



MX0100253

# Aplicación de la Resonancia Paramagnética Electrónica a la Dosimetría de las Radiaciones Ionizantes

**F. Ureña Núñez**

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares  
km 36.5 Carretera México-Toluca,  
C.P. 52045, Salazar, Estado de México. México.*

La RPE se define como la absorción resonante de energía electromagnética en sustancias paramagnéticas por transición del espín de un electrón no-apareado entre diferentes niveles de energía, en presencia de un campo magnético, (Slichter, 1989).

Las propiedades de un electrón son su masa, su carga, su momento angular intrínseco y asociado al momento angular su momento magnético. Para un electrón no-apareado ( $m_s = 1/2$ ), en un estado de energía  $E_0$ , cuando se somete a un campo magnético externo, su energía crece o decrece según la orientación del espín con respecto al campo magnético y de acuerdo a la intensidad del mismo, (Figura 1). Al aplicar un campo magnético  $H$ , el espín toma los dos valores posibles  $m_s = 1/2$  y  $m_s = -1/2$ , alineados en forma paralela o antiparalela al campo aplicado.

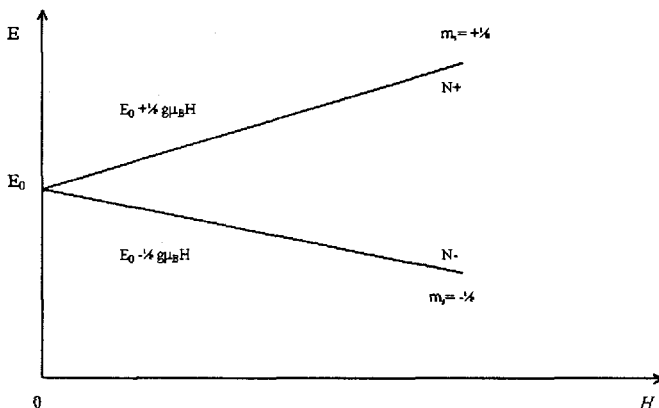


Figura 1. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón no-apareado.

Donde  $N_+$  es la población de electrones del nivel superior, los cuales están alineados en forma paralela al campo aplicado, y  $N_-$  es la población de electrones del nivel inferior, los cuales están alineados en forma antiparalela al campo. La diferencia de energías,  $\Delta E = E_2 - E_1$  entre estos dos niveles es proporcional al producto del factor  $g$ , donde  $g$  está definido como  $g = -\gamma/\mu_B$ , siendo la razón magnetogirica que a la vez se define como la razón entre el momento magnético y el momento angular del electrón; por el magnetón de Bohr,  $\mu_B = eh/2m_e$  y por la intensidad del campo magnético,  $H$ , (Kittel, 1971; McMillan, 1975).

$$\Delta E = g \nu_B H \quad (1)$$

Debido a que la población del nivel superior es menor que la del inferior a temperatura finita, parte del exceso de electrones del nivel inferior, puede ser trasladado al nivel superior por absorción de fotones cuya energía sea igual a la diferencia de energía entre los mismos. De esta manera, cuando la energía de las microondas incidentes, que es absorbida por la transición entre estos dos niveles, coincide con la diferencia de energía de los espines paralelo y antiparalelo, se presenta una condición resonante o RPE, (Weltner, 1989).

### Detección de la resonancia

Un fotón cuya energía sea igual o superior a la energía obtenida por la ecuación (1), puede promover a un electrón no-apareado del nivel inferior al superior, en una sustancia paramagnética en un campo aplicado  $H$ . Al aumentar la población del nivel superior sobre el valor de equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo dada aproximadamente por la siguiente ecuación, (Slichter, 1989) :

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2)$$

Los electrones se van a encontrar con una mayor energía que el medio en que se encuentran, al que se le conoce generalmente como red, y tienden a liberar esa energía calentando la red, descendiendo al nivel inferior sin emisión de fotones. Este fenómeno que se conoce como relajamiento por interacción espín-red, permite que la absorción de fotones tenga lugar en forma estacionaria, y la resonancia se pueda entonces observar en forma continua.

La figura 2, muestra esquemáticamente los dos niveles de energía de un sistema de espín  $m_S = 1/2$  en presencia de un campo magnético  $B$  en el interior de la muestra, así como también la absorción de fotones por resonancia y el relajamiento por interacción espín-red. Este último se caracteriza por un tiempo de relajamiento,  $T_1$ , el cual depende de la temperatura de análisis de la muestra.

La frecuencia de resonancia, que generalmente es del orden de los gigahertz (GHz), se obtiene con dispositivos electrónicos (osciladores Gunn y Klystrons), en los que la frecuencia solo se puede modificar ligeramente. En el caso de las válvulas electrónicas conocidas como klystron, éstas sólo pueden oscilar dentro de una banda de frecuencias relativamente estrecha, por ejemplo para la banda X, la frecuencia de oscilación es entre 8 y 10 GHz, de tal manera que un espectro paramagnético se obtiene variando el campo magnético para

una frecuencia constante del Klystron, de tal manera que se cumpla la ecuación (2), que es la condición de resonancia, (figura 2), (Poole, 1996).

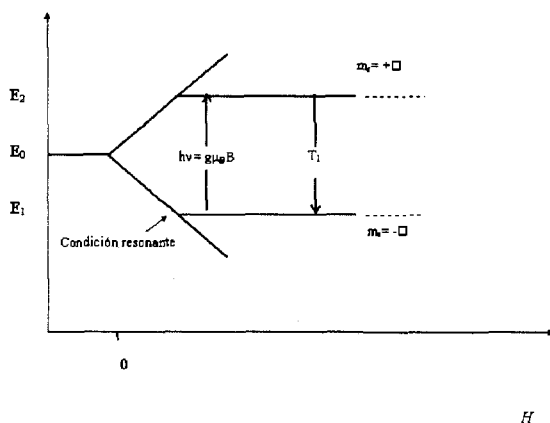


Figura 2. Promoción de electrones por resonancia y relajamiento por interacción espín-red.

### Estructura hiperfina

Una de las características más importantes de la RPE es que los niveles de los espines del electrón mostrados en las figuras 1 y 2, se subdividen a su vez por la interacción del electrón con los dipolos magnéticos de núcleos cercanos, dando lugar a la estructura espectral llamada estructura hiperfina. De esta manera los electrones no-apareados no solo se ven afectados por el campo externo aplicado, sino que también se ven influenciados por campos magnéticos internos. La fuente principal de dichos campos internos, son los núcleos de los átomos cercanos a los electrones no-apareados. Muchos de esos núcleos poseen espines y momentos magnéticos, los cuales producen campos magnéticos adicionales. Aunque los momentos magnéticos de los núcleos son muy pequeños, la distancia entre los núcleos y un electrón no-apareado también es extremadamente pequeña, por lo que el efecto en algunos casos no es despreciable.

La figura 3 ejemplifica el caso de un átomo de hidrógeno, con un electrón no-apareado  $m_s = 1/2$  y un núcleo de espín  $m_I = 1/2$ . Si el campo aplicado es suficientemente intenso para cuantificar el espín del núcleo y el del electrón independientemente, el electrón va a experimentar el efecto conjunto del campo exterior y el debido al dipolo magnético del núcleo. Como éste tiene dos estados posibles,  $m_I = 1/2$ , cada nivel electrónico adicionalmente se divide en dos, uno de mayor y otro de menor energía, por lo que ahora hay cuatro niveles correspondientes al desdoblamiento hiperfino.

Como se indica con las dos flechas de la figura 3, las transiciones permitidas en RPE tienen lugar para  $\Delta m_s = 1$ , y  $\Delta m_I = 0$ . De acuerdo a estas condiciones, el espectro paramagnético consta, en este caso, de dos líneas de absorción de igual intensidad, y su separación es una medida de la intensidad con la que interaccionan el electrón y el núcleo. Si llamamos  $A$  a esa separación, la energía de los diferentes niveles está dada por la siguiente ecuación,

$$E(m_s, m_l) = E_0 + m_s g \mu_B B + m_l m_l A \quad (4)$$

que en este caso conduce a los niveles:

$$\begin{aligned} E_4 &= E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \\ E_3 &= E_0 + \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \\ E_2 &= E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B + \frac{1}{4} A \\ E_1 &= E_0 - \frac{1}{2} g \mu_B B - \frac{1}{4} A \end{aligned} \quad (5)$$

En donde las transiciones permitidas son  $E_1 \rightarrow E_4$  y  $E_2 \rightarrow E_3$ . Como ambas transiciones tienen lugar por absorción de fotones de la misma energía  $h\nu$ , entonces,

$$E_4 - E_1 = E_3 - E_2 = h\nu \quad (6)$$

lo cual solo puede ser cierto si las transiciones ocurren a diferentes valores del campo magnético, es decir,

$$E_4 - E_1 = g \mu_B B_{1 \rightarrow 4} + \frac{1}{2} A = E_3 - E_2 = g \mu_B B_{2 \rightarrow 3} - \frac{1}{2} A \quad (7)$$

Haciendo,

$$\Delta B_{hf} = B_{2 \rightarrow 3} - B_{1 \rightarrow 4} \quad (8)$$

se obtiene la separación observada en el espectro en unidades de campo magnético, mediante la siguiente expresión,

$$\Delta B_{hf} = A/g\mu_B \quad (9)$$

Por otra parte, en el caso de moléculas, dada la extensión espacial de la función de onda de un electrón no-apareado, es frecuente observar interacción hiperfina con más de un núcleo. Esta interacción da lugar a la estructura hiperfina cuya interpretación permite conocer el estado del electrón, (Abragam y Bleaney, 1986).

En este tipo de interacciones se suelen distinguir dos casos límites: Cuando el electrón no-apareado se encuentra localizado en un ion central rodeado de átomos pertenecientes a moléculas coordinadas (iones de metales de transición), en este caso predomina la interacción con el núcleo central, mientras que la interacción con los núcleos de los átomos coordinados es mucho menor. Este efecto se conoce con el nombre de interacción o estructura superhiperfina.

El otro caso es el de un electrón no-apareado que interacciona igualmente con un número de núcleos equivalentes, común en radicales orgánicos. La falta de momento magnético en el núcleo de  $^{12}\text{C}$  hace que en los radicales orgánicos, un electrón no-apareado sólo presente

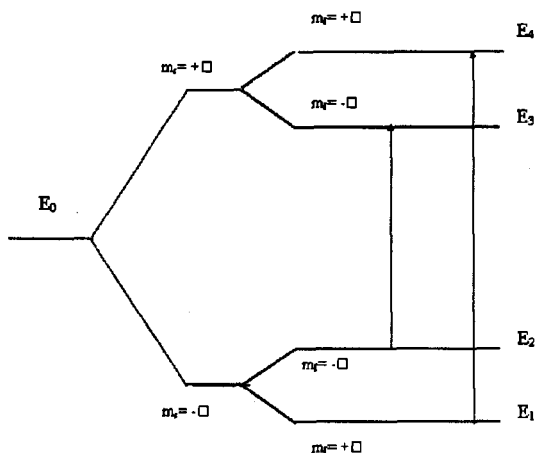


Figura 3. Esquema de niveles debido a la interacción de un electrón no-apareado,  $m_s = 1/2$  y un núcleo de espín  $m_I = 1/2$ , en presencia de un campo magnético.

interacción con los núcleos equivalentes de hidrógeno cercanos a él, dando lugar a un espectro de líneas. En el caso general de  $n$  núcleos equivalentes de espín  $m_I = 1/2$  se observan  $n + 1$  líneas, donde sus intensidades están relacionadas con el número de microestados constituyentes de cada uno de los niveles, (Wertz, 1972). Por ejemplo, en el radical metilo  $^{\bullet}\text{CH}_3$ , el electrón no-apareado interactúa con los tres núcleos equivalentes de hidrógeno dando lugar a un espectro de cuatro líneas cuyas intensidades (1 : 3 : 3 : 1), son proporcionales a los cuatro estados energéticos posibles :

- tres espines paralelos al campo,  $\uparrow\uparrow\uparrow$
- dos espines paralelos y uno antiparalelo al campo  $\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow$
- un espín paralelo y dos antiparalelos al campo  $\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow$
- tres espines antiparalelos al campo  $\downarrow\downarrow\downarrow$

Partes de un espectrómetro de RPE

Un espectrómetro de RPE consta básicamente de cinco unidades funcionales que son:

- Electroimán con su fuente de alimentación y mecanismos reguladores y de medida.
- Generador de microondas, (Klystron u oscilador de efecto Gunn), con su fuente de alimentación y accesorios de estabilización y de medida.
- Puente guía de microondas, incluyendo la cavidad resonante y el dispositivo detector.

- La electrónica de proceso y registro de la señal, y
- Los dispositivos para medir a diferente temperatura.

El funcionamiento general de un espectrómetro RPE, se basa en que la radiación monocromática de microondas producida por el generador, es transmitida al portamuestras mediante la guía de ondas, que puede ser un tubo de cobre o de latón, de dimensiones apropiadas a la longitud de onda de la radiación. El portamuestras recibe el nombre de cavidad y se encuentra situada en un campo magnético homogéneo. La radiación absorbida por resonancia es detectada por un cristal detector y la señal, después de ser amplificada, es enviada a un osciloscopio o a un registrador gráfico. La figura 4 muestra las unidades que forman un espectrómetro de RPE.

La elección de un espectrómetro RPE, depende de las investigaciones que se deseen realizar. Actualmente existen en el mercado espectrómetros muy modernos que permiten trabajar en las bandas de frecuencias  $K$  y  $Q$ , cuyas respectivas frecuencias son de 28 y 35 GHz aproximadamente, que aumentan la resolución del término de Zeeman, debido a que el campo de resonancia crece con la frecuencia y simplifican la interpretación de los espectros, (Raymond, 1968; Abagam y Bleaney, 1986).

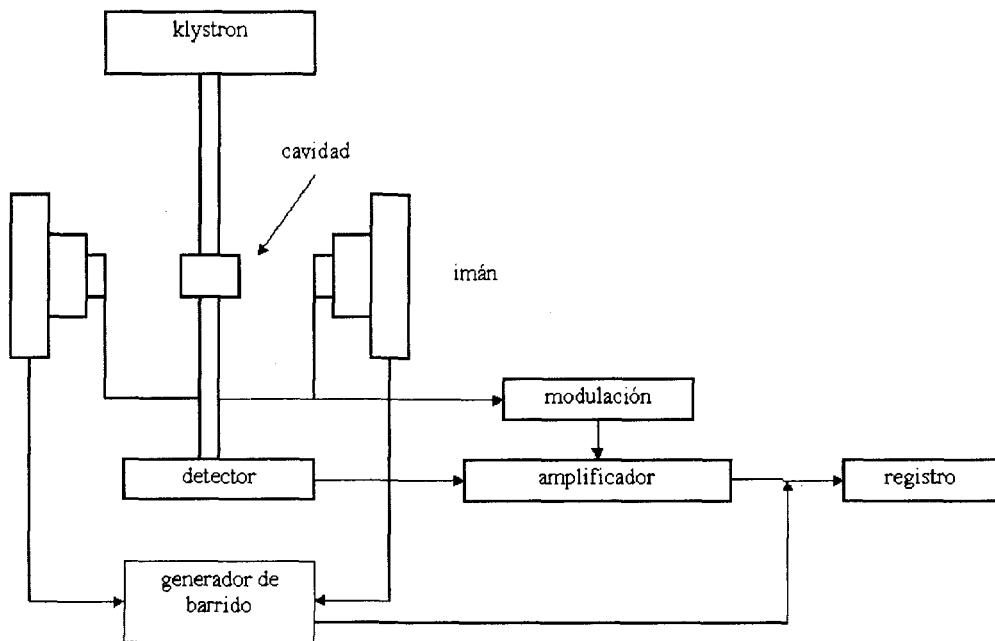


Figura 4. Unidades de un espectrómetro de RPE.

En principio cualquier espectrómetro RPE podría ser utilizado para fines de dosimetría vía radicales libres, no obstante, los espectrómetros ordinarios de EPR contienen varias funciones que no son utilizadas en dosimetría, por lo que ya se han desarrollado espectrómetros de EPR específicos para este fin. Este nuevo equipo, es un pequeño espectrómetro equipado con un magneto compacto, el cual no requiere de un sistema de enfriamiento, y una computadora personal que permite el control y ajuste de la potencia de la microonda y la modulación del campo magnético, (Kojima y Tanaka, 1989; Kojima *et al*, 1993b; Maier y Schmalbein, 1993; Nakanishi *et al.*, 1993).

Con fines dosimétricos este espectrómetro ofrece ciertas ventajas como son :

- Simplificación en el uso de variables: potencia de la microonda, tiempo de barrido, modulación del campo magnético, etc.
- Estabilización de la sensibilidad mediante el control de la temperatura en la circunferencia de la cavidad del EPR.
- Sistema automático de medición con un cambiador de muestras controlado por computadora.

La aplicación de la resonancia paramagnética electrónica a la dosimetría de las radiaciones ionizantes ha sido de gran utilidad en las determinaciones de altas dosis debidas principalmente a radiaciones electromagnéticas, (rayos X y gamma), aunque también se ha aplicado exitosamente a otros tipos de radiaciones como son las partículas beta y alfa y más recientemente a neutrones.

Numerosos compuestos, aminoácidos, azúcares, leches en polvo, alcoholes, etc., han sido utilizados conjuntamente con la RPE para la determinación de dosis de radiaciones en diferentes aplicaciones o situaciones, como por ejemplo en dosimetría accidental.