

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

УДК 53.087.4

**ПРИЦЕЛЬНАЯ ВОЛНОДИСПЕРСИОННАЯ
АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ОБЛАСТИ
К-СКАЧКА РЕНТГЕНОВСКОГО ФОТОПОГЛОЩЕНИЯ
КОНТРАСТИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА В ОБЪЕКТЕ**

А. Г. Турьянский¹, Чжо Зо Лин^{1,2}, В. М. Сенков¹, М. З. Зиятдинова^{1,3}

Предложена волнодисперсионная схема прицельной абсорбционной спектрометрии области К-скачка рентгеновского фотопоглощения при дифракции коллимированного полихроматического пучка в мозаичной текстуре высокоориентированного пирографита. Представлены сравнительные результаты измерения спектров поглощения Br в водном растворе KBr волнодисперсионным и энергодисперсионным методами с полупроводником SDD спектрометром. Предложенная схема позволяет достичь энергетического разрешения $\Delta E/E \sim 10^{-3}$ и может быть использована в лабораторной практике и медико-биологической диагностике для определения содержания контрастирующих препаратов и исследования динамики их переноса при стационарном и импульсном режимах облучения.

Ключевые слова: рентгеновская спектрометрия, диагностика, контрастирующие препараты.

Введение. Волнодисперсионные спектрометрические схемы широко используются для измерения эмиссионных спектров рентгеновского излучения. Различные варианты таких схем для исследования спектров в области энергий фотонов $E > 1$ кэВ подробно изложены в обзорах [1, 2]. Потоки флуоресцентного излучения распространяются в

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: algeo-tour@yandex.ru.

² Центр высшего образования (НЕС), 05081 Мьянма, Пьин У Лвин, ул. Гольф-Клуба, 1.

³ РХТУ, 125480 Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20.

широкий телесный угол, и поэтому для повышения эффективности регистрации эмиссионного спектра обычно применяется волнодисперсионная фокусирующая оптика на базе изогнутых кристаллов. При этом в соответствии с брэгговским условием дифракции для анализа импульсного спектра в плоскости дифракции необходима угловая расходимость первичного излучения.

Для корректного измерения спектров поглощения необходима жесткая коллимация первичного зондирующего пучка и фиксация координат его оси в объекте при регистрации спектра. Прицельная геометрия съемки направленным пучком особенно важна при исследовании объектов сложной формы и структуры, например, геологических или археологических образцов [3, 4]. На синхротронных каналах это обычно реализуется путем пошагового выделения из излучения ондулятора узких полос спектра парой параллельно расположенных кристаллов-монокроматоров, коллимацией пучка и его последующим совмещением с заданной областью интереса в объекте. Такая схема последовательных измерений позволяет получать высокое энергетическое разрешение $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ в областях тонкой структуры скачка поглощения XANES и EXAFS [5, 6], но очевидно не подходит для исследования динамики процессов. Для решения ряда практических задач, связанных с количественным анализом массы и концентрации контрастирующего препарата при медико-биологических исследованиях, указанная величина энергетического разрешения является избыточной. Как показано в [7, 8], достоверные и воспроизводимые результаты измерения концентрации и массы контрастирующего элемента по K -скачку рентгеновского фотопоглощения могут быть получены с помощью кремниевого энергодисперсионного SDD спектрометра. При этом исходная форма спектра в области K -скачка фотопоглощения может быть восстановлена путем деконволюции экспериментального спектра по известной аппаратной функции спектрометра. Однако последовательный характер анализа энергии фотонов в энергодисперсионном спектрометре не позволяет его использовать при импульсном возбуждении спектра и исследовать быстропротекающие процессы.

В настоящей работе показано, что указанная проблема может быть решена при дифракционной дисперсии направленного рентгеновского пучка в мозаичной текстуре тонкой пленки высокоориентированного пиролитического графита (ВПГ). Повышение энергетического разрешения и эффективность метода подтверждены сравнительными результатами измерения спектров поглощения в области K -скачка рентгеновского фотопоглощения брома.

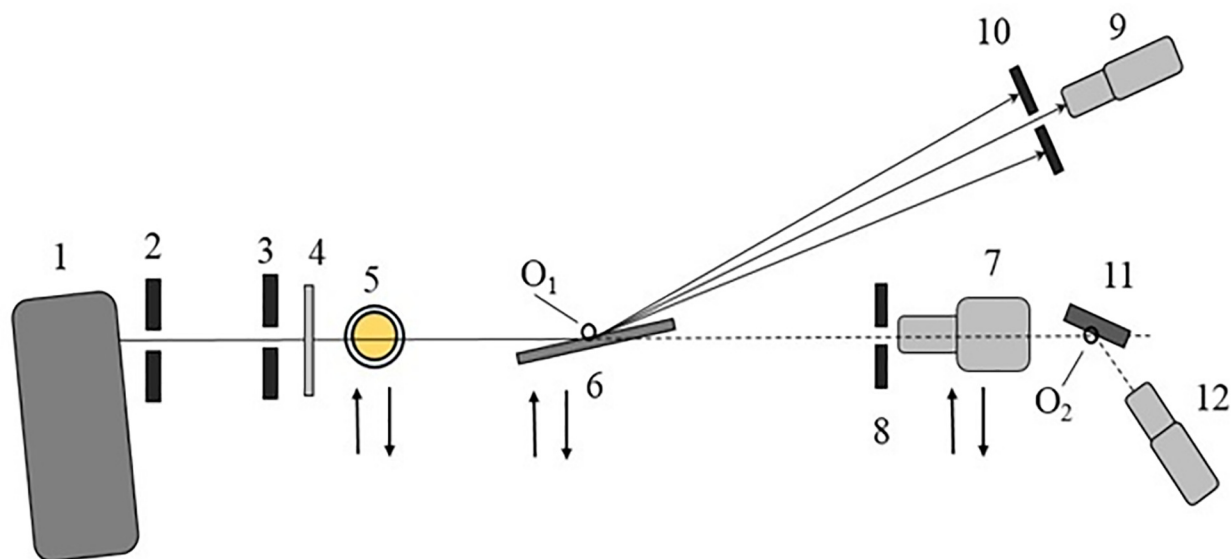


Рис. 1: Спектрометрическая схема: 1 – источник полихроматического спектра; 2, 3 – коллимирующие щели; 4 – фильтр излучения; 5 – образец с раствором KBr; 6 – пленка пирографита; 7 – полупроводниковый спектрометр; 8, 10 – диафрагмы; 9, 12 – сцинтилляционные детекторы; 11 – монохроматор; O_1 , O_2 – оси вращения.

Экспериментальная схема. На рис. 1 показана экспериментальная схема, собранная на модифицированной платформе установки ComplefleX-6 (CDP Systems). Источником излучения 1 служила рентгеновская трубка БСВ-21 с медным анодом. Первичный пучок коллимировался щелями 2, 3 ширинами 150 и 50 мкм. Мягкая часть спектра подавлялась фильтром 4 из алюминия толщиной 110 мкм. Образцом 5 являлась цилиндрическая кювета из полистирола с внутренним диаметром 4.5 мм и толщиной стенки 0.4 мм, которая заполнялась водным раствором KBr с концентрацией Br 2.2%. В качестве диспергирующего элемента использовалась пленка ВПГ 6 (ООО “Атомграф”) размером 9×20 мм² и толщиной 100 мкм. Пленка устанавливалась на заданный угол дифракции путем поворота вокруг оси O_1 . При выводе пленки пирографита из пучка спектр пропускания регистрировался кремниевым полупроводниковым SDD спектрометром 7 (Amptek) со целевой диафрагмой 8. Энергетическое разрешение спектрометра на спектральной линии $CuK\alpha_1$ (8.05 кэВ) составляло 175 эВ. Отраженный от пленки пирографита спектр регистрировался сцинтилляционным детектором 9 с кристаллом NaI(Tl) (ООО “Радикон”). Измерения проводились путем поворота детектора 9 с щелью 10 шириной 100 мкм вокруг оси O_1 при фиксированном угловом положении пленки.

Для регистрации структурных параметров ВПГ на спектральных линиях анода трубки использовался кристалл-монокроматор 11 и сцинтилляционный детектор 12. При этом образец 6 и спектрометр 7 выводились из прямого пучка. Выделение спектральной линии осуществлялось путем поворота монокроматора и детектора 12 вокруг оси O_2 , а установка на заданный угол дифракции путем их синхронного поворота вокруг оси O_1 . Расстояние от фокуса трубки до оси O_1 и от оси O_1 до приемной щели 10 равнялись, соответственно, 300 и 420 мм.

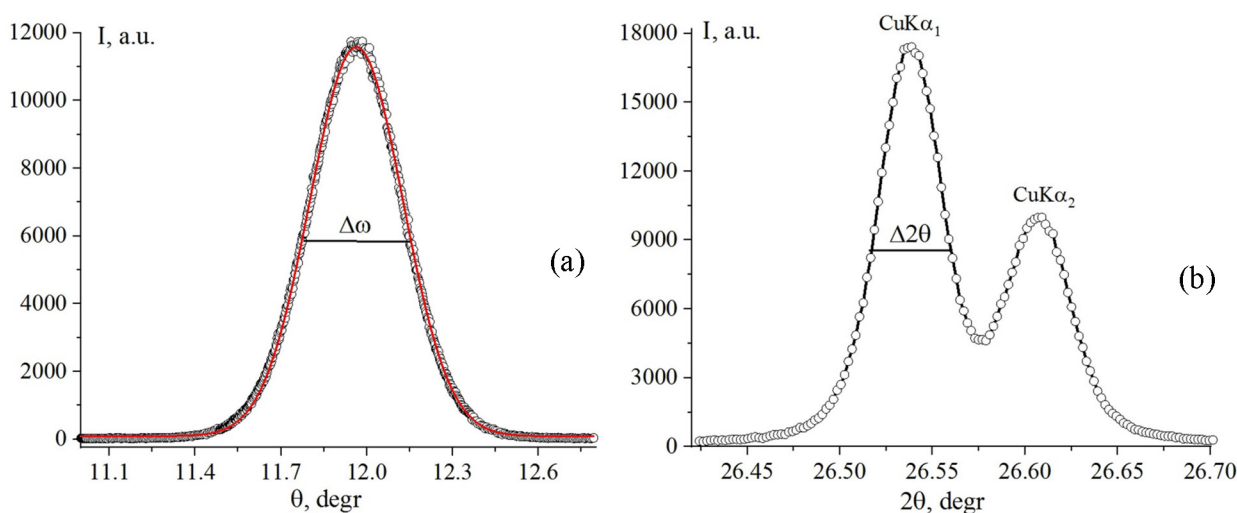


Рис. 2: Угловые зависимости дифракционного отражения от пластины ВПГ: (а) кривая качания по углу θ на линии $CuK\beta$, $\omega = 0.38^\circ$, (б) дифракционное отражение на линии $CuK\alpha$ при сканировании в режиме $\theta - 2\theta$.

Результаты измерений. На рис. 2(а) показана дифракционная кривая качания, характеризующая угол мозаичности пленки пирографита. Кривая получена для отражения (002) на спектральной линии $CuK\beta$ путем сканирования угла дифракции θ и регистрации интенсивности дифрагированного излучения $I(\theta)$ при фиксированном положении приемной щели детектора излучения. Кривая точно описывается функцией Гаусса (непрерывная линия), угол мозаичности ω , определяемый на полувысоте $I(\theta)$, составляет 0.38° , а коэффициент отражения в области максимума равен 0.30.

На рис. 2(б) представлены данные дифрактометрии, характеризующие размер кристаллических блоков текстуры пирографита в направлении нормали к поверхности образца. Кривая получена для отражения (002) на спектральной линии $CuK\alpha$ путем сканирования образца и детектора в режиме $\theta - 2\theta$. На зависимости интенсивности дифракционного отражения $I(2\theta)$, четко разделены линии дуплета $CuK\alpha_1$ и $CuK\alpha_2$.

Средний размер блоков определялся по формуле Шеррера по угловой ширине дифракционного отражения. С учетом аппаратной функции прибора, измеряемой на прямом пучке, размер блоков составляет 0.3 мкм.

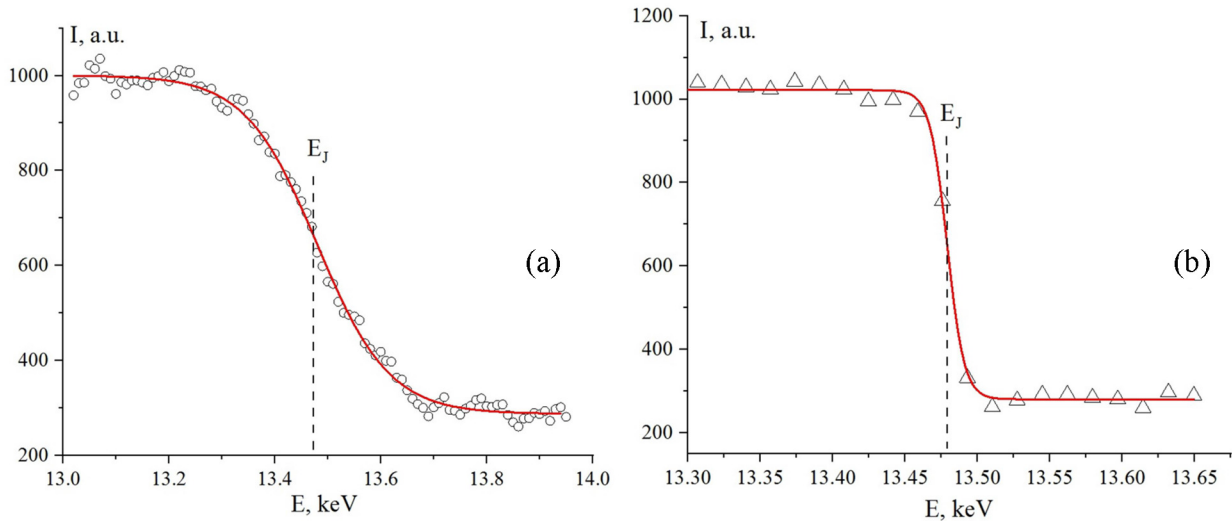


Рис. 3: Спектры поглощения раствора KBr в области K -скачка брома: (а) энергодисперсионный спектр; (б) волнодисперсионный спектр.

На рис. 3 показаны спектры поглощения брома в области K -скачка фотопоглощения в водном растворе KBr с концентрацией Br 2.2%, полученные энергодисперсионным (3а) и волнодисперсионным (3б) методами. Энергодисперсионный спектр регистрировался полупроводниковым SDD спектрометром при выведенной из пучка пленке ВПГ (рис. 1). При измерении волнодисперсионного спектра пленка ВПГ находилась в фиксированном положении под углом $\theta_1 = 7.82^\circ$ к прямому пучку. При указанном положении с высокой эффективностью выполняются условия дифракции в угловом диапазоне $(\theta_1 - \omega/2, \theta_1 + \omega/2)$. При этом из полихроматического спектра выделяется спектральная полоса в диапазоне от $E_1 = 13.16$ кэВ до $E_2 = 13.82$ кэВ, а энергия в центре спектральной полосы равна табулированной величине энергии K -скачка фотопоглощения брома $E_J = 13.48$ кэВ [9].

Для удобства аппроксимации экспериментального спектра аналитической функцией необходимо обеспечить непрерывное равномерное спектральное распределение в области скачка фотопоглощения. На ограниченном участке спектра такое распределение может быть получено путем выбора материала и толщины фильтра и при изменении ускоряющего напряжения U_a на рентгеновской трубке. При этом сам исследуемый объ-

ект также следует рассматривать как дополнительный фильтр излучения. Локально равномерные спектры на рис. 3(а) и 3(б) получены, соответственно, при ускоряющем напряжении $U_a = 18$ кВ с первичным фильтром Al толщиной 110 мкм и при $U_a = 40$ кВ без первичного фильтра. При выполнении указанных условий размытие спектра аппаратной функцией в области скачка фотопоглощения аппроксимируется сигмоидальной функцией Больцмана [10]. В рассматриваемом случае она может представлена в следующем виде

$$I_A(E) = \bar{L} + \frac{\bar{H} - \bar{L}}{1 + \exp[k(E - E_J)]}, \quad (1)$$

где $\bar{L}$ и $\bar{H}$ – среднее значение интенсивности вне переходной области скачка фотопоглощения, соответственно, при энергии фотонов $E > E_J$ и $E < E_J$, k – коэффициент, определяющий угол наклона кривой в точке перегиба. $\bar{L}$, $\bar{H}$, k являются варьируемыми параметрами при аппроксимации экспериментальной кривой. Сплошной линией показана модифицированная функция Больцмана.

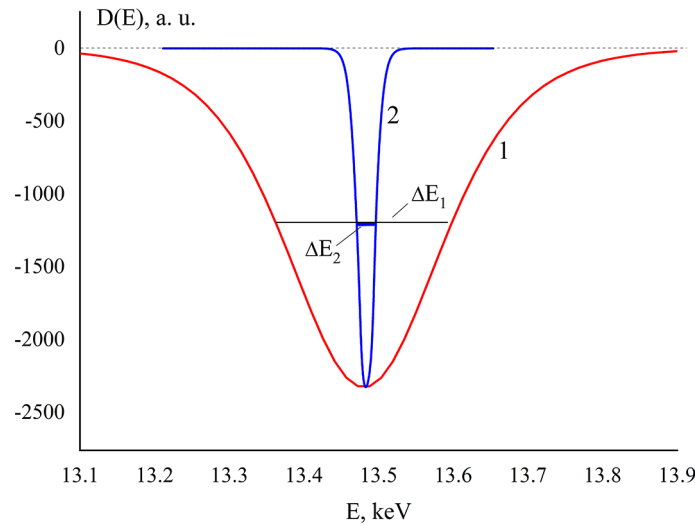


Рис. 4: Масштабированные производные функций, аппроксимирующих экспериментальные спектры в области K-скачка фотопоглощения Вг при измерении энергодисперсионным (кривая 1) и волнодисперсионным (кривая 2) методами.

Производная сигмоидальной функции $D(E) = dI_A(E)/dE$ позволяет определить аппаратную функцию спектрометрической схемы. Ширина аппаратной функции для энергодисперсионной схемы с полупроводниковым спектрометром ΔE_1 , определяемая на половине глубины, составляет 232 эВ (кривая 1 на рис. 4). Полученный результат с относительной точностью 2% согласуется с данными измерения аппаратной функции

спектрометра по спектральной линии $BrK\beta 1$ (13.3 кэВ). Для волнодисперсионной схемы определяемая таким образом ширина аппаратной функции ΔE_2 составляет 26 эВ (кривая 2). Поскольку типичная ширина переходной области K -скачка фотопоглощения ~ 10 эВ, реальная ширина аппаратной функции ΔE_2 меньше указанной величины. При переходе в жесткую область спектра для регистрации скачков поглощения контрастирующих препаратов на основе I и Xe с достаточно высоким коэффициентом отражения необходимо увеличение толщины ВПГ и уменьшение угла дифракции. Это приводит к снижению энергетического разрешения вследствие размытия отражающей области мозаичного кристалла. Однако это является геометрическим фактором и при необходимости он может компенсироваться увеличением расстояния кристалл-приёмник.

Заключение. Полученные результаты показывают возможность получения энергетического разрешения $\Delta E/E \sim 10^{-3}$ при регистрации спектра K -скачка фотопоглощения при дифракционном отражении коллимированного пучка от мозаичной текстуры ВПГ в энергетическом диапазоне, определяемом параметром мозаичности кристалла. Очевидно, что на практике полное угловое распределение спектра может регистрироваться 1D или 2D-детектором рентгеновского излучения [11]. Это обеспечивает принципиально важное преимущество волнодисперсионной схемы по сравнению с энергодисперсионной, позволяя проводить измерения как в импульсном, так и стационарном режимах облучения. Прицельный вариант импульсной спектрометрии K -скачка контрастирующего препарата представляет особый интерес для кардиодиагностики, поскольку для исследования состояния коронарных сосудов сердца размером 2–3 мм и динамики кровотока необходимы измерения с временным разрешением 1–10 мс.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Zimmermann, S. Peredkov, P. M. Abdala, et al., *Coordination Chemistry Reviews* **423**, 213466 (2020). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213466.
- [2] С. А. Пикуз, Т. А. Шелковенко, Д. А. Хаммер, X-ПИНЧ. Часть I. ФИЗИКА ПЛАЗМЫ **41**(4), 319 (2015). DOI: 10.7868/S0367292115040058.
- [3] A. N. Kravtsova, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **14**(1), 135 (2020). DOI: 10.1134/S1027451020020111.
- [4] L. Bertrand, L. Robinet, M. Thoury, et al., *Applied Physics A* **106**(2), 377 (2012). DOI: 10.1007/s00339-011-6686-4.

- [5] J-L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, et al., Journal of Synchrotron Radiation **16**(Pt2), 283 (2009). DOI: 10.1107/S0909049508043768.
- [6] Chih-Wen Pao, Jeng-Lung Chen, Jyh-Fu Lee, et al., J. Synchrotron Rad **28**, Part 3, 930 (2021). DOI: 10.1107/S1600577521001740.
- [7] А. Г. Турьянский, Чжо Зо Лин, В. М. Сенков и др., Прикладная физика, № 4, 16 (2023). DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-16-21.
- [8] А. Г. Турьянский, Т. А. Ахадов, Чжо Зо Лин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **51**(4), 48 (2024). DOI: 10.3103/S1068335623602303.
- [9] М. А. Блохин, И. Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник* (М., Наука, 1982).
- [10] J. Resendiz-Munoz, M. A. Corona-Rivera, J. L. Fernandex-Munoz, et al., Bull. Mater. Sci. **40**(5), 1043 (2017). DOI: 10.1007/s12034-017-1441-x.
- [11] А. К. Авакян, И. Н. Завестовская, Т. К. Лобжанидзе и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **45**(11), 43 (2018). DOI: 10.3103/S1068335618110088.

Поступила в редакцию 3 апреля 2025 г.

После доработки 17 июня 2025 г.

Принята к публикации 30 июня 2025 г.