. Como focalizador se utilizó en un caso una lente monocapilar fabricada en el laboratorio, como las descritas anteriormente y en otro un policapilar comercial de borosilicato compuesto por más de 250 monocapilares huecos.

6.2.1. Focalización utilizando un monocapilar cónico

El monocapilar utilizado fue fabricado en borosilicato, presentaba un perfil cónico con una inclinación de 3 mrad y una longitud L de 235 mm. El resto de los parámetros de acuerdo a la Sección 3.3 fueron $d_1=75 \mu\text{m}$, $d'_1=5 \text{ mm}$, $d_2=13 \mu\text{m}$ y $d'_2=0,85 \text{ mm}$. Bajo estas condiciones se realizaron las simulaciones y se determinó el perfil del haz de excitación. El espectro incidente fue medido y facilitado por el personal técnico del LNLS. Las particulares condiciones experimentales, donde la fuente se encontraba a una distancia de 15 m del capilar y el haz presentaba una divergencia muy baja de 0,2 mrad, permitieron aproximar las simulaciones a una fuente puntual, centrada en el eje del capilar, con haces paralelos [12].

En la Figura 6.1 se presenta la transmisión y el tamaño de foco de la lente a 15 mm de la salida

del capilar. Es posible observar que la variación porcentual del tamaño de haz es menor al 1 %

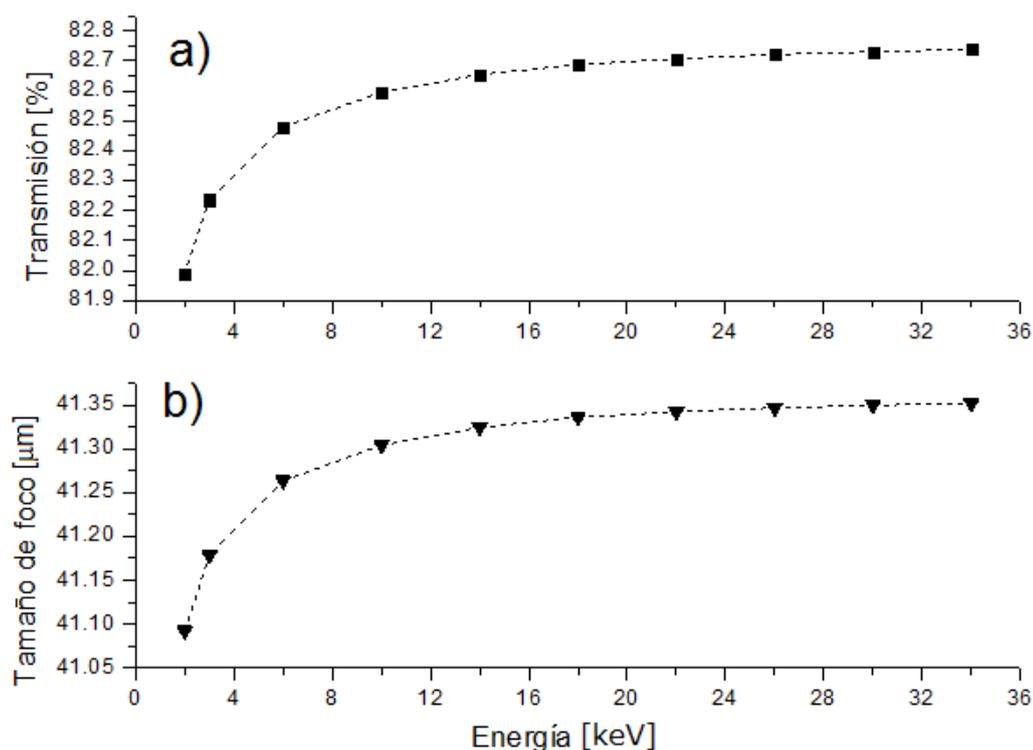


Figura 6.1: a) Transmisión porcentual y b) Tamaño de foco de la lente en el canal de excitación a 15 mm.

para todas las energías (sobre todo considerando que la máxima energía efectiva del haz de sincrotrón es 20 keV), por lo que con buena aproximación se lo puede considerar independiente de la energía con un valor medio de 41,2 μm a la distancia de irradiación. Otra propiedad notable de la lente es la alta transmisión, en torno al 82 %. Simulaciones similares arrojaron una ganancia promedio de 35.

Para validar el programa desarrollado se realizaron mediciones de la sección transversal del microhaz a diferentes distancias de la salida del capilar y luego se compararon con simulaciones. El perfil del microhaz fue obtenido mediante un barrido de una lámina de 10 μm de oro a través de la sección del haz. Se midieron las intensidades incidentes y transmitidas utilizando cámaras de ionización antes y después de la lámina de oro. Las mismas condiciones experimentales se simularon con el programa desarrollado. La Figura 6.2 muestra los resultados comparados a 1 y 10 mm de la salida de la lente.

El estudio del transporte de radiación en el interior del capilar evidenció que todos los fotones ingresaban a la lente en el régimen de reflexión total. Analizando las trayectorias se observó que el 17 % de los fotones atravesaban el capilar sin interactuar, un 34 % sufría 1 reflexión, otro 34 % dos reflexiones y el restante 15 % tres reflexiones consecutivas. Las de mayor orden no se presentaron. La transmisión de fotones a través de las paredes del capilar fue despreciable debido a que siempre se mantuvo el régimen de reflexión total. Claramente estos resultados son producto de una lente óptima, diseñada específicamente para el instrumental y las condiciones experimentales, es decir para una fuente puntual y un haz paralelo [13].

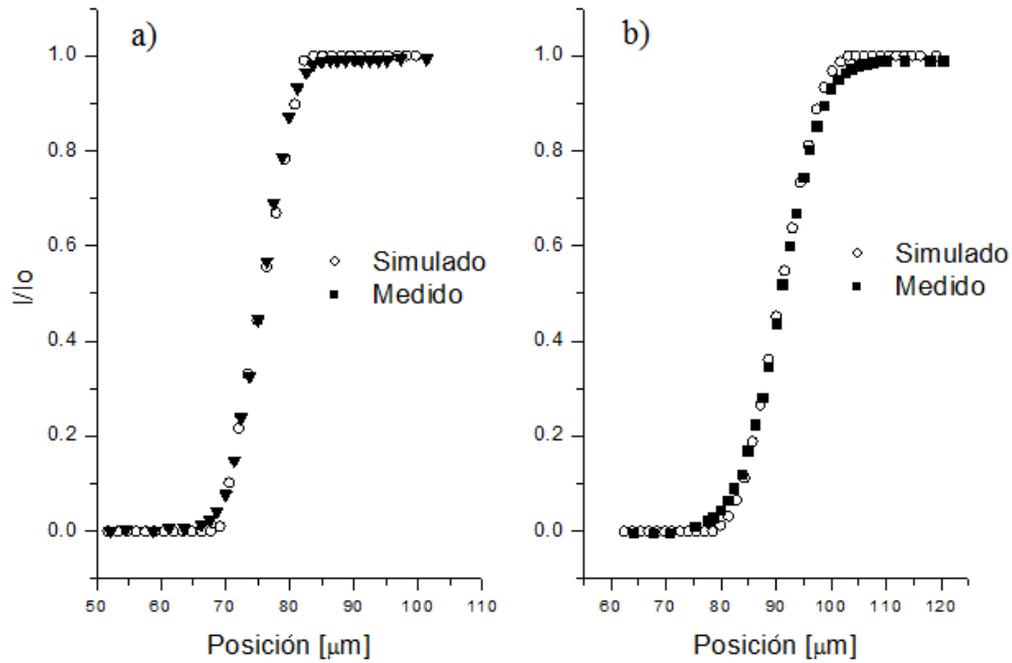


Figura 6.2: Perfil vertical del haz simulado y medido: a) a 1 mm y b) a 10 mm. En a) el FWHM para el haz simulado fue $22,1 \mu\text{m}$ mientras que la medición arrojó $22,3 \mu\text{m}$. En b) el FWHM de la simulación fue $34,5 \mu\text{m}$ y de la medición $34,7 \mu\text{m}$.

6.2.2. Focalización utilizando un policapilar

Una lente de policapilar está compuesta por cientos o miles de monocapilares huecos [14], pueden ser rectas, convergentes o una combinación de ambas. En este caso se utilizó una plano-convergente, tal como se muestra en la Figura 6.3.

En este tipo de lente, los haces paralelos provenientes de la fuente ingresan por el extremo mayor del policapilar y comienzan a sufrir reflexiones en las paredes interiores de los monocapilares que lo componen. A medida que el diámetro total se va reduciendo, también lo hace el tamaño del haz, como consecuencia los fotones se focalizan en el centro y la ganancia aumenta. Las simulaciones computacionales para caracterizar este tipo de lentes suelen ser sumamente complejas, ya que es difícil modelar correctamente los cientos de monocapilares que la componen. Por lo tanto los parámetros relevantes como la transmisión y el tamaño de foco se obtuvieron experimentalmente. En este caso la lente fue caracterizada en un experimento previo [15]. La misma presentó un tamaño de foco de $75 \mu\text{m}$ a una distancia focal de 20 mm, con una divergencia de 2 mrad y una transmisión del 20 % para la energía de 20 keV.

6.3. El canal de detección y el portamuestras

En ambos experimentos se utilizó un detector del tipo SDD con una resolución de 150 eV para una energía de 5,9 keV. Sujeto a la ventana del detector se colocó un policapilar monolítico comercial con su eje centrado y normal a la ventana. La lente presentó una distancia focal de 16 mm con un tamaño del haz de $20 \mu\text{m}$ y una ganancia de 600 a la energía de 20 keV. El detector se montó sobre un goniómetro en un sistema motorizado que permitió moverlo en las

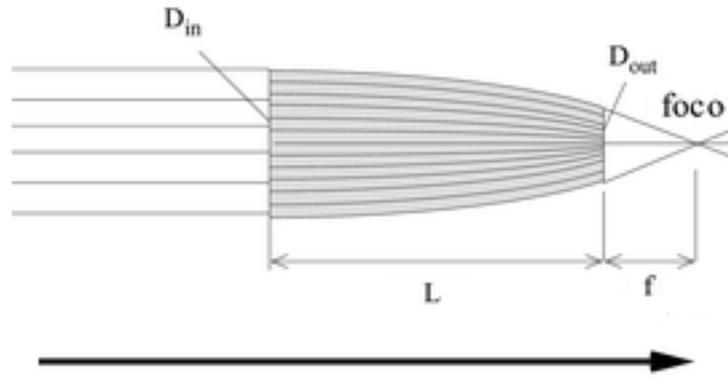


Figura 6.3: Esquema de una lente policapilar plano-convergente. Se muestran los parámetros que caracterizan la lente.

3 dimensiones y rotarlo sobre su eje.

El portamuestras motorizado brindó la capacidad de posicionar la muestra en cualquier punto del haz, con disponibilidad de movimiento en los 3 ejes XYZ y resolución entre pasos de $0,6 \mu\text{m}$, además estuvo montado sobre un goniómetro que permitió elegir el ángulo deseado con respecto al haz incidente.

6.4. La técnica confocal con lentes de capilar

Cuando se utilizan lentes focalizadoras en el canal de excitación y en el de detección formando un ángulo entre ellas tal como se muestra en la Figura 6.4, se define un volumen de detección como el presentado en la Figura 6.5. A este volumen se lo conoce como *confocal* y en la Figura 6.5 se lo puede observar.

Es necesario reescribir las ecuaciones para la intensidad de la fluorescencia obtenida por el

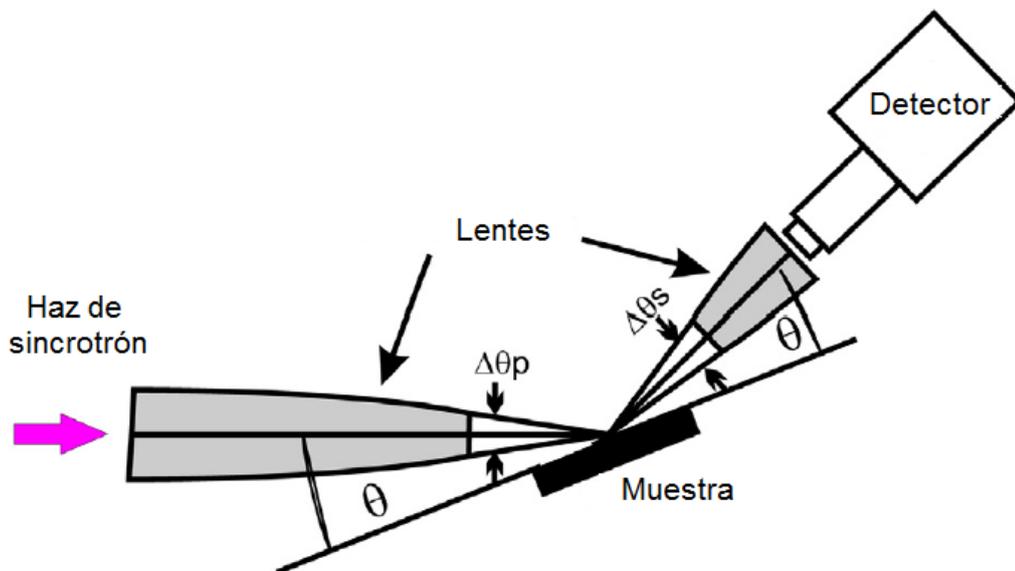


Figura 6.4: Esquema del arreglo experimental en modo confocal con lentes capilares.

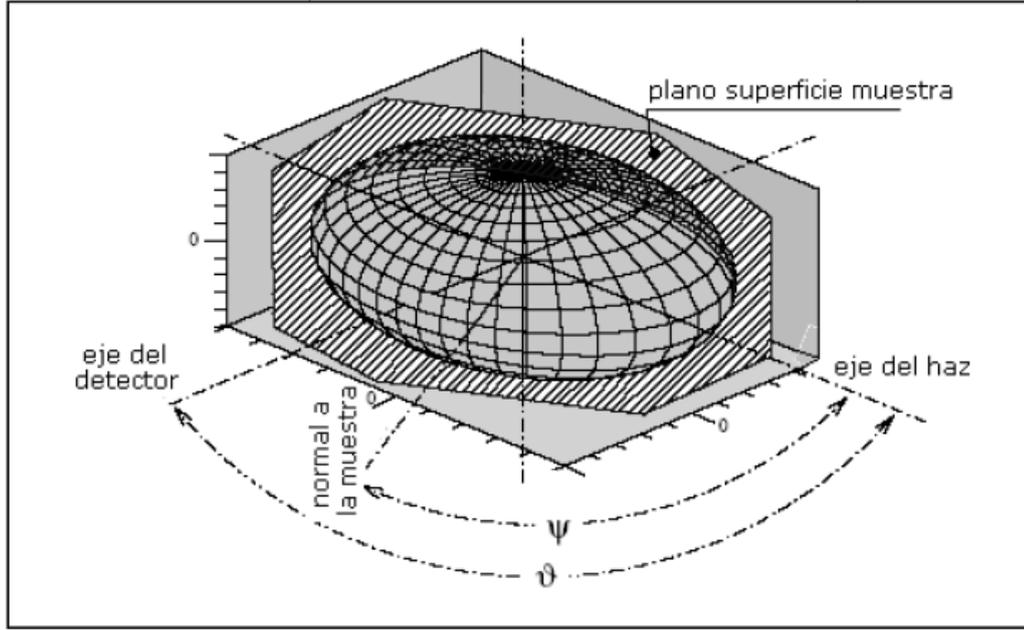


Figura 6.5: Volumen confocal sensible definido por las lentes.

método de parámetros fundamentales, ya que se deben adaptar al microvolumen definido por la superposición de los focos. La determinación de la forma geométrica de este volumen deriva en la sensibilidad del espectrómetro lo que permite realizar cuantificaciones elementales en muestras con sensibilidad espacial.

6.4.1. Micro-XRF y micro-XRD en técnica confocal

Si se considera una muestra homogénea de espesor D , la intensidad de una línea específica de fluorescencia del elemento i excitado por un haz policromático, en función de la coordenada χ normal a la superficie está dada por [16]:

$$Ip_i(\chi) = \int_0^{E_m} \rho_i I_0(E) \tau_{F,i}(E) \left(\int_0^D \eta_i(E, \zeta - \chi) \exp(-\tilde{\mu}_i(E)\zeta) d\zeta \right) dE \quad (6.1)$$

donde E_m es la máxima energía de los fotones incidentes, ρ_i es la densidad del elemento i en la muestra, $I_0(E)dE$ es la intensidad por unidad de tiempo de los fotones incidentes, $\tau_{F,i}$ es la sección eficaz de producción de fluorescencia de la línea estudiada del elemento i para la energía E , $\eta_i(E, \chi)$ es el perfil de la sensibilidad a la posición χ y $\tilde{\mu}_i(E)$ es el coeficiente lineal efectivo de atenuación a la energía E , definido por:

$$\tilde{\mu}_i(E) = \sum_{j=1}^r \rho_j \left(\frac{\mu_j(E)}{\text{sen}(\theta_0)} + \frac{\mu_j(E_i)}{\text{sen}(\theta_1)} \right) \quad (6.2)$$

donde ρ_j es la densidad del elemento j , $\mu_j(E)$ es el coeficiente de atenuación másico del elemento j , E_i es la energía de la línea correspondiente al elemento i , θ_0 y θ_1 son los ángulos medios del haz de excitación y del de detección respectivamente. El parámetro η está expresado en función de $(\zeta - \chi)$ ya que se considera que el centro del volumen confocal, definido por χ y ζ , determina la posición de una lámina de espesor másico $\rho_i d\zeta$, tal como se esquematiza en la Figura 6.6.

En el caso del estudio estructural por 3D- μ XRD la ventaja de contar con un volumen sensible

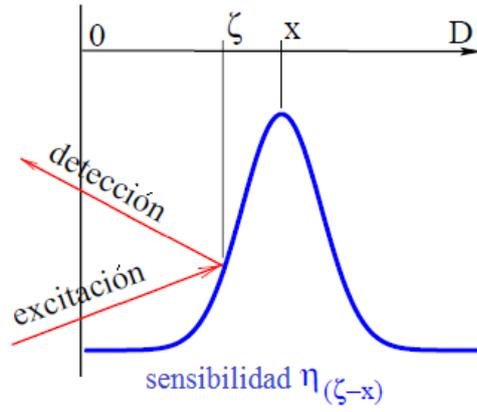


Figura 6.6: Región de estudio del volumen confocal. La superficie de la muestra se encuentra a la izquierda. La profundidad de la medición χ está asignada al máximo del perfil de sensibilidad. La aproximación está hecha para una lámina delgada ubicada en la profundidad ζ .

con resolución espacial, permite realizar barridos en profundidad y analizar las estructuras cristalinas de las muestras mediante los picos de difracción. Tal como se explicó anteriormente los picos se generan por la interferencia constructiva de los haces dispersados elásticamente cuando se cumple la condición de Bragg:

$$2d = \frac{12,398}{E \operatorname{sen} \theta} \quad (6.3)$$

donde d es la separación interplanar de los planos de la red cristalina expresada en Amstrom, 2θ es el ángulo de difracción y E la energía de los fotones dispersados en keV . Si se toma a θ como el ángulo para el cual la intensidad del haz difractado es máxima, la resolución del espectrómetro está dada por:

$$\Delta d = \frac{12,398}{2 \operatorname{sen} \theta E^2} \Delta E_{FWHM} \quad (6.4)$$

donde ΔE_{FWHM} es la mínima energía de separación entre dos picos resueltos. Evaluando el ancho de diferentes picos de difracción de una muestra monocristalina, es posible obtener directamente la resolución del espectrómetro para diferentes energías. Esta resolución se puede relacionar con la precisión de E y θ mediante la propagación de errores estadísticos:

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 = (\Delta \theta \cot \theta)^2 + \left(\frac{\Delta E_D}{E} \right)^2 \quad (6.5)$$

El primer término de la derecha corresponde al ancho de los picos debido a la divergencia angular del espectrómetro, el cual depende de las lentes en el canal de excitación y de detección. Cabe notar que debido a que el volumen confocal es función de la energía, el parámetro $\Delta \theta$ también depende de E . Y el segundo término representa la resolución en energía inherente al sistema de detección desarrollada en 2.5.1.

De acuerdo a [8, 10] el comportamiento de $\Delta \theta$ con respecto a E presenta una dependencia polinomial de segundo orden. Por lo que la ecuación 6.5 puede reescribirse como:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sqrt{A_1 + A_2 E + E^2 (A_3 + A_4 E + A_5 E^2)^2}}{E} \quad (6.6)$$

donde los A_i son constantes. El ajuste de esta ecuación con los ΔE_{FWHM} de los picos de difracción de los planos de una muestra monocristalina permite obtener la calibración del difractómetro.

En la configuración implementada es crucial determinar el perfil de la sensibilidad η . Siguiendo a [16], η puede ser escrito como:

$$\eta_i(E, \chi) = k_i f_i(E) \exp\left(\frac{-\chi^2}{2\sigma_i^2(E)}\right) \quad (6.7)$$

donde

$$k_i = \frac{\Omega \epsilon(E_i) \sigma_D^2 T_D(E_i)}{2\pi}, \quad f_i(E) = \frac{T_A(E)}{\sigma_i^2(E)} \quad (6.8)$$

$$\sigma_i(E) = \sqrt{\left(\frac{\sigma_A(E)}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_D(E)}{2}\right)^2} \quad (6.9)$$

Ω es el ángulo sólido de aceptación de la lente en el canal de detección, ϵ es la eficiencia del detector, T_A y T_D las transmisiones de las lentes en el canal de excitación y detección respectivamente y σ_A y σ_D representan los tamaños de foco de las lentes en los canales de excitación y detección respectivamente.

Para la intensidad de emisión de fluorescencia definida en 6.1, cuando se estudia una lámina muy delgada de espesor d' , se tiene:

$$Ip_i(\chi) = \int_0^{E_m} \rho_i I_0(E) \tau_{F,i}(E) \eta_i(E, \chi) d' dE \quad (6.10)$$

por lo tanto mediante barridos verticales en muestras patrones delgadas de espesores conocidos, en principio sería posible determinar la sensibilidad del espectrómetro. Sin embargo, la dependencia de σ_A y T_A con la energía de excitación puede generar suficientes parámetros de ajuste como para que los cálculos se tornen inestables. Para evitar esta inestabilidad se deben utilizar los resultados de la caracterización previa de las lentes, por lo que los parámetros de ajuste se reducen a k_i y σ_D que se determinan de manera relativamente simple.

6.5. El arreglo experimental para la calibración

Con el objetivo de determinar experimentalmente la sensibilidad η utilizando el monocapilar en el canal de excitación, el sistema de detección se alineó formando un ángulo de 90° entre los ejes de los capilares y las muestras se colocaron a 45° . Luego se realizaron barridos lineales perpendiculares a las superficies de una serie de láminas delgadas de elementos puros. Estas láminas fueron patrones de ClK, Ti, Mn, Fe, Cu y Zn de alta pureza y espesores conocidos (Micromatter Co.). Para todos los barridos el tiempo de conteo en cada punto fue de 10 segundos y la longitud de cada paso de $10 \mu\text{m}$. En todos los elementos se estudió la línea $K\alpha$ de fluorescencia. Para evaluar los resultados de los espectros se utilizó el programa AXIL [17]. Los coeficientes de atenuación másicos fueron obtenidos de McMaster [18]. Una vez que la calibración se llevó a cabo, se realizaron cuantificaciones de las concentraciones elementales de K, Mn, Fe, Cu y Zn en una muestra patrón de hígado bovino código 1577b provisto por el National Institute of Standards & Technology (NIST). La muestra se colocó en un soporte sin ningún tipo de blindaje y se realizaron barridos lineales en tres posiciones diferentes para estudiar la homogeneidad.

En la Figura 6.7 se presenta un barrido lineal en una muestra delgada de Ti. En la Figura 6.8 se presentan las intensidades de la línea $K\alpha$ del Fe en un barrido lineal de la muestra patrón 1577b del NIST.

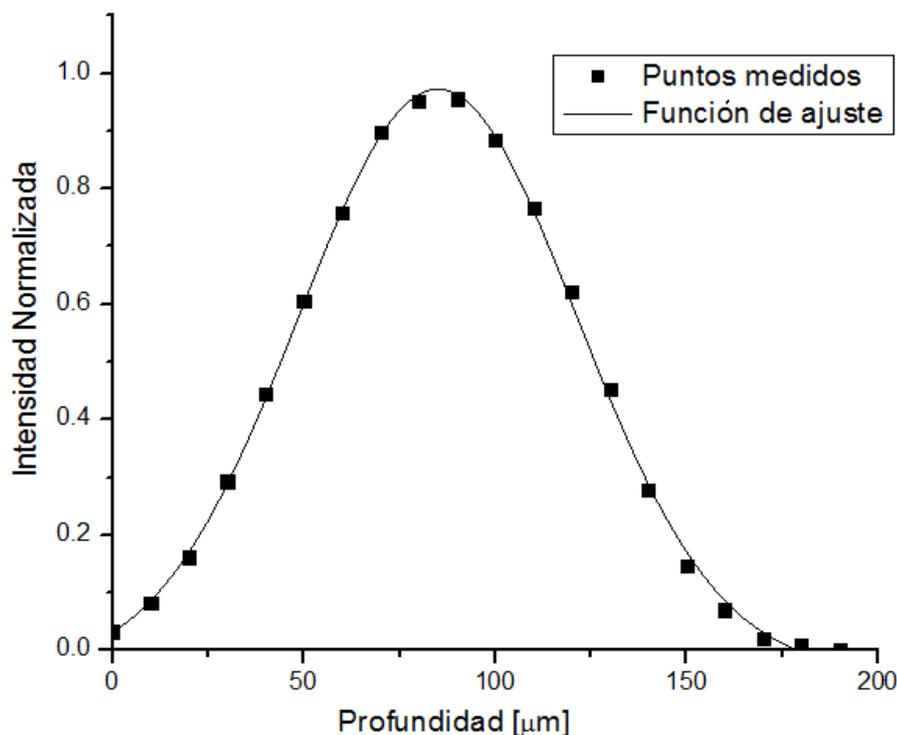


Figura 6.7: Barrido lineal en la dirección normal a la superficie de una lámina de Ti. Los puntos son los resultados experimentalmente y la línea continua el ajuste teórico según el modelo para la sensibilidad.

En el Cuadro 6.5 las primeras dos columnas muestran los parámetros de la sensibilidad para las líneas $K\alpha$. Es interesante notar que a pesar de que las propiedades de focalización de la lente de excitación prácticamente no cambian con la energía (ver Figura 6.1), se observa una variación en los parámetros de sensibilidad. Las ecuaciones teóricas demuestran que la lente de detección produce los cambios observados. Como se ha estudiado previamente, para las lentes de policapilares en el canal de detección [19], el tamaño de foco disminuye gradualmente con la energía y la transmisión tiene un fuerte aumento con un valor máximo aproximadamente a los 7 keV. Se observó una dependencia similar para el tamaño de foco confocal σ_i y el factor proporcional de la sensibilidad confocal $k_i \times f_i$ que justifica el modelo teórico aplicado en este trabajo. Las últimas cuatro columnas muestran los resultados de la cuantificación para el estándar de referencia usando la sensibilidad determinada en los barridos de las láminas delgadas. El algoritmo se basó en un método iterativo tal como se explica en [20]. La detección de fluorescencia de rayos x de los elementos con bajo número atómico no es técnicamente posible, por lo tanto el algoritmo propuesto no es autosuficiente y requiere una estimación de la densidad de cada elemento con bajo Z presente en la muestra. En el caso del hígado bovino el fabricante no incluye la información de la composición elemental. Teniendo en cuenta que el hígado se compone principalmente de proteínas, se adoptaron los valores típicos para la fracción de masa de sus principales elementos: carbono 53 %, hidrógeno 6 %, oxígeno 23 % y nitrógeno 18 % [21]. La densidad volumétrica de la muestra estándar preparada se obtuvo mediante una medición directa de la masa y el volumen de la pastilla prensada.

Con la $\mu - XRF$ se obtuvieron las concentraciones elementales volumétricas, que luego fueron divididas por la densidad volumétrica de la muestra (previamente determinada) y finalmente se compararon los resultados con las concentraciones máscas certificadas. Los resultados obtenidos en tres puntos diferentes de la muestra patrón se presentan en el Cuadro 6.5. La desviación

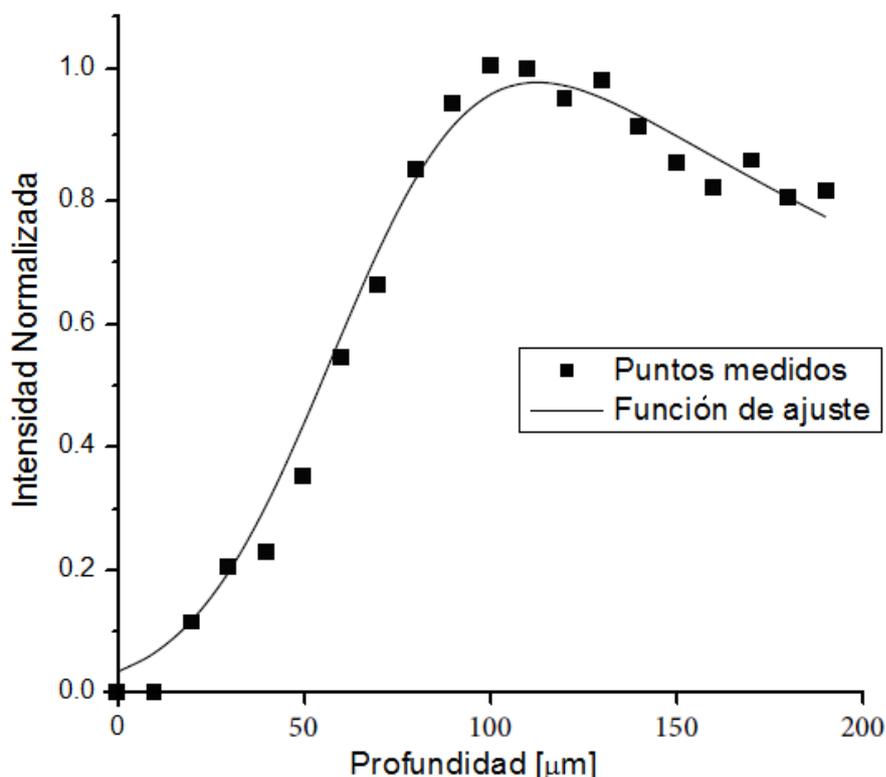


Figura 6.8: Barrido lineal en la dirección normal a la superficie de la muestra patrón de hígado bovino para el elemento Fe.

estándar relativa para las concentraciones de masa fueron menores al 13% demostrando que la homogeneidad de la muestra se mantiene en las dimensiones del microvolumen confocal. Puede notarse que los valores medios de las concentraciones de masa son ligeramente inferiores que las concentraciones nominales. Se atribuyen estas diferencias a errores en la alineación de las muestras estándar en el portamuestras, ya que se utilizó un soporte específico para ellas que fue diferente al usado con las muestras delgadas. En el presente se está trabajando para mejorar el portamuestras y corregir ese efecto.

Las mediciones estructurales por 3D- μ XRD se realizaron con el policapilar en el canal de excitación. En este caso, no fue posible simular la lente de excitación para determinar T_A y σ_A y, como se ha observado, el tamaño de foco no permanece constante con la energía, como en el caso del monocapilar. Para determinar T_A y σ_A en función de la energía se utilizó un método empírico e iterativo que empleó funciones lineales a tramos donde los puntos de cambio fueron los bordes de absorción de los componentes elementales de una serie de muestras delgadas. Como primera aproximación los focos de ambas lentes se asumieron iguales, ya que ambas han sido fabricadas mediante el mismo proceso. Para el método iterativo, el orden de los elementos se definió por el valor de sus bordes de absorción decrecientes. Para la curva de estudio del elemento i , el método ajustó la función de sensibilidad de i en la división entre los bordes de absorción de los elementos i e $(i + 1)$. La contribución a la intensidad de XRF procedente de las particiones de energía superiores se evaluaron utilizando la sensibilidad calculada con los parámetros T_A y σ_A obtenidos en los ajustes anteriores. De esta manera, la información extraída en cada barrido se utilizó para superar inestabilidades en los posteriores. En la Figura 6.9 se presentan la dependencia en energía de los parámetros de la sensibilidad $A_i(E)$ y $\sigma_i(E)$ para el titanio en la configuración confocal.

Cuadro 6.1: Parámetros de sensibilidad y validación de la calibración

	Parámetros de Sensitividad		Cuantificación de la muestra de hígado bovino				
	$k_i \times f_i$ [$\times 10^{-38}$]	σ_i [μm]	Certificado [ppm]	Punto 1 [ppm]	Punto 2 [ppm]	Punto 3 [ppm]	Promedio [ppm]
K	2,46	39	9940	9100	8900	8700	9100 \pm 200
Mn	13,6	34	10,5	-	-	-	-
Fe	14,8	33	184	133	165	170	156 \pm 20
Cu	15,2	29	160	125	140	156	140 \pm 16
Zn	16,3	27	127	97	110	123	110 \pm 13

Las primeras dos columnas muestran los parámetros de la sensibilidad para los elementos calibrados. Las cuatro columnas restantes presentan la cuantificación de la muestra de referencia NIST 1577b en la configuración confocal aplicando la aproximación propuesta para la calibración. Los datos se obtuvieron en tres puntos diferentes.

El tamaño del volumen confocal es una función decreciente con la energía incidente. Este comportamiento se debe a la reducción de la divergencia del haz generado por las lentes de rayos x para energías superiores, como consecuencia de un ángulo de reflexión total cada vez más pequeño del vidrio que compone el policapilar. El factor de la sensibilidad $A_i(E)$ muestra un ancho máximo asimétrico como función de la energía incidente, con una fuerte disminución para energías bajas y un decrecimiento gradual para energías más altas. El comportamiento es similar a la función de transmisión de los policapilares plano-convergentes, demostrando que la principal contribución al factor $A_i(E)$ proviene de las propiedades de transmisión de la óptica utilizada en la focalización.

La resolución del espectrómetro para el espaciamiento interplanar, se obtuvo a partir del espectro de difracción de un monocristal de Si(111). El proceso consistió en medir cuatro picos de difracción producidos por las reflexiones de Bragg de primeros órdenes en los planos atómicos (111) del Si. La razón entre el FWHM y el centro de cada pico se consideró como cálculo directo de la resolución relativa del difractómetro. Los resultados se presentan en la Figura 6.10. Ambos parámetros se obtuvieron mediante un ajuste Gaussiano en cada pico de difracción. Los pares experimentales $(\Delta d/d; E)$ fueron ajustados mediante la Ecuación 6.6 para obtener la calibración del difractómetro, en el intervalo de energías de la fuente de rayos x. La resolución relativa mostró una disminución prácticamente lineal con la energía incidente con valores entre el 1% y el 2%. La principal contribución proviene de la resolución del detector, tal como se muestra en la Figura 6.10. Las características del detector fueron suministradas por el personal técnico del LNLS, obtenidas mediante mediciones de muestras patrón. La resolución angular del difractómetro, obtenida a partir de la Ecuación 6.4, mostró una disminución con la energía en concordancia con la reducción de la divergencia de la óptica de capilares, tal como se discutió anteriormente y fue informada por otros autores [8, 10].

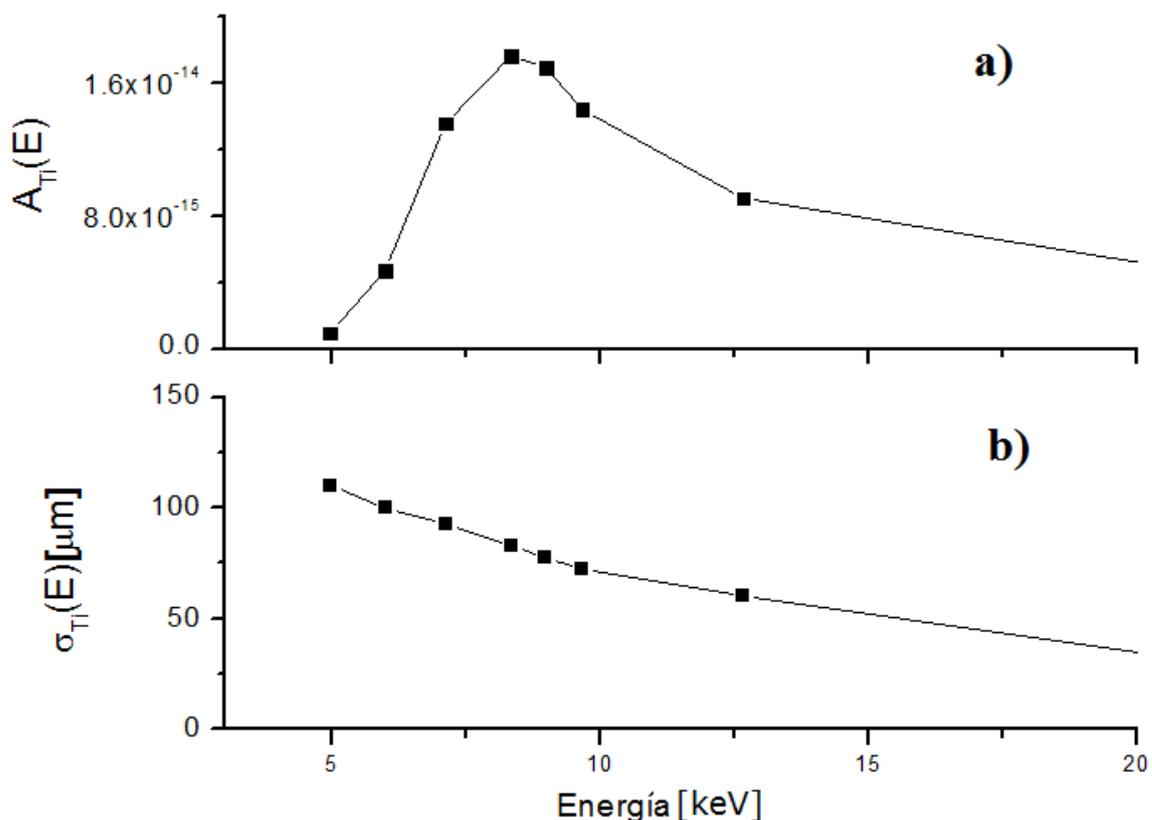


Figura 6.9: Parámetros del perfil de sensibilidad para el titanio en función de la energía incidente. En **a)** se presentan los máximos de $A_i(E)$ y en **b)** el tamaño del volumen confocal $\sigma_i(E)$.

6.6. Estudios estructurales y elementales de muestras en geometría confocal

Como ejemplo de la aplicabilidad del espectrómetro se analizaron tres especies de cobre: Cu puro, CuO y Cu₂O. Los óxidos de cobre se prepararon como pellets prensados mientras que el metal de Cu fue una lámina pura estándar (Alfa Aesar). La Figura 6.11 muestra el espectro de cada muestra, con los picos de difracción y de fluorescencia. Para cada espectro el tiempo de adquisición fue de 150 s. Se observa que la intensidad de los picos de XRF es la misma en las tres mediciones sin embargo los de difracción revelan una fuerte dependencia con las especies de cobre analizadas. Para identificar los picos correspondientes a cada muestra se utilizó la base de datos ICDD pdf-2 del “International Center of Diffraction Data”. Las diferencias notables entre los picos de difracción y de XRF son causadas por dos efectos. En primer lugar la fluorescencia es producida por todas las energías del espectro de excitación superiores al borde de absorción del Cu, mientras que los picos de difracción sólo reciben la contribución de la dispersión coherente de fotones incidentes a una energía bien definida. En segundo lugar, el efecto fotoeléctrico tiene una probabilidad de ocurrencia de un orden de magnitud superior a la dispersión coherente en el rango de energías de la fuente de rayos x utilizada.

La posibilidad de realizar análisis estructurales y elementales en profundidad se estudió con una muestra estratificada de dos elementos: un depósito delgado de calcita (CaCO₃) sobre una fina lámina de mica. Se realizó un barrido lineal en la dirección normal a la superficie de la

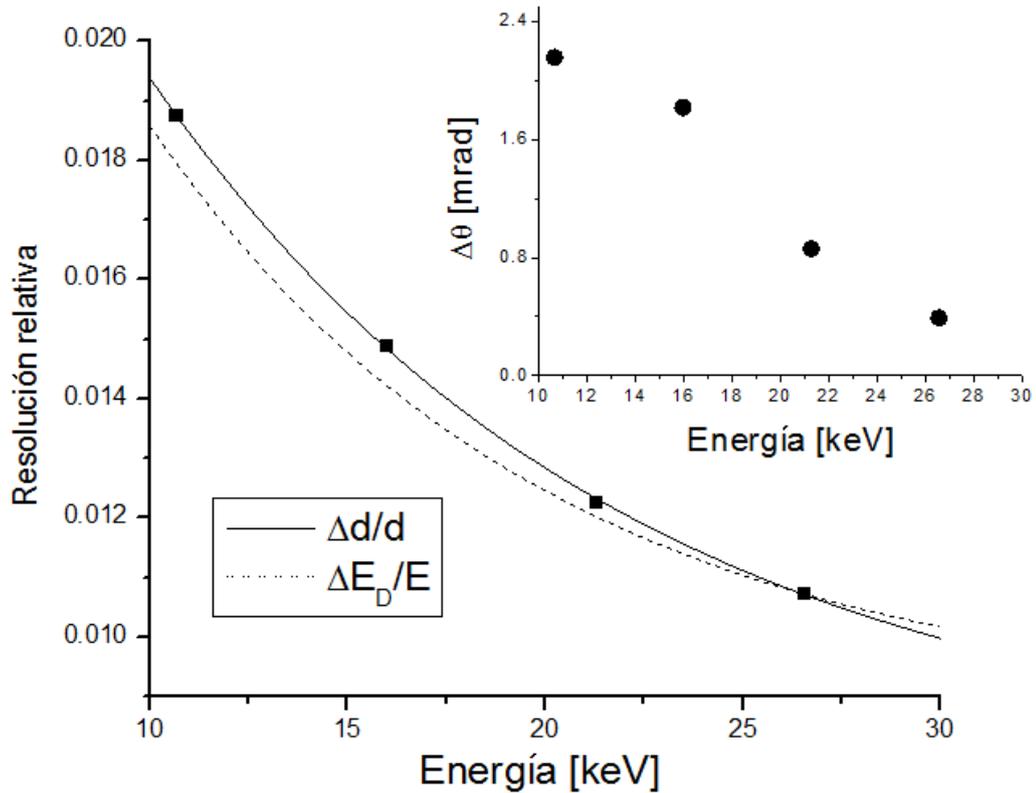


Figura 6.10: Resolución interplanar del espectrómetro en función de la energía incidente comparada con la resolución en energía del detector. El gráfico insertado muestra la divergencia angular del arreglo confocal.

muestra, con pasos de $25 \mu\text{m}$ y tiempos de adquisición de 60 s por paso. La Figura 6.12 muestra la variación en profundidad de algunos picos de difracción de la mica y la calcita y el cambio en la intensidad de las líneas de fluorescencia $K\alpha$ del Ca y el Fe. Como era de esperarse los picos de difracción de la mica y la línea de XRF del Fe se hicieron más intensos a medida que el volumen confocal se adentró en la muestra, al mismo tiempo que los picos relacionados a la calcita fueron reduciendo su intensidad.

Con el objetivo de realizar estudios elementales en profundidad se analizó el límite de detección en el microanálisis elemental de tejidos biológicos. Para determinar los límites de detección se usaron las intensidades máximas de XRF de los barridos en profundidad de muestras patrón. Los resultados se presentan en el Cuadro 6.6. Se puede observar que tiene un mínimo para el Cu, en acuerdo con la dependencia energética del perfil de sensibilidad obtenido previamente. Los resultados preliminares obtenidos muestran que el microanálisis estructural con el espectróme-

Cuadro 6.2: Límite de detección calculado para algunos elementos presentes en el tejido biológico deshidratado, preparado como pastillas prensadas. La primera fila corresponde a las fracciones en peso dadas en ppm y la segunda fila a las densidades volumétricas en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$

	K	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
L. D. [ppm p/p]	2300	262	156	108	41	30	35	150
L. D. [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$]	2800	310	190	130	49	36	42	180

tro propuesto presenta limitaciones en resolución y en el límite de detección. Estas limitaciones pueden ser minimizadas utilizando un arreglo adecuado de detectores de área de rayos x en la configuración dispersiva en ángulo (AD) [22, 23]. En ese caso los tiempos de adquisición son similares a la configuración ED pero con intensidades de los picos más confiables y mejor resolución en momento. Sin embargo la resolución en energía de estos detectores todavía no es tan buena como la de los semiconductores del tipo SDD, incluso para los dispositivos más avanzados [22]. Por lo tanto un espectrómetro combinado para micro XRF/XRD en la configuración AD mejora el análisis por 3D- μ XRD pero disminuye el rendimiento de la 3D- μ XRF. Ya que el caso opuesto es válido para la configuración ED con detectores de semiconductores, es claro que el arreglo propuesto en este trabajo es recomendable para los estudios donde el análisis por 3D- μ XRF es prioritario y los estudios por 3D- μ XRD no requieren alta resolución en momento. Las condiciones favorables para el espectrómetro se basan, por ejemplo, en la arqueometría o análisis de materiales amorfos. En la primera, las pinturas suelen tener una estructura estratificada con capas hechas de fases a altas concentraciones como CO_3Ca , SO_3Ca , PbO o materiales amorfos como lienzo o maderas [24]. El estudio de materiales amorfos, tratado extensamente en la literatura [25], se caracteriza por los bajos requisitos de sensibilidad y resolución estructural. En este caso, el interés radica en utilizar el espectrómetro en geometría confocal para el estudio de tejidos biológicos, donde la distribución elemental y la identificación de las diferentes fases son viables [26].

6.7. Comentarios finales

En este capítulo se presentaron estudios elementales y estructurales utilizando geometría confocal con haz de sincrotrón. En un caso se usó una lente monocapilar en el canal de excitación y en el otro una de policapilares. Ambos experimentos requirieron una cuidadosa caracterización de las propiedades de focalización de la lente de excitación. Con el monocapilar, los resultados mostraron que el proceso de calibración basado en la reducción de los parámetros de ajuste mediante simulaciones de lentes monocapilares es recomendable cuando se utiliza una fuente de rayos x policromática, a fin de evitar monocromatizar el haz para una caracterización experimental típica. Este método brinda una solución rápida, eficiente y de bajo costo que además se puede implementar en los laboratorios de rayos x convencionales. Finalmente la precisión en las cuantificaciones de las muestras patrón confirmaron que el modelo de Parámetros Fundamentales es aplicable en geometría confocal.

Cuando se utilizó la lente de policapilares en el canal de excitación, la alta intensidad y baja divergencia del haz obtenido, permitió realizar microanálisis por fluorescencia conjuntamente con estudios estructurales, con resolución tridimensional. Para lograr la calibración del espectrómetro, se desarrolló un método simplificado que permitió calcular la sensibilidad del volumen confocal y la resolución espacial en los estudios estructurales. Las sensibilidades más altas correspondieron a las energías para las cuales la transmisión fue máxima en ambas lentes, tanto de excitación como de detección. En este trabajo coincidió con el rango de energías en el intervalo [5 keV; 10 keV]. En cuanto al estudio estructural, la región de máxima intensidad debió contener los picos de difracción que se deseaban estudiar, esto se logró mediante una conveniente selección del ángulo formado por el detector y el haz incidente de acuerdo a la ecuación de Bragg. El rendimiento del espectrómetro se estudió mediante el análisis de dos muestras artificiales específicas. Los resultados demostraron que la configuración experimental combinó con éxito la resolución espacial con tiempos de adquisición cortos, permitiendo microanálisis elemental y estructural en simultáneo. La limitación principal radicó en el alto límite de detección y una

modesta resolución espacial para el microanálisis estructural.

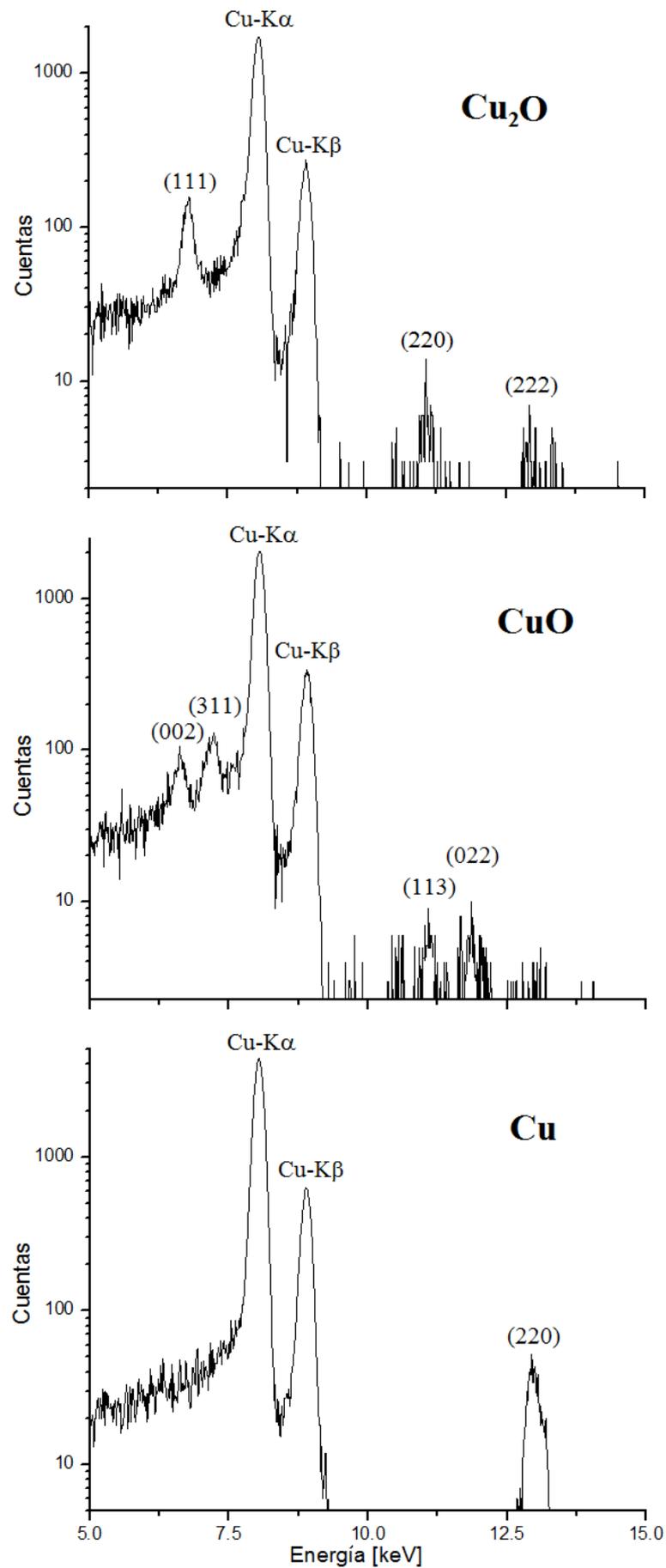


Figura 6.11: Espectro de diferentes especies de cobre. Se observan claramente los picos de fluorescencia y de difracción.

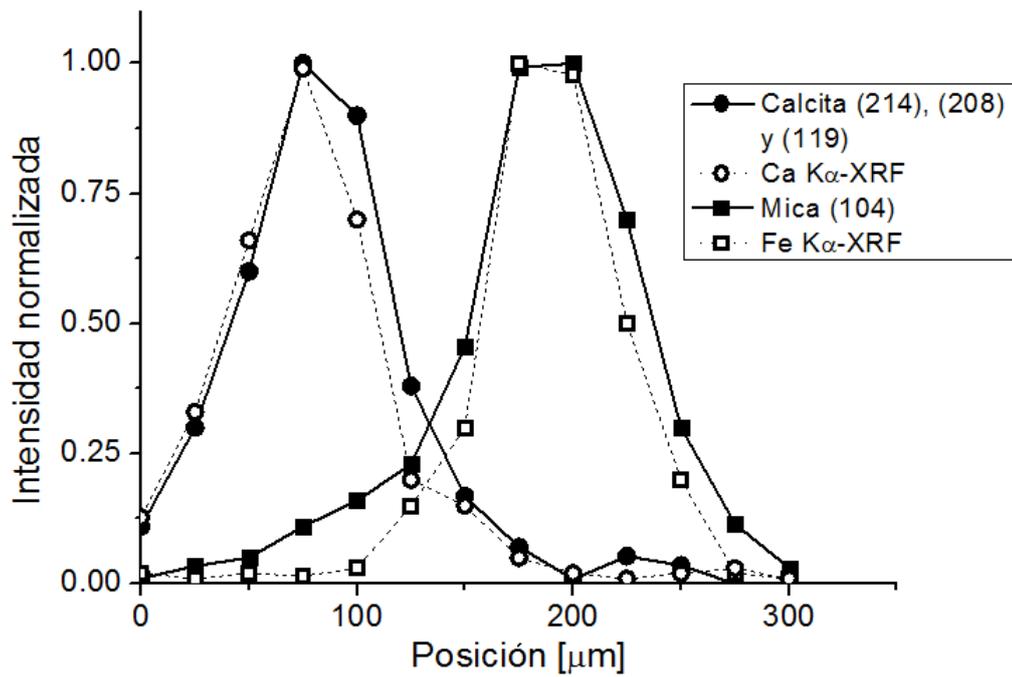


Figura 6.12: Análisis en profundidad de las líneas de fluorescencia y los picos de difracción de una muestra estratificada de calcita sobre mica.

Bibliografía

- [1] Bulska E., Wysocka I. A., Wierzbicka M. H., Proost K., Janssens K. y Falkenberg G., In vivo investigation of the distribution and the local speciation of Selenium in *Allium cepa* L. by means of microscopic X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and confocal microscopic X-ray fluorescence analysis, *Anal. Chem.* 78, 7616-7624. (2006)
- [2] Kanngießer B., Malzer W., Reiche I., A new 3D micro X-ray fluorescence analysis setup—first archaeometric applications, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B211, 259-264. (2003)
- [3] Vekemans B., Vincze L., Brenker F. E. y Adams F., Processing of three-dimensional microscopic X-ray fluorescence data, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1302-1308. (2004)
- [4] Tianxi S., Characterization of a confocal three-dimensional micro X-ray fluorescence facility based on polycapillary X-ray optics and Kirkpatrick-Baez mirrors, *Spectrochim. Acta B63*, 76-80. (2008)
- [5] Tsuji K., Nakano K. y Ding X., Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams, *Spectrochim. Acta B62*, 549-553. (2007)
- [6] Malzer W., Kanngießer B., A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 9-10, pp. 1334-1341. (2005)
- [7] Bjeoumikhov A., Bjeoumikhova S., Langhoff N. y Wedell R., Polycapillary optics for energy dispersive micro X-ray diffractometry, *Appl. Phys. Lett.* 86 (144102). (2005)
- [8] Sun T., Liu Z. y Ding X., An energy dispersive micro X-ray diffractometer based on a combined system of polycapillary optics, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B262*, 153-156. (2007)
- [9] Macdonald C. A., Applications And Measurements Of Polycapillary X-Ray Optics, *Journal Of X-Ray Science And Technology*, 6, 32-47. (1996)
- [10] Sun T., Zhang M., Ding X., Liu Z., Lina X. y Liua H., Characterization of polycapillary X-ray lens for application in confocal three-dimensional energy dispersive micro X-ray diffraction experiments, *J. Appl. Cryst.*, 40, 1169-1173. (2007)
- [11] Proost K., Vincze L., Janssens K., Gao N., Bulska E., Schreiner M. y Falkenberg G., Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments, *X-Ray Spectrom.*, 32:215-222. (2003)
- [12] Pérez C., Análisis Por Microfluorescencia de Rayos-X con Radiación Sincrotrón Utilizando Óptica Capilar: Principios, Desarrollos y Aplicaciones, FaMAF, Serie-D. (2004)

- [13] Sosa C., Stoytschew V., Leani J., Sánchez H. J., Pérez C. A. y Perez R. D., Calibration Method for Confocal X-Ray Microanalysis with Polychromatic Excitation, *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2015, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/368054>. (2015)
- [14] Kumakhov M. A., Integral lens for high energy particle flow, method for producing such lenses and use thereof in analysis devices and devices for radiation therapy and lithography, EP Patent App. EP20,000,931,790. (2002)
- [15] Perez R. D., Sánchez H.J., Rubio M. y Pérez C.A., Characterization of home-made x-ray polycapillaries, *X-ray Spectrom.* 37, 646-651. (2008)
- [16] Malzer W. y Kanngießer B., A model for the confocal volume of 3D micro x-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochim. Acta B* 60 1334-1341. (2005)
- [17] Van Grieken R. E. y Markowicz A. A., Chapter 6. Quantification in XRF analysis of intermediate-thickness samples, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Nueva York, 2nd edición. (2002)
- [18] McMaster W. H. , Kerr del Grande N., Mallet J. H. y Hubbell J., Compilation of X-ray cross section, Tech. Rep. UCRL 50174, Sect 2, Rev 1, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. (1969)
- [19] Wolff T., Mantouvalou I. y Malzer W., Performance of a polycapillary half lens as focussing and collecting optic - a comparison, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 24, no. 5, pp. 669-675. (2009)
- [20] Perez R. D., Sánchez H. J., Rubio M. y Pérez C. A., Analysis of thin intermediate layers by confocal μ -XRF, *X-Ray Spectrometry*, vol. 40, no. 1, pp. 19-23. (2011)
- [21] Satyanarayana U. y Chakrapani U., *Biochemistry*, chapter 4, Elsevier, Nueva Delhi, India, 4th edición. (2013)
- [22] Sarrazin P., Blake D., Feldman S., Chipera S., Vaniman D. y Bish D., Field deployment of a portable XRF/XRD instrument on mars analog terrain, *Adv. X-ray Anal.*, 48 194-203. (2005)
- [23] Cardell C., Guerra I., Romero-Pastor J., Cultrone G. y Rodríguez-Navarro A., Innovative analytical methodology combining micro-X-ray diffraction, scanning electron microscopy-based mineral maps, and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy to characterize archeological artifacts, *Anal. Chem.* 81, 604-611. (2009)
- [24] Uda M., In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, B226 75-82. (2004)
- [25] Clark S., Thirty years of energy-dispersive powder diffraction, *Cryst. Rev.* 8, 57-92. (2002)
- [26] Geraki K., Farquharson M. y Bradley D., X-ray fluorescence and energy dispersive X-ray diffraction for the characterization of breast tissue, *Rad.Phys. Chem.* 71 969-970. (2004)

Capítulo 7

Conclusiones Finales

En este capítulo se sintetizan los logros de esta tesis y se mencionan los actuales trabajos y las líneas de investigación en curso.

7.1. Comentarios y conclusiones generales

En este trabajo se desarrolló y construyó un microdifractómetro y microanalizador elemental por rayos x, dispersivo en energías. El mismo se utilizó para realizar estudios de muestras de tejidos y materiales tejido-equivalentes. Los principales logros en el instrumental desarrollado fueron la lente de capilar en el canal de excitación y la utilización como fuente de un tubo de rayos x convencional.

Con respecto a las lentes, el material elegido para su fabricación fue borosilicato debido a sus propiedades mecánicas y físicas. Uno de los principales desafíos de la tesis fue la fabricación en el laboratorio de una lente adecuada a nuestros requerimientos; es decir que presentara un tamaño focal relativamente pequeño pero con alta ganancia en intensidad de fotones y a la vez baja divergencia. Estudios preliminares arrojaron como conclusión que la geometría más adecuada para este fin, cuando se utiliza una fuente de rayos x convencional, correspondía a la de un monocapilar cónico. Los capilares de forma cónica son relativamente más simples de reproducir (en caso de que se necesiten varias lentes iguales) y de caracterizar que los de otra geometría. Posteriormente fue necesario fijar los parámetros de caracterización de la lente (largo, diámetro de entrada, diámetro de salida, espesor del vidrio) que condicionan y determinan las propiedades del haz de excitación. Las variaciones relativas de estos parámetros con respecto al tamaño de la fuente, distancia a la muestra, distancia a la fuente, etc., permitieron elegir la combinación más adecuada. Se hizo evidente que para obtener información sobre los fotones que atravesaron las diferentes configuraciones de lentes y formaron el foco a la salida, fue necesario desarrollar un programa de simulación computacional, debido a la dificultad práctica de fabricar y medir cada posible lente. El programa de simulación creado brindó información valiosa y difícilmente accesible de forma experimental, como la cantidad de reflexiones que sufren los fotones en el interior de los capilares, los haces transmitidos a través de las paredes, la modificación del tamaño focal cuando se consideran tales haces, etc. Posteriormente algunos de estos parámetros se lograron medir en el laboratorio mostrando una excelente correlación con las simulaciones y predicciones. En el proceso se desarrolló y validó un método para la calibración del haz de excitación y la determinación del espectro generado por la lente capilar cuando se utiliza como fuente un tubo convencional de rayos x [1].

Con el instrumental construido y la capacidad de realizar estudios con resolución micrométri-

ca, se fabricó un posicionador tridimensional que permitió barridos en las muestras. El uso principal de este dispositivo fue la obtención del perfil del haz de excitación en función de la energía, como así también las mediciones de los perfiles de dispersión de fotones en distintos puntos de las muestras estudiadas. En este sentido y debido al potencial que presenta y al positivo impacto social, se optó por emplear el microdifractómetro y microanalizador para el estudio de tejidos mamarios. Las muestras elegidas fueron obtenidas de pacientes sometidas a mamoplastías quirúrgicas de reducción mamaria y masectomías profilácticas, cumpliendo con los requerimientos del Comité de Ética local. El objetivo principal fue determinar experimentalmente mediante el estudio de dispersión de rayos x, cambios en los patrones de interferencia entre tejidos adiposos, glandulares, fibroadenomas y carcinomas ductales. Los resultados arrojaron notables diferencias entre los espectros de tejido adiposo y demás tipos, pero sólo cambios en las intensidades de los picos principales si se intercomparan el resto de las muestras. La excelente correlación entre los espectros adquiridos y los trabajos presentados por otros autores mostró la capacidad y el potencial de un instrumental compacto producto de la ganancia y baja divergencia de la lente para el estudio de perfiles de dispersión de rayos x en la caracterización de muestras biológicas [2].

Finalmente se realizaron estudios preliminares en técnica confocal con lentes de capilares y policapilares, tanto en el canal de excitación como en el de detección [3]. Con el objetivo de lograr un volumen confocal pequeño y una alta intensidad de fotones, se optó por el uso de un haz de sincrotrón. La introducción de esta fuente permitió realizar en simultáneo barridos estructurales y microanálisis por fluorescencia a diferentes profundidades en muestras estratificadas [4]. También se logró determinar la forma precisa del volumen confocal y realizar una cuantificación elemental en muestras biológicas. Estos resultados ampliaron las perspectivas y las posibles aplicaciones del método de análisis en futuros estudios.

7.2. Perspectivas de investigación

Los instrumentos desarrollados se están aplicando en el microanálisis y microdispersión de rayos x en muestras de tejidos. Para ello se realizan barridos en superficie, estudiando los cambios elementales y estructurales en los diferentes puntos de la muestra. Esta información se compara con análisis histopatológicos precisos en cada uno de esos puntos y se estudia la correlación entre las patologías y los cambios en las concentraciones de los elementos y las estructuras que componen dichos tejidos. Por lo tanto se está trabajando con tejidos mamarios con el objeto de desarrollar un modelo de diagnóstico que caracterice tejidos neoplásicos. En simultáneo se intenta clasificar los factores de riesgo más relevantes asociados al cáncer de mama, conociendo los antecedentes de las pacientes.

El desarrollo instrumental realizado en esta tesis permitió adquirir experiencia en la construcción de microdifractómetros y microespectrómetros, además de las herramientas teóricas para entender su funcionamiento y el análisis de los datos adquiridos. Esto abrió la puerta al desarrollo de nuevos dispositivos útiles para estudios en profundidad, como un microanalizador elemental y estructural con resolución tridimensional. En este sentido se han realizado algunas pruebas, sin embargo el pequeño tamaño de los focos de las lentes de capilares dificulta considerablemente la superposición y la definición del volumen confocal. Mas aun si se tiene en cuenta la baja tasa de fotones del tubo de rayos x comparada con la de un sincrotrón, se complica considerablemente el alineamiento. Un logro significativo será diseñar un sistema de alineación de las lentes capilares de excitación y detección utilizando como fuente un tubo de rayos x convencional y como detector uno de estado sólido dispersivo en energías. Este dispo-

sitivo permitirá realizar 3D- μ XRD y 3D- μ XRF en un laboratorio convencional.

Por último, queda como desafío sistematizar el método de fabricación de capilares cónicos, para obtener buena reproducibilidad y uniformidad en las lentes. Estos dispositivos están siendo probados en haces de neutrones y protones, con alentadores resultados que permitirán ampliar los campos de aplicación al microanálisis con sonda de neutrones o protones, todavía muy poco explorados.

Bibliografía

- [1] Perez R.D., Sosa C., Sbarato V., Leani J. y Sánchez H.J., Determination of X-ray excitation spectra in micro X-ray fluorescence spectrometry with capillary optics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 117, p. 23-28. (2016)
- [2] Sosa C., Malezan A., Perez R.D., Poletti M., Compact energy dispersive x-ray microdiffractometer for diagnosis of neoplastic tissues, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 137, p. 125-129. (2017)
- [3] Sosa C., Perez R.D., Stoytschew V., Leani J., Malzer W., Sánchez H. J., Pérez C., Mantouvalou I., Kangiesser B., Calibration method for confocal x-ray microanalysis with polychromatic excitation, *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2015, Artículo ID 368054. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/368054>. (2015)
- [4] Sosa C., Perez R.D., Pérez C., Structural and Elemental X-ray Microanalysis with Synchrotron Radiation in Confocal Geometry, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 319, 171-176. (2014)