

Jacek PAWLYTA

DATOWANIE METODĄ ESR

Streszczenie. W artykule przedstawiono wykorzystanie zjawiska elektronowego rezonansu spinowego ESR do wyznaczania wieku oraz jako metody „dozymetrii naturalnej”. Opisano skrótoowo podstawy fizyczne zjawiska ESR i metody datowania wykorzystujące zjawisko ESR. Dokonano także przeglądu i krótkiej charakterystyki technik, jakie składają się na tę metodę datowania.

ESR DATING

Summary. In this article ESR is presented as a dating method and dosimetry method. There are briefly described physical principles of the ESR and ESR dating method. There is also short preview of techniques used in this dating method.

1. Zjawisko ESR

ESR (Electron Spin Resonance) – zjawisko odkryte w 1945 roku przez Zawojskiego. Polega ono na rezonansowym pochłanianiu promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofalowym przez niektóre substancje znajdujące się w stałym polu magnetycznym. Taką właśnie informację znaleźć można w słownikach i encyklopediach. Jaka jest jednak istota tego zjawiska? Wyobraź sobie zatem, Czytelniku, że elektron to mała sfera obracająca się wokół własnej osi oraz poruszająca się po orbicie wokół jądra atomu. Sfera-elektron obdarzona jest ładunkiem, a poruszający się ładunek stanowi prąd elektryczny i wytwarza pole magnetyczne wokół siebie. Możemy zatem każdemu elektronowi przypisać moment magnetyczny odpowiadający jego ruchowi po orbicie – tzw. orbitalny moment magnetyczny oraz moment magnetyczny odpowiadający jego ruchowi wokół własnej osi – tzw. spinowy moment magnetyczny. Elektrony zazwyczaj grupują się w pary; zgodnie z regułą Paulego wszystkie elektrony atomu muszą się różnić między sobą przynajmniej jedną liczbą kwantową. Elektrony znajdujące się w parach różnią się tylko spinową

liczbą kwantową S , wszystkie pozostałe liczby kwantowe tych elektronów są identyczne. Oznacza to, że sparowane elektrony różnią się tylko „kierunkiem obrotu wokół własnej osi” – spinem, co powoduje, że pola magnetyczne wytwarzane przez spiny sparowanych elektronów znoszą się wzajemnie. Gdybyśmy jednakże posiadali na orbicie niesparowany elektron, to wytworzone przez niego pole magnetyczne nie zostałoby zniesione. Gdyby teraz nasza substancja posiadająca niesparowane elektrony znalazła się w zewnętrzym stałym polu magnetycznym, to nie uporządkowane początkowo spinowe momenty magnetyczne elektronów musiałyby się ustawić równoległe, lub antyrównoległe do kierunku linii sił tego zewnętrznego pola. Nastąpi wówczas rozszczepienie poziomów energetycznych elektronów. Wszystkie niesparowane elektrony posiadające spin $S = \frac{1}{2}$ znajdą się na jednym poziomie energetycznym, na drugim poziomie energetycznym znajdą się natomiast wszystkie niesparowane elektrony posiadające spin $S = -\frac{1}{2}$. Zjawisko to nosi nazwę efektu Zeemana. Dostarczając elektronom energii równej różnicy tych poziomów energetycznych możemy spowodować, że elektrony znajdujące się na „niższym” poziomie energetycznym będą przeskakiwały na poziom wyższy, skąd po oddziaływaniu spin–sieć krystaliczna lub spin–spin z odpowiednimi czasami relaksacji będą powracały na niższy poziom. Ponieważ szerokość zeemanowskiego rozszczepienia poziomów energetycznych zależy od wartości zewnętrznego pola magnetycznego w następujący sposób:

$$\Delta E_Z = g\mu_B B,$$

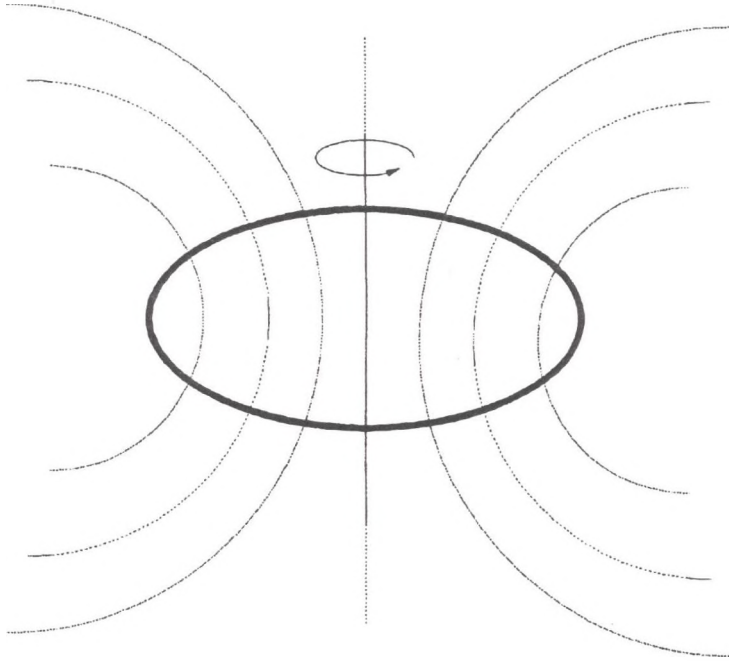
gdzie: g – współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, μ_B – magneton Bohra, B – wartość indukcji pola magnetycznego, więc aby mogło wystąpić rezonansowe pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego, musi zostać spełniony warunek:

$$g\mu_B B_0 = h\nu,$$

gdzie B_0 – wartość indukcji pola magnetycznego odpowiadająca rezonansowi, h – stała Plancka, ν – częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego.

2. Spektrometr ESR

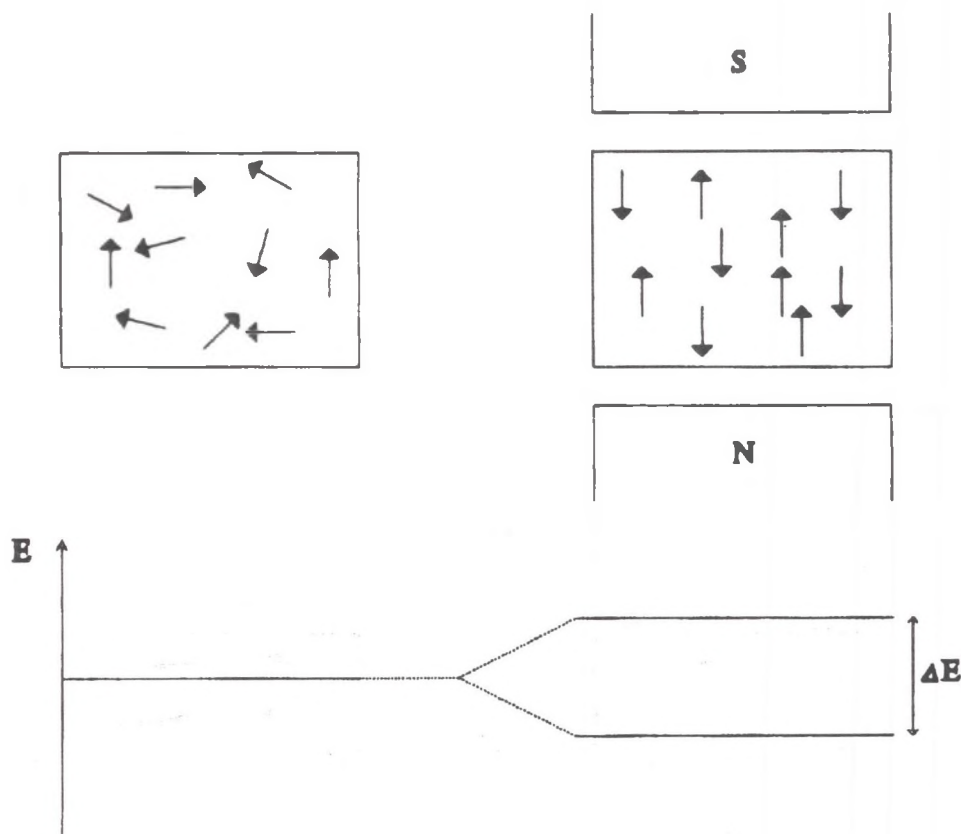
Obserwowanie opisanego rezonansu możliwe jest dzięki zastosowaniu spektrometru ESR. W urządzeniu tym próbkę badanej substancji umieszcza się we wnęce rezonansowej, do której dostarczone zostaje promieniowanie mikrofalowe o stałej częstotliwości, a następnie zmienia się w sposób automatyczny wartość indukcji pola magnetycznego w zadanych granicach, z określoną prędkością (tzw. przemieszczanie polem magnetycznym) i rejestruje absorpcję promieniowania mikrofalowego w funkcji indukcji stałego pola magnetycznego. Spektrometr ESR składa się z następujących elementów:



Rys. 1. Elektron obracający się wokół własnej osi indukuje pole magnetyczne wokół siebie. Linie przerywane symbolizują linie sił tego pola

Fig. 1. Spinning electron produces magnetic field in its vicinity. Dashed line symbolize lines of magnetic field

- źródło promieniowania mikrofalowego – dioda Gunna lub klistron,
- tłumik mikrofalowy – regulujący moc promieniowania docierającego do wnęki rezonansowej,
- falowód,
- wnęki rezonansowa, w której umieszczona zostaje badana próbka,
- detektor promieniowania mikrofalowego – np. dioda Shotkiego,
- źródło stałego pola magnetycznego – elektromagnes z elektronicznym układem sterowania przemiataniem i stabilizacji pola,
- układy elektronicznej obróbki sygnału – przedwzmacniacze, wzmacniacze itd.,
- częstotściomierz – dla pomiaru częstotliwości promieniowania mikrofalowego,



Rys. 2. Spinowe momenty magnetyczne niesparowanych elektronów, które znalazły się w zewnętrznym stałym polu magnetycznym muszą przyjąć równoległe lub antyrównoległe położenie względem linii sił tego pola

Fig. 2. Direction of the electron spin magnetic moments in the external magnetic field must be the same or opposite to that of external magnetic field

- magnetometr – dla pomiaru indukcji pola magnetycznego wewnątrz wnęki rezonansowej (zbudowany w oparciu o zjawisko NMR),
- przetwornik analogowo-cyfrowy wraz z interfejsem umożliwiające rejestrację pomiaru za pomocą komputera,

- oprogramowanie umożliwiające sterowanie pomiarami i obróbkę otrzymanych wyników.

W spektrometrach stosuje się różne zakresy częstotliwości zmiennego promieniowania mikrofalowego. Ze względu na ten właśnie parametr urządzenia te podzielono na kilka klas:

Zakres	ν [GHz]	B_0 [mT]
L	1.5	53.5
S	3.2	114
X	9.5	339
K	25	892
Q	35	1250

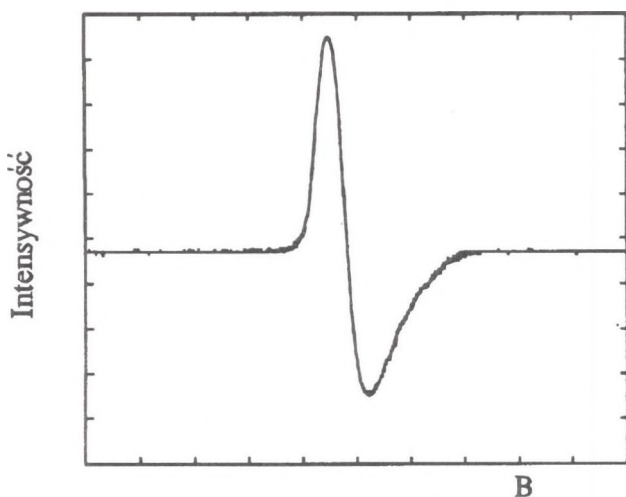
Najpopularniejsze są spektrometry ESR działające w paśmie X. Pomiary mogą być wykonywane bądź w temperaturze pokojowej, bądź w temperaturze ciekłego azotu (77K).

3. Widmo uzyskane za pomocą spektrometru ESR

Ze względu na wygodę do analiz stosuje się zwykle różniczkowe widma sygnału ESR. Oto najistotniejsze parametry widma ESR i ich definicje:

- kształt linii – występują linie o kształcie krzywej Gaussa oraz linie o kształcie krzywej Lorentza,
- szerokość nachyleniowa linii – odległość pomiędzy ekstremami występującymi na widmie różniczkowym sygnału wyrażona w jednostkach indukcji pola magnetycznego (ΔB_{pp} [T]),
- amplituda sygnału – różnica względnej intensywności maksimum i minimum sygnału,
- współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g opisujący (w większości przypadków jednoznacznie) położenie sygnału ESR pochodzącego od danego centrum. Współczynnik g dla swobodnego elektronu wynosi 2.0023. Jednakże niesparowane elektrony w różnych środowiskach posiadają różne współczynniki g , co związane jest z oddziaływaniem magnetycznym spinowego i orbitalnego momentu magnetycznego. Objawia się to pojawianiem się sygnałów różnych centrów paramagnetycznych przy różnych wartościach indukcji magnetycznej.

Znajdując pole pod krzywą rezonansową można określić koncentrację centrów paramagnetycznych występujących w danej próbce w stosunku do wzorca, dla którego ta koncentracja jest znana. Najczęściej stosowanymi wzorcami są: DPPH (dwufenylo-pikryl-hydrazyl) o wąskiej ostrej pojedynczej linii posiadającej kształt krzywej Lorentza i współczynniki $g=2.0036$ oraz Mn^{2+} w MgO (bardzo chętnie stosowany jako tzw. wzorzec wewnętrzny oraz w celu wyznaczenia g dla linii nieznanymi centrów) o sześciu ostrych liniach, współczynnik g dla trzeciej i czwartej linii wynosi odpowiednio 2.034 i 1.981.



Rys. 3. Widmo ESR standardu DPPH

Fig. 3. ESR spectrum of the DPPH standard

4. Promieniowanie jonizujące a defekty w sieci krystalicznej

Promieniowanie jonizujące działające na kryształy poza samą jonizacją może spowodować „wyrzucenie” elektronów, a nawet całych atomów z ich dotychczasowych położeń w sieci, co wiąże się z powstaniem defektów sieci np. wakansów, atomów i elektronów znajdujących się w pozycjach międzywęzłowych, a przy zapewnieniu odpowiednich warunków także bardziej skomplikowanych kombinacji powyższych. Jeżeliby eksperymentować z przezroczystymi dla światła kryształami substancji o szerokiej przerwie energetycznej, to promieniowanie jonizujące działające na taki kryształ powoduje powstanie dodatkowych poziomów energetycznych leżących wewnątrz pasma zabronionego; możliwe jest wówczas

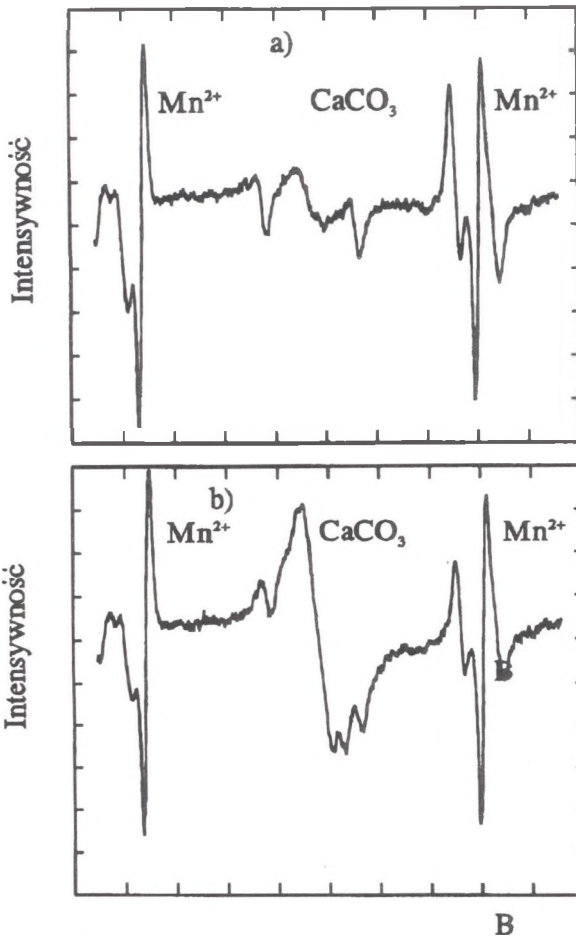
przeskakiwanie elektronów na te pasma po zaabsorbowaniu odpowiedniej dawki energii np. w postaci promieniowania elektromagnetycznego. W taki właśnie sposób wytłumaczyć można „przebarwienie” kryształów poddanych działaniu promieniowania jonizującego. Geolodzy na przykład w prosty sposób są w stanie oszacować wiek cyrkonu przyglądając się uważnie jego barwie, gdyż nagromadzenie dodatkowych poziomów energetycznych w paśmie wzbronionym powoduje różne zabarwienie tego kryształu. Jonizacja polega na oderwaniu elektronu lub elektronów z powłok elektronowych atomu. Jak łatwo się domyśleć, może ona powodować rozbicie par elektronowych i pojawienie się niesparowanych elektronów, które następnie mogą zostać „zatrzymane” na defektach powstałych w wyniku działania promieniowania jonizującego, bądź powstałych w czasie krystalizacji. Niesparowane elektrony w kryształach jesteśmy w stanie wykryć i zanalizować ilościowo za pomocą technik spektrometrii ESR.

5. Wyznaczanie dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego

Centra paramagnetyczne powstające w wyniku działania promieniowania jonizującego na kryształy można rozróżnić od pozostałych badając zmianę widma ESR naszej próbki wywołaną dodatkowym napromieniowaniem w warunkach laboratoryjnych. Jeżeli jakaś linia w sygnale ESR pochodzi od „centrów radiacyjnych”, tzn. takich, które powstały w wyniku działania promieniowania jonizującego, to będziemy obserwowali wyraźny „wzrost” tej linii w stosunku do pozostałych linii składających się na widmo. Ponieważ amplituda sygnału ESR jest proporcjonalna do koncentracji niesparowanych elektronów, a ta z kolei (dla linii centrów radiacyjnych) jest proporcjonalna do pochłoniętej dawki promieniowania jonizującego, zatem znając współczynnik proporcjonalności dla zależności *intensywność sygnału ESR (dawka pochłonięta)* możemy wyznaczyć całkowitą dawkę, jaką pochłonęła nasza próbka od momentu swojego powstania (krystalizacji) bądź zdarzenia, które uwolniło z pułapek znajdujące się tam elektrony (np. wygrzewanie, wystawienie na działanie silnego światła – wybielanie optyczne, odkształcenia plastyczne próbki – wybielanie mechaniczne, trawienie zewnętrznych powierzchni ziaren minerałów przez kwasy lub wody posiadające kwaśny odczyn). Istnieje kilka metod wyznaczania dawki pochłoniętej.

5.1. Metoda addytywna

Polega ona na zbadaniu, w jaki sposób zmienia się intensywność sygnału ESR odpowiadającego centrom radiacyjnym wraz z dodatkową dawką pochłoniętego promieniowania. W celu wyznaczenia dawki pochłoniętej należy podzielić próbkę na kilka części o jed-



Rys. 4. Widma ESR dla próbki nacieku węglanowego z wewnętrznym wzorcem Mn w MgO: a) próbka naturalna, b) próbka napromieniowana dodatkową dawką promieniowania X

Fig. 4. ESR spectra for calcite speleothem with lines of the Mn as an internal standard: a) natural sample, b) sample irradiated with X radiation

nakowej wadze, zebrać widmo próbki naturalnej, a następnie napromieniować znanymi dawkami, stosując źródła kalibrowane (najczęściej stosowane są źródła promieniowania γ ^{60}Co i ^{137}Cs). Po sporządzeniu wykresu zależności *intensywność sygnału* (*dawka pochłonięta*) (tzw. krzywa wzrostu) określa się, czy posiada ona charakter liniowy, czy też można zaobserwować tzw. wysycenie. W pierwszym z przypadków korzystając z metody

najmniejszych kwadratów znajdujemy punkt przecięcia otrzymanej zależności z osią odciętych, który wyznacza nam dawkę równoważną. W drugim przypadku natomiast najczęściej stosuje się metody regresji nieliniowej dopasowując do otrzymanych danych zależność wykładniczą i podobnie jak w pierwszym przypadku punkt przecięcia tej zależności z osią odciętych wyznacza nam dawkę równoważną.

5.2. Metoda odtworzeniowa

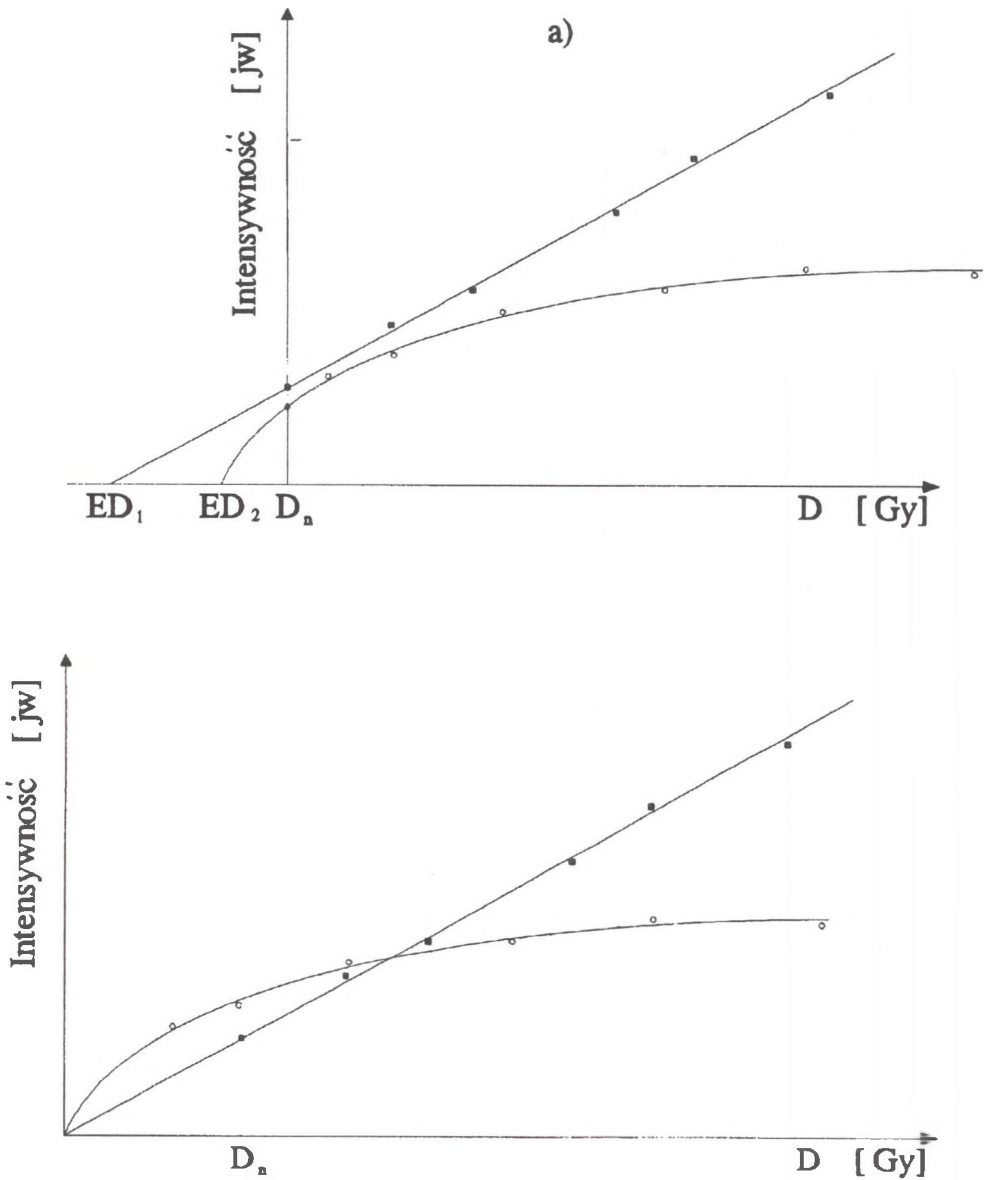
Inny sposób wyznaczania dawki pochłoniętej to metoda odtworzeniowa. Polega ona na tym, że po przygotowaniu odpowiedniej liczby porcji z próbki i określeniu intensywności sygnału ESR dla próbki naturalnej zerujemy sygnał ESR pochodzący od centrów radiacyjnych (np. za pomocą metody wybielania optycznego z wykorzystaniem silnych lamp laboratoryjnych). Następnie każdą porcję napromieniowujemy inną znaną dawką i z zależności *intensywność sygnału ESR (dawka pochłonięta)* wyznaczamy dawkę, jaką pochłonęła próbka w czasie swojego „życia” – tzw. dawkę geologiczną. Istnieją również inne metody wyznaczania dawki geologicznej, np. metoda plateau (wykorzystująca nie tylko amplitudę, ale całość informacji zapisaną we fragmencie badanej linii).

6. Wyznaczanie wieku metodą ESR

Wiemy już, w jaki sposób wyznaczyć pochłoniętą przez próbkę dawkę promieniowania jonizującego, moglibyśmy zatem stosować metody opisane wyżej w celach dozymetrycznych i takie zastosowanie one także znalazły (np. podczas badania skutków awarii elektrowni jądrowej w Czernobylu na Ukrainie). Nas jednak interesuje datowanie. Musimy zatem określić, w jaki sposób sygnał ESR zależy od czasu, a dokładniej, w jaki sposób, intensywność tego sygnału zależy od czasu. Jeżeli zatem założymy, że moc dawki promieniowania jonizującego nie zależy od czasu, to wiek próbki możemy wyznaczyć stosując wzór:

$$T_{ESR} = \frac{ED_{ESR}}{D},$$

gdzie: T_{ESR} – wiek wyznaczony metodą ESR, ED_{ESR} – dawka pochłonięta promieniowania jonizującego, D – moc dawki promieniowania jonizującego. Jeżeli ED_{ESR} wyznaczymy w Gy, a D w $\frac{\text{Gy}}{\text{rok}}$, to otrzymamy wiek w latach.



Rys. 5. Metody wyznaczania dawki geologicznej ED: a) metoda addytywna, b) metoda odtworzeniowa

Fig. 5. Methods of obtaining geological dose: a) additive method, b) regeneration method

7. Wyznaczanie dawki rocznej promieniowania jonizującego

Moc dawki promieniowania jonizującego nazywana (ze względu na jednostkę) dawką roczną może zostać podzielona na trzy składowe: dawkę pochodzącą od promieniowania α , dawkę pochodzącą od promieniowania β oraz dawkę pochodzącą od promieniowania γ . Przy czym, ze względu na specjalny sposób przygotowania próbek, przyjmujemy, że dawki α i β pochodzą wyłącznie od izotopów promieniotwórczych zawartych w samej próbce (szeregi ^{238}U , ^{235}U oraz ^{232}Th , a także ^{40}K i ^{87}Rb). Dawka γ pochodzi zarówno od izotopów zawartych w próbce, jak też od izotopów zawartych w środowisku, z jakiego pochodzi badany eksponat. Przy wyznaczaniu dawki rocznej należy również uwzględnić dawkę pochodzącą od promieniowania kosmicznego. Opracowano wiele metod wyznaczania dawki wewnętrznej; oto niektóre z nich:

- spektrometria promieniowania γ – polegająca na analizie widma energetycznego promieniowania γ za pomocą spektrometrów scyntylicyjnych lub półprzewodnikowych. Wyznaczenie koncentracji poszczególnych radioizotopów w próbce, przy założeniu jej stałości w interesującym nas przedziale czasu oraz równowagi promieniotwórczej we wspomnianych szeregach, pozwala na wyznaczenie dawki wewnętrznej. (Istnieją również procedury uwzględniające nierównowagę w szeregach promieniotwórczych przy wyznaczeniu dawki wewnętrznej metodami spektroskopii γ),
- spektrometria promieniowania α – polega na analizie widma energii promieniowania α po uprzedniej separacji radiochemicznej interesujących nas radioizotopów. Metoda ta daje możliwość stosunkowo prostego uwzględnienia nierównowagi w szeregach promieniotwórczych,
- metoda spektrometrii masowej,
- metoda analizująca ślady pozostawiane w mice przez cząstki alfa oraz fragmenty jąder,
- analiza chemiczna składu próbki.

Dawkę zewnętrzną natomiast można wyznaczyć korzystając z pomiarów terenowych. Najczęściej stosowane metody to:

- dozymetria termoluminescencyjna,
- polowa spektrometria gamma,
- dozymetria oparta na detektorach półprzewodnikowych zasilanych bateryjnie.

8. Materiały datowane metodą ESR

- kwarc,
- nacieki węglanowe,
- kości zwierząt,
- muszle,
- korale.

9. Ograniczenia datowania metodą ESR

Ze względu na skończony czas przebywania elektronów w stanie spulapkowanym ograniczony jest zasięg metody. Na ograniczenia mogą wpływać także: niespełnienie założenia o stałości dawki rocznej w interesującym nas przedziale czasu, występowanie wysycenia sygnału ESR dla dużych pochłoniętych dawek promieniowania, a także istnienie tzw. pozornej dawki geologicznej spowodowanej tym, że nie wszystkie pułapki w chwili „zero” były puste. Odrębne zagadnienie stanowią ograniczenia techniczne: czułość metod wyznaczania dawki zewnętrznej, czułość metod wyznaczania dawki wewnętrznej i czułość spektrometru ESR. Wszystkie te czynniki wpływają na to, że praktycznie wiek datowanej próbki musi się zawierać w przedziale od 10^3 do 10^7 lat, chociaż istniały pozytywnie zakończone próby „datowania” produktów żywnościowych o wieku około 50 dni.

10. Podsumowanie

Na niewątpliwą przydatność metody składa się kilka ważnych czynników: zakres metody, stosunkowa łatwość przygotowania próbek do pomiaru, możliwość wielokrotnego wykonywania pomiarów ESR bez niszczenia informacji o wieku próbki oraz różnorodność datowanych obiektów.

Literatura

Hercman H., 1991, Rekonstrukcja elementów środowiska geologicznego Tatr Zachodnich na podstawie datowania izotopowego nacieków jaskiniowych; Zesz. Nauk. Pol. Śl., s. Mat.-Fiz., z. 66, Geochronometria 8.

Ikeya M., 1993, New Applications of Electron Spin Resonance; World Scientific, Singapore.

Szuber J., 1979, Badania niskotemperaturowej pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si metodą EPR; praca doktorska.

Witula B., Pazdur M.F., 1985, Oznaczanie wicku metodą ESR – podstawy teoretyczne i wstępne wyniki badań; Zesz. Nauk. Pol. Śl., s. Mat.-Fiz., z.46, Geochronometria 1.

Abstract

ESR (Electron Spin Resonance) was discovered in 1945 by Zavoisky. Unpaired electrons produce not neutralized spin magnetic moment. In stable strong external magnetic field direction of this moment must be the same or opposite to the direction of magnetic field lines. There are different energy states for different orientations of the spin magnetic moment (Zeeman effect). Electromagnetic waves of microwave frequencies are absorbed by unpaired electrons which excite from lower energy state. Flopping of the electrons is due to spin – lattice and spin – spin relaxation. ESR spectrometers could be used to obtain how much unpaired electrons are present in sample. It could be done by analysis of the ESR spectra.

Nuclear radiation produces unpaired electrons in materials. Number of unpaired electrons in irradiated sample is related to the absorbed dose. So ESR techniques could be used to determine the dose absorbed by sample. There are many ways to determine it; the most popular are additive and regeneration methods. Both of them use growth curve (ESR signal intensity versus absorbed dose) to obtain absorbed dose.

If the dose rate was stable in time in the sample environment and could be obtained using dosimetry and γ or α spectrometry, we can estimate age of the sample using simple equation:

$$\text{age} = \frac{\text{absorbed dose which was determined by ESR}}{\text{dose rate}}$$

Using this method we can date many materials: shells, corals, speleothems, bones and quartz. The age of the sample should lay between 10^3 and 10^7 years.