

**ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЭПР ТОМОГРАФИИ
КОРОТКОЖИВУЩИХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ПАР В
РАДИАЦИОННОМ ТРЕКЕ**

Б.М.Одинцов, Р.Г.Яхин

*Физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра, РАН
420029, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 17 декабря 1992 г.

Метод оптического детектирования (ОД) электронного парамагнитного резонанса применен к изучению ЭПР томографии неоднородностей пространственного распределения короткоживущих парамагнитных центров в радиационном треке. На модельных примерах образцов на основе полистирола с добавкой 10^{-3} М патерфенила- d_{14} показано, что применение оптического детектирования на три и более порядков величины повышает чувствительность традиционной ЭПР томографии и принципиально расширяет возможности метода в исследовании новых классов соединений. Полученные данные показывают, что предлагаемый метод ОД ЭПР томографии позволяет проводить исследования в пространстве неоднородностей короткоживущих ион-радикальных состояний, лежащих в основе фундаментально важных быстропротекающих химических реакций в твердом теле.

Проблема исследования структуры и свойств ион-радикальных состояний в радиационном треке включает изучение не только временных характеристик реакций, структуру и свойства образующихся при радиолизе короткоживущих парамагнитных центров (ПЦ), но и распределение реагирующих частиц в пространстве. Получение такого рода сведений может оказаться важным и с точки зрения оценки проникающей способности и геометрии ионизирующего излучения. Применение для этих целей обычных методов ЭПР и ЭПР томографии невозможно из-за чрезвычайно малой концентрации образующихся ПЦ и большой скорости их рекомбинации ¹.

В последние годы наблюдается бурное развитие методов ЭПР томографии ²⁻³. Сущность метода состоит в том, что на стационарное однородное магнитное поле H_0 спектрометра ЭПР накладывается неоднородное магнитное поле с постоянным градиентом. При сканировании поля H_0 условия резонанса последовательно выполняются в наборе слоев образца, перпендикулярных направлению градиента магнитного поля. Поэтому регистрируемый спектр ЭПР содержит в себе информацию о пространственном распределении ПЦ и представляет собой свертку:

$$C = (R\eta)S, \quad (1)$$

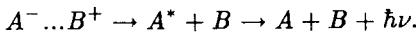
где S – спектр ЭПР в однородном магнитном поле, η – характеристическая функция ослабления ионизирующего пучка в веществе, R – одномерная проекция функции распределения ПЦ на направление градиента.

Эффективность использования ЭПР томографии определяется в первую очередь техническими возможностями создания градиента магнитного поля и чувствительностью регистрирующего тракта. Разрешающая способность метода в общем случае зависит от ширины линии ЭПР в однородном магнитном поле ΔS и величины $K_x = dH/dx$ – градиента поля:

$$\Delta x = \Delta S / K_x. \quad (2)$$

Задача повышения чувствительности метода стоит особенно остро, поскольку основу ЭПР томографии составляет регистрация линий, уширенных в неоднородном магнитном поле. При этом эффективная чувствительность метода снижается, так как интенсивность сигнала обратно пропорциональна ширине линии. Весьма привлекательной в этой связи выглядит возможность повышения чувствительности ЭПР томографии за счет применения методов оптического детектирования магнитного резонанса, среди которых наиболее разработанным по технической реализации и развитию различных приложений к настоящему времени является метод ОД ЭПР⁴⁻⁵. Метод основан на детектировании изменений в интенсивности люминесценции продуктов радикальных реакций, вызываемых поглощением резонансного СВЧ-поля, и обладает чрезвычайно большой чувствительностью, характерной для оптических методов. По данным⁶ сигнал ОД ЭПР может наблюдаться при стационарной концентрации РП, достигающей лишь нескольких десятков ион-радикальных пар с временем жизни $\sim 10^{-7}$ с. При применении обычного спектрометра ЭПР для регистрации такого сигнала потребовались бы концентрации РП на 9–10 порядков более высокие. (Как известно, стандартный ЭПР спектрометр с использованием 100 кГц модуляции обладает чувствительностью порядка 10^{11} спинов в образце при $\Delta S \sim 1\text{Э}$ и времени жизни $\sim 10^{-3}$ с).

Сущность метода ОД ЭПР можно пояснить на упрощенной схеме образования ион-радикальных пар $A^-...B^+$:



Возбужденная молекула A^* может возникать либо в синглетном, либо в триплетном состоянии в зависимости от мультиплетности радикальной пары $A^-...B^+$ в момент рекомбинации. Из¹ известно, что возбужденные молекулы ароматических акцепторов эффективно флюoresцируют только из синглетного возбужденного состояния. Мультиплетность РП может быть изменена до рекомбинации за счет СТВ- или Δg -механизмов, которые смешивают синглетные S и триплетные T_0 состояния во внешнем магнитном поле. При этом в сильных магнитных полях T_+ и T_- уровни находятся вне резонанса с S -уровнем из-за зеемановского расщепления. Наложение резонансного СВЧ поля приводит к появлению переходов из T_0 в T_{\pm} и денаселенности S -состояния, а, следовательно, и к уменьшению вероятности синглетной рекомбинации и люминесценции образца. Это делает возможным детектирование ЭПР оптическим образом.

Главным недостатком метода ОД ЭПР является ограничение классом реакций в которых продукт рождается в электронно-возбужденном состоянии и способен испускать свет. Кроме того, ЭПР спектр может быть зарегистрирован лишь в том случае, если ориентация электронных спинов существенно изменяется в течение жизни РП.

В данной работе мы сделали первую попытку изучения пространственного распределения короткоживущих РП с помощью метода ОД ЭПР в неоднородном магнитном поле.

В качестве модельного примера исследовано пространственное распределение ион-радикальных пар, образующихся при радиолизе пара-терфенила- d_{14} (ПТФД) с концентрацией 10^{-3} М в матрице полистирола с различной геометрией образцов.

Функциональная схема установки ОД ЭПРТ приведена на рис.1. Для

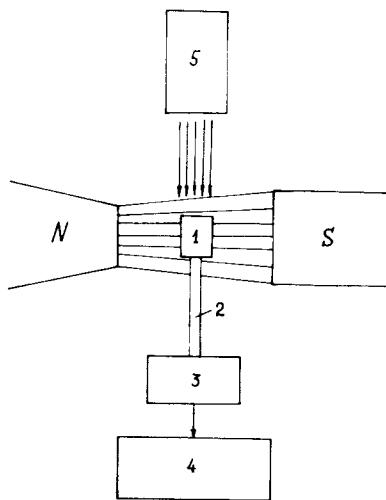


Рис.1

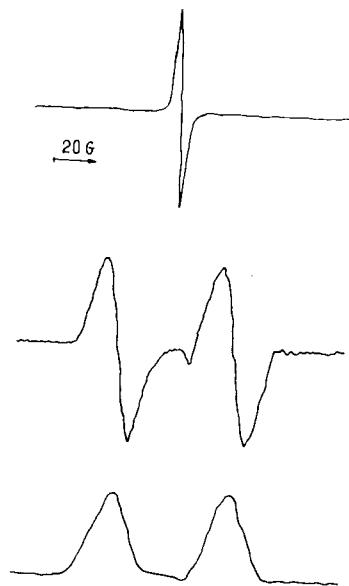


Рис.2

Рис.1. Блок-схема установки ОД ЭПР ион-радикальных пар, создаваемых рентгеновским излучением в неоднородном магнитном поле: 1 – резонатор, 2 – кварцевый световод, 3 – фотоумножитель, 4 – блок синхронного детектирования ЭПР-спектрометра, 5 – рентгеновская трубка

Рис.2. Спектры ион-радикальной пары ПТФД⁺/ПТФД⁻ в полистироле при рентгеновском облучении образца в виде полого цилиндра ($d_{\text{внеш}} = 6 \text{ мм}$; $d_{\text{внутр}} = 3 \text{ мм}$): а – спектр ОД ЭПР в однородном магнитном поле; б – спектр ОД ЭПР в неоднородном поле с градиентом 142 Гс/см ; в – 1D-проекция вдоль направления градиента

создания градиента магнитного поля была использована специальная томографическая приставка ZZG-1, разработанная в Центре приборостроения АН ГДР. Приставка состоит из блока встречных катушек Гельмгольца с водяным охлаждением, закрепленных между полюсами магнита спектрометра ЭПР и системы стабилизации тока катушек. Образец закрепляется в держателе гoniометра и помещается в СВЧ-резонатор типа T_{102} . Использование гoniометра позволяет получить набор спектров ЭПР при различных ориентациях образца по отношению к направлению градиента, необходимый для восстановления двумерного пространственного распределения ПЦ.

Образец объемом около 1 см^3 устанавливается в центре ЭПР резонатора на торце кварцевого световода и через специальное отверстие в резонаторе подвергается действию ионизирующего излучения. Наблюдение за интенсивностью свечения ведется с помощью фотоумножителя ФЭУ-39 с областью спектральной чувствительности 160–600 нМ. Облучение образца производится с помощью рентгеновской трубки БСВ-24 с вольфрамовым анодом и мощностью дозы облучения порядка 50 крад/ч, которое, в соответствии с ${}^6\text{Co}$, создавало в радиационном треке стационарную концентрацию не более 10^6 – 10^8 РП. Ось трубы располагается параллельно оси магнита. Выходное окно трубы находится на расстоянии 160 мм от поверхности образца. В целях экранирования от поля магнита ЭПР спектрометра, ФЭУ и рентгеновская трубка заключены в специ-

альные многослойные магнитные экраны. Регистрация спектров ЭПР ведется при развертке внешнего магнитного поля в режиме амплитудной модуляции. С ФЭУ сигнал поступает на вход селективного усилителя У2-8, настроенного на частоту модуляции 100 кГц и, далее, на систему синхронного детектирования спектрометра ЭПР. Непосредственная запись спектров проведена на ЭПР спектрометре ER-200 фирмы "Брукер" с компьютером "Аспект-2000" на частоте 9500 мГц. Для дальнейшей обработки спектры (набор проекций на направление градиента) передаются на персональный компьютер типа IBM-PC. Восстановление картины пространственного распределения ПЦ производилось по специальной программе ⁷ с использованием алгоритмов, описанных в ⁸. Все измерения проведены при комнатной температуре.

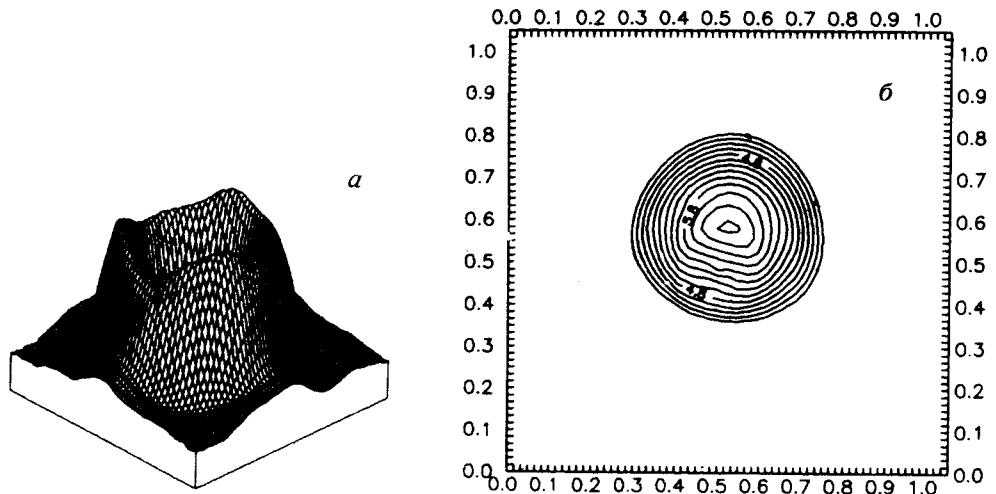


Рис.3

ОД ЭПР спектры ПТФД в полистироле для модельного образца в виде полого цилиндра в однородном и неоднородном магнитных полях приведены на рис.2. Спектр ОД ЭПР пар ПТФД⁻/ПТФД⁺ в однородном поле представляет собой синглет лоренцевой формы шириной около 7Э и *g*-фактором, близким к значению для свободного электрона. Время записи спектров составляло около 10 мин при постоянной времени прибора 5 с. Амплитуда модуляции составляла 2 Гс для спектров в однородных полях и 5 Гс – при введении градиента поля. Увеличение СВЧ мощности до 0,5 Вт ведет к монотонному увеличению интенсивности спектра без изменения его формы и проявления эффектов "спин-локинга" ¹. Для образца в виде сплошного цилиндра наложение градиента магнитного поля приводит к простому уширению спектра ОД ЭПР. Спектр ЭПР образца в виде полого цилиндра в неоднородном магнитном поле значительно видоизменяется (рис.2). Интегральные интенсивности спектров ЭПР в неоднородных магнитных полях, в данном случае представляют собой, по-существу, 1D-пространственные распределения ПЦ вдоль направления градиента. На рис.3 приведены соответствующие томографические изображения и топограммы исследуемых образцов, построенные по девяти проекциям (поворот образца осуществлялся через 20°). Томограмма сплошного цилиндра свидетельствует об однородном распределении ПЦ в образце и беспрепят-

(без затухания) прохождении рентгеновского излучения через слой полистирола, поэтому в выражении (1) можно принять $\eta = \text{const}$. Томограмма полого цилиндра адекватно отражает геометрию образца. При выбранном значении градиента магнитного поля $K_x = 142 \text{ Гс/см}$ линейное пространственное разрешение полученных ЭПР изображений в соответствии с (2) не превышает $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Применение алгоритма деконволюции вносит незначительные изменения в картину пространственного распределения ПЦ, что характерно для образцов с одиночной линией ЭПР.

Проведенные исследования показывают, что применение метода оптического детектирования на три и более порядков величины повышает чувствительность традиционной ЭПР томографии и принципиально расширяет возможности метода в исследовании новых классов соединений. Полученные данные показывают, что метод ОД ЭПР томографии позволяет проводить исследования пространственных неоднородностей короткоживущих ион-радикальных состояний, лежащих в основе фундаментально важных быстропротекающих химических реакций в твердом теле.

Авторы глубоко признательны старшему научному сотруднику Института химической кинетики и горения СО РАН В.М.Григорьянцу за предоставленный образец ПТФД, а также профессору К.М.Салихову за интерес к работе, ценные замечания и полезные советы.

-
1. K.M.Salikhov, Yu.N.Molin, R.Z.Sagdeev, and A.L.Buchachenko, Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. Ed. Yu.N.Molin. Elsevier. 1984, Amsterdam-Oxford-New-York-Tokio.
 2. U.Ewert, T.Herrling, and W.Schneider, EPR-Imaging, 24th AMPERE Congress, Poznan 1988, p.281.
 3. O.E.Yakimchenko, A.I.Smirnov, and Ya.S.Lebedev, Appl. Magn. Res. **1**, 1 (1990).
 4. O.A.Anisimov, V.M.Grignoryants, V.K.Molchanov, and Yu.N.Molin, Chem. Phys. Lett. **68**, 265 (1979).
 5. Yu.N.Molin, O.A.Anisimov, V.M.Grignoryants, et al., J. Phys. Chem. **84**, 1853 (1980).
 6. A.D.Trifunac and J.P.Smith, Chem. Phys. Lett. **73**, 94 (1980).
 7. К.Л.Аминов, Б.М.Одинцов и др., Тезисы докл. V Всес. Симпозиума по вычислительной томографии, 1991, г. Звенигород, с.45.
 8. Г.Хермен. Восстановление изображений по проекциям. М.: Мир, 1983, (Image reconstruction from projections: The fundanemts of computerized tomography/Gabor T.Herman. New York etc., 1980).