

Aus:

Medizinische Physik 1986

17. Wissenschaftliche Tagung der DGMP

Herausgeber: L. v. Klitzing

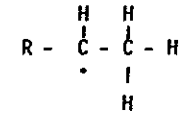
**Elektronenspinresonanz an röntgenbestrahltem L-Alanin: Absolute Bestimmung der Radikalausbeute sowie des vollständigen Spin-Hamiltonoperators an pulverigen Proben**

Heinz-Jürgen Steinhoff, Gerhard Hess, Albrecht Redhardt  
Institut für Biophysik, Ruhr-Universität Bochum, 4630 Bochum

### I. Einleitung

ESR-Untersuchungen an Einkristallen der Aminosäure Alanin zeigen, daß durch die Einwirkung ionisierender Strahlung im wesentlichen ein Radikaltyp entsteht, der nach Abspaltung der Aminogruppe durch eine unaufgefüllte Elektronenschale am C<sub>α</sub>-Atom charakterisiert wird [1].

[2]:



Die Proportionalität zwischen der Radikalkonzentration einer bestrahlten Alaninprobe und der Energiedosis am Bestahlungsort über einen weiten Dosisbereich machen das Alanin als Dosimetersubstanz interessant. In diesem Zusammenhang ist die genaue Kenntnis der aufzuwendenden Energiedosis pro Radikal wichtig. Mittels eines neuartigen Verfahrens der absoluten Spinkonzentrationsbestimmung wurde in dieser Arbeit die Abhängigkeit der Radikalerzeugung von der Strahlendosis ermittelt. Weiterhin wurde für das Alaninradikal ein Spin-Hamiltonoperator entwickelt und die g und A-Tensoren durch eine Anpassung gerechneter Spektren an Meßspektren bestrahlter pulveriger Alaninproben bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Bildung weiterer, von obigem Modell abweichende Radikaltypen im Energiedosisbereich bis  $3 \cdot 10^4$  J/kg auszuschließen ist.

### II. Bestimmung der Energiedosis pro Radikal mittels eines neuartigen Verfahrens zur Absolutebestimmung von Spinkonzentrationen

Bisher wurden zur Bestimmung von Radikalkonzentrationen bestrahlter Proben mittels ESR relative Methoden angewandt, bei denen die Probe mit unbekannter Spinzahl  $N_0$  mit einer Referenzprobe bekannter Spinzahl verglichen wurde [4], [5]. Zur Absolutebestimmung der Radikalkonzentration

mußten eine Reihe von Geräteparametern wie Mikrowellenleistung, Verstärkungsfaktor und Gütefaktor des Hohlraumresonators exakt ermittelt werden [6]. Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren benötigt die oben angeführten Größen jedoch nicht. Die Bestimmung von  $N_0$  wird zurückgeführt auf eine Messung von Frequenzen, der Probengeometrie und der durch eine Eichverstimmung kalibrierten Fläche unter der Absorptionskurve [3]. Das Verfahren wird im folgenden für den Fall ohne niederfrequente Magnetfeldmodulation erläutert.

Ausgeführt werden zwei Messungen, die sich durch die Phase der Mikrowellenvorspannung der Nachweisdiode um den Betrag  $\pi/2$  unterscheiden. Wie im Prinzipschaltbild dargestellt, wird zunächst bei Realteilvorspannung der Diode das Absorptionsspektrum  $\Delta U_{ESR}(B)$  registriert (Abb. 1a). Die zweite Messung erfolgt bei ausgeschaltetem Magnetfeld und Imaginärteilvorspannung der Nachweisdiode. Hier wird eine Spannungsänderung  $\Delta U_{Verst}$  auf Grund einer kalibrierten Verstimmung des Mikrowellengenerators um den Betrag  $\Delta\omega$  hervorgerufen (Abb. 1b).

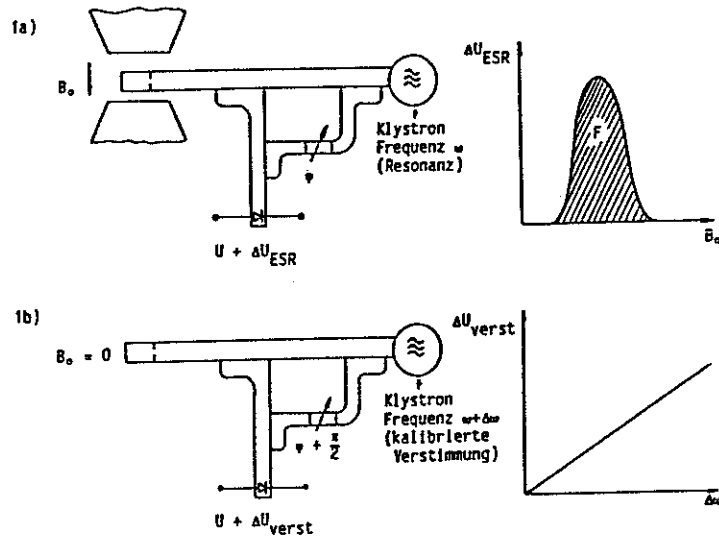


Abb. 1: Prinzipschaltbild des ESR-Spektrometers zur Absolutbestimmung der Spinzahl (siehe Text).

Die gesuchte Spinzahl ergibt sich dann

$$N_0 = \frac{F \cdot \Delta\omega}{\Delta U_{ESR}} \cdot K$$

mit  $K = \frac{16 k T V_p}{\mu_0 n \pi \omega^2 g}$  und  $F = \int \Delta U_{ESR} dB$

Die Proportionalitätskonstante  $K$  ist also unabhängig von der Güte des Resonators, der Mikrowellenleistung und Verstärkungsfaktoren; es geht jedoch die Probengeometrie (Füllfaktor  $n$ , Probenvolumen  $V_p$ ) ein, die leicht zu bestimmen ist.

Dieses Verfahren -erweitert für den Fall mit niederfrequenter Modulation des  $B_0$ -Feldes- wurde zur Bestimmung der Radikalkonzentration von röntgenbestrahltem Alanin angewandt. In dem untersuchten Energiedosisbereich von  $3,5 \cdot 10^3$  J/kg bis  $2,8 \cdot 10^4$  J/kg konnte ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Radikalkonzentration und der Energiedosis festgestellt werden. Tabelle 1 zeigt den in dieser Arbeit ermittelten Energiedosiswert  $E$  für die Bildung eines Radikals im Vergleich zu Literaturwerten.

Tabelle 1

Köhnlein et al.	Kirby et al.	Box et al.	Bradshaw et al.	diese Arbeit
1962	1959	1959	1962	1985
E/eV 39	53	110	50	40

### III. Die Bestimmung des vollständigen Spinhamiltonoperators

Die Bestimmung der  $g$  und  $A$ -Tensoren des Spinhamiltonoperators des Alaninradikals als Funktion der Strahlendosis macht Aussagen darüber möglich, ob weitere von obigem Modell abweichende Radikaltypen entstehen. Die Bestimmung erfolgt über die Anpassung gerechneter Spektren an Meßspektren pulvriger Proben (Least Square Fit). Dazu wird zunächst der Spinhamiltonoperator für das obige Radikalmodell entwickelt.

Neben dem unangesättigten Elektron am  $C_\alpha$ -Atom liefern nur die 4 Wasserstoffatome mit  $I = 1/2$  einen Beitrag zum Spin-Hamiltonoperator. Unter

der Annahme, daß die Methyl-Gruppe bei Zimmertemperatur um die C-C Bindung rotieren kann, ist es aus Gründen der Gleichwertigkeit der Wasserstoffatome in der Methylgruppe gerechtfertigt, für die Wechselwirkung der drei H-Atome dieser Gruppe mit dem unangesättigten Elektronenspin denselben Hyperfeintensor  $A_{CH_3}$  anzusetzen. Der zu dem an das  $C_\alpha$  gebundene Wasserstoffatom gehörende Hyperfeintensor sei im folgenden mit  $A_{CH}$  bezeichnet. Es ergibt sich damit der Spin-Hamiltonoperator.

$$H = H_Z + \sum_{i=1}^3 H_{CH_3}^{(i)} + H_{CH}$$

mit  $H_Z = \mu_B \underline{B} \cdot \underline{g} \cdot \underline{S}$

$$H_{CH_3}^{(i)} = (\underline{S} \cdot \underline{A}_{CH_3} - g_K \cdot \mu_K \cdot \underline{B}) \cdot \underline{I}_{CH_3}^{(i)}$$

$$H_{CH} = (\underline{S} \cdot \underline{A}_{CH} - g_K \cdot \mu_K \cdot \underline{B}) \cdot \underline{I}_{CH}$$

Der Index i unterscheidet die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe,  $\mu_B$  und  $\mu_K$  sind das Bohrsche Magneton bzw. das Kernmagneton,  $g_K$  der g-Faktor des Protons und B die magnetische Induktion.

Die Hauptachsensysteme der Tensoren  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}_{CH_3}$  und  $\underline{A}_{CH}$  sind nicht notwendig identisch [2].

Man kann nun ein Koordinatensystem im Molekül und damit die Darstellung des Hamiltonoperators bezüglich dieses Molekülsystems festlegen. Durch geeignete Drehungen werden die Tensoren in das Molekülsystem transformiert. Eine weitere Transformation bildet dann das Molekülsystem auf das Laborsystem ab.

Nach der Diagonalisierung des Hamiltonoperators und unter Berücksichtigung der Auswahlregeln  $\Delta m_S = 1$ ,  $\Delta m_I = 0$  ergeben sich die Energiedifferenzen

$$\Delta E_i = H_{ez} + \alpha_1(i) (A_{1/2}^{\#} - A_{-1/2}^{\#}) + \alpha_2(i) (A_{1/2} - A_{-1/2})$$

mit  $H_{ez} = \mu_B \cdot B \cdot g_{3,3}$ ,  $H_{KZ} = g_K \mu_K B$

$$A_{m_S}^{\#} = \sqrt{m_S^2 (A_{CH_3,3,1}^2 + A_{CH_3,3,2}^2) + (m_S^2 A_{CH_3,3,3}^2 - H_{KZ})^2}$$

$$A_{m_S} = \sqrt{m_S^2 (A_{CH,3,1}^2 + A_{CH,3,2}^2) + (m_S^2 A_{CH,3,3}^2 - H_{KZ})^2}$$

$$\alpha_1 \in \{ \pm 3/2, \pm 1/2 \}, \alpha_2 \in \{ \pm 1/2 \}$$

Hierbei sind die Komponenten  $g_{3,3}$ ,  $A_{CH_3,ij}$  und  $A_{CH,ij}$  jeweils Funktionen der Tensoren  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}_{CH_3}$  und  $\underline{A}_{CH}$  sowie der oben angeführten Drehwinkel.

Im folgenden werden drei Spezialfälle unterschieden:

- $\underline{g}$  und  $\underline{A}_{CH}$  sind anisotrop; ihre Hauptachsensysteme sind identisch,  $\underline{A}_{CH_3}$  ist isotrop und läßt sich als Skalar  $A_{CH_3}$  darstellen
- $\underline{g}$  und  $\underline{A}_{CH}$  sind anisotrop; ihre Hauptachsensysteme sind nicht identisch,  $\underline{A}_{CH_3}$  ist isotrop
- alle drei Tensoren sind anisotrop und im gleichen Hauptachsensystem diagonalisierbar.

Unter Zugrundelegung dieser drei Modelle wurden Anpassungsrechnungen an gemessene Pulverspektren durchgeführt. Dazu wurden für 1600 gleichverteilte Radikalorientierungen die Resonanzfeldstärken und Absorptionsintensitäten berechnet und unter Variation der Parametersätze  $\underline{g}$ ,  $\underline{A}_{CH_3}$ ,  $\underline{A}_{CH}$  sowie der Linienverbreiterung an die gemessenen Spektren angepaßt.

#### IV. Ergebnisse: $\underline{g}$ und A-Tensoren als Funktion der Energiedosis

Das Modell a) erweist sich als unbrauchbar zur Simulation der Pulverspektren. Die Anpassungsrechnung ergibt kein Minimum der Fehlerquadratsumme im untersuchten Parameterraum.

Modell b) liefert ebenfalls eine schlechte Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung (Abb.2a), während sich für Modell c) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zeigt (Abb.2b).

Die unter Zugrundelegung des Modells c) ermittelten Tensoren zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Energiedosis am Ort der Probe. Daraus läßt sich schließen, daß im untersuchten Energiedosisbereich von  $3,5 \cdot 10^3$  J/kg bis  $2,8 \cdot 10^4$  J/kg nur eine Art von Radikalen gebildet wird.

In der Tabelle 2 sind die in dieser Arbeit ermittelten Tensorelemente den aus Einkristallmessungen ermittelten Werten zweier Arbeitsgruppen gegenübergestellt.

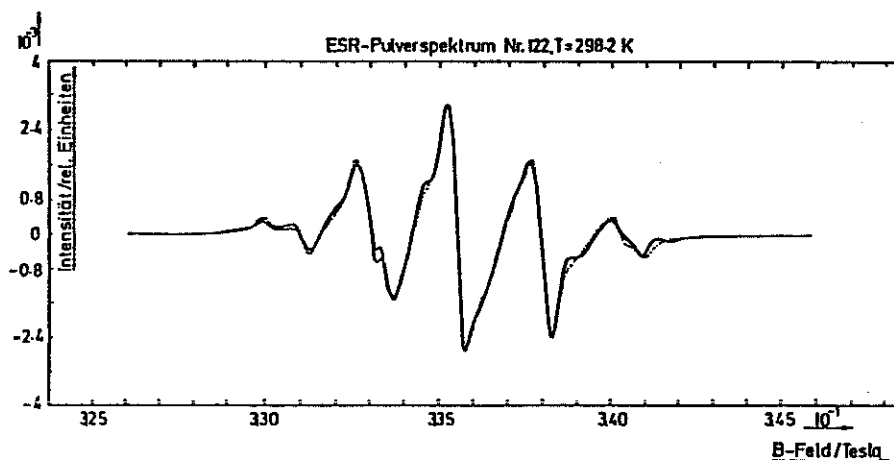
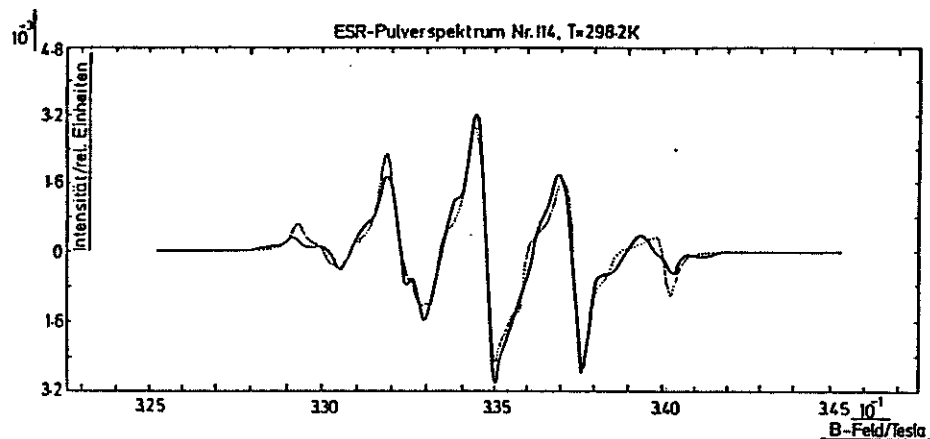


Abb.2: Meßspektren (—) und gerechnete Spektren (...) des bestrahlten Alanins, a) Rechnung nach Modell b (oben), b) Rechnung nach Modell c (unten).

Im Vergleich mit den Ergebnissen von Morton und Horsfield ist eine Übereinstimmung im Rahmen der Meßgenauigkeit bei den Werten  $A_{CH_3,3}$  und  $A_{CH_3}$  vorhanden. Die Abweichung der Tensorwerte des Tensors  $A_{CH}$  dieser Arbeit von den Werten von Morton und Horsfield erklärt sich wahrscheinlich aus der von diesen Autoren gemessenen Drehung des Hauptachsensystems des  $A_{CH}$ -Tensors gegenüber dem Molekülsystem, die aufgrund der großen dann erforderlichen Parameterzahl in den hier untersuchten Modellen für die Anpassungsrechnung nicht berücksichtigt werden konnte.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen der Rechnung und dem Meßspektrum erlaubt es, das hier entwickelte Modell (c) und die durch die Anpassungsrechnung gefundenen Werte als zutreffende Beschreibung der tatsächlichen Zustände im Molekül zu bezeichnen.

Der große Vorteil der hier angewandten Pulvermeßmethode ist die Einfachheit des Meßverfahrens, das pro Probe nur eine Messung erfordert, während bei Einkristallmessungen das Ausmessen einer Vielzahl von Einzelorientierungen unerlässlich ist. Weiterhin entfällt bei der hier angewandten Methode die aufwendige Kristallzüchtung.

Tabelle 2:

	Miyagawa u. Gordy	Morton u. Horsfield	diese Arbeit (Werte mit Standardabweichung)
$g_{1,1}$	2,0040	-	$2,00316 \pm 6 \cdot 10^{-5}$
$g_{2,2}$	2,0047	-	$2,00254 \pm 5 \cdot 10^{-5}$
$g_{3,3}$	2,0033	-	$2,00383 \pm 5 \cdot 10^{-5}$
$A_{CH} / \text{MHz}$			
$A_{1,1}$	19,6	$25,0 \pm 2,0$	$16,4 \pm 0,9$
$A_{2,2}$	75,6	$49,8 \pm 2,0$	$57,7 \pm 0,3$
$A_{3,3}$	75,6	$89,4 \pm 2,0$	$88,2 \pm 0,2$
$A_{CH_3} / \text{MHz}$			
$A_{1,1}$	56,0	$67,0 \pm 2,0$	$72,3 \pm 0,2$
$A_{2,2}$	56,0	$67,5 \pm 2,0$	$67,0 \pm 0,1$
$A_{3,3}$	56,0	$76,5 \pm 2,0$	$74,8 \pm 0,1$

- [1] Miyagawa, I., Gordy, W., J.Chem.Phys. 32, 255 (1960)
- [2] Morton, J.R., Horsfield, A., J.Chem.Phys. 35, 1142 (1961)
- [3] Redhardt, A., Habilitationsschrift, J.W.von Goethe Universität, Frankfurt/Main (1963)
- [4] Köhnlein, W., Müller, A., Zeitschrift Naturforschung 15b, 138 (1960)
- [5] Köhnlein, W., Müller, A., Phys. Med. Biol. 6, 599 (1962)
- [6] Zuckermann, B., Rev.Sci.,Instr. 44, 1118 (1973)

VEREINFACHTE DURCHFÜHRUNG VON TAGESCHECKS AN BESCHLEUNIGERN MIT EINEM RECHNERGESTÜTZTEN PHANTOM (RBA-3)

D.Wetzel, V.Stell, F.Nüsslin

Radio-Onkologische Klinik, Krhs.Nordwest, Frankfurt/Main

Zur Vereinfachung und Abkürzung der täglichen Überwachung von Beschleunigern wird in unserer Klinik das RBA-3 Phantom (Fa. Protea) verwendet, bei dem in einem Meßfeld von 20x20 cm zentral eine und auf den Hauptachsen jeweils zwei weitere Ionisationskammern eingebaut sind. Es können somit die Dosisquerverteilung und durch Übersichten mit Plexiglas die Tiefendosiskurve kontrolliert werden. Das Phantom wird wöchentlich über Messungen im Wasserphantom kalibriert.

Zur Automatisierung der Messungen wurde das Phantom über ein selbstangefertigtes Interface an einen Tischrechner (Sharp PC-1500) angeschlossen. Das Interface sammelt die Daten und erkennt das Ende der Bestrahlung. Die Meßwerte werden gesammelt und seriell zum Bedienungspult gesendet. Hier erfolgt eine Sammlung über zehn Tage, mit anschließendem Ausdruck. Die Meßwerte werden im Verhältnis zum Zentralstrahl graphisch dargestellt. Zur direkten Kontrolle erfolgt ein täglicher Ausdruck einer Meßwerttabelle. Die jeweilige Strahlungsart und Energie sind im Menue frei wählbar.