

УДК 548.0 : 539.183.3

© 1992

СТРУКТУРА ЦЕНТРА CO_3^{3-} В ЭМАЛИ ЗУБАС. С., Ищенко, С. М. Окулов, И. П. Ворона,
А. Б. Ройцин, А. А. Климов

Изучены спектры электронного парамагнитного и двойного электронно-ядерного резонансов в облученной рентгеновскими лучами эмали зуба человека. В образцах в виде пластинок обнаружены необычные угловые зависимости спектров ЭПР. Они объяснены наличием в эмали наборов одинаково ориентированных микрокристаллитов апатита с центрами CO_3^{3-} . Измеренные параметры центров $g_{\parallel} = 1.9975 \pm 0.0005$, $g_{\perp} = 2.0021 \pm 0.0005$ позволили полностью описать спектры как в пластинках, так и в порошках эмали. Спектр ДЭЯР состоял из двух линий, так и в порошках эмали. Спектр ДЭЯР состоял из двух линий, принадлежащих ядрам водорода и фосфора, расположенных вблизи парамагнитного центра. Из данных ДЭЯР следует, что замена фосфора на углерод в апатите идет с локальной компенсацией заряда $(\text{PO}_4)^{3-} \rightleftharpoons (\text{CO}_3\text{OH})^{3-}$.

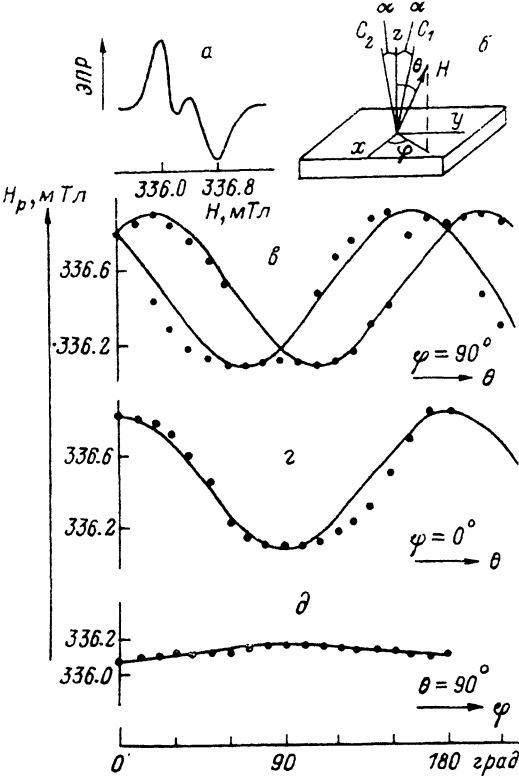
За последние годы резко возрос интерес к кристаллам биологического происхождения, которые синтезируются непосредственно в живых организмах. Дело в том, что такие структуры содержат в себе информацию о состоянии организма и воздействии на него внешних факторов. Кроме того, их изучение может помочь в решении задач, связанных с соответствующими природными аналогами. Ниже речь пойдет об исследовании методами ЭПР и ДЭЯР углеродных центров в зубной эмали, являющейся характерным представителем указанного класса веществ. Эмаль зуба в основном состоит из микрокристаллов карбонат-гидроксилапатита [1]. Известно много работ, посвященных этому соединению (см., например, [2]), однако имеется ряд связанных с ним проблем, не решенных до настоящего времени. В частности, дискуссионными являются вопросы о зарядовой компенсации при замещении фосфора на углерод, а также деталей образования и структуры центра CO_3^{3-} (его ближайшем окружении, радиоспектроскопических характеристиках, лигандном сверхтонком взаимодействии). Выяснение этих вопросов представляется важным как в научном плане, так и для практических применений, например при использовании эмали в качестве дозиметров облучения человека [3].

1. Эксперимент

Измерения выполнены с помощью спектрометра ЭПР «Радиопан» и супергетеродинального спектрометра ДЭЯР типа ЭЯ-1301, работающих в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Температуры измерений 300, 77, 4.2 К. Спектры ЭПР и ДЭЯР были зарегистрированы как на порошках, так и на пластинках зубной эмали человека. Центры CO_3^{3-} создавались облучением образцов рентгеновскими лучами. Доза облучения точно не определялась; по оценкам, она составляла не менее 1 Гр. Спектр ЭПР пластинок, как правило, состоял из нескольких перекрывающихся между собой компонент и изменялся в зависимости от ориентации образца в постоянном магнитном поле Н.

Рис. 1. Спектр ЭПР (а) и его угловые зависимости (в, г, д) в пластинке 1 (б). $T = 300$ К, $\nu_{\text{свч}} = 9417$ МГц

Сплошные линии на графиках в, г, д — теоретические кривые, согласно формулам (3), (4), (5); точки — экспериментальные данные.



Наиболее тщательному изучению была подвергнута пластинка (обозначим ее номером 1), вырезанная из лицевой части переднего зуба. Ее спектр состоял из двух резонансных линий (рис. 1, а), угловые зависимости которых удалось проследить в широком диапазоне углов. Вращение H производилось поочередно в трех плоскостях zy , zx и xz ; результаты измерений представлены соответственно на рис. 1, в, г, д. Направление осей использовавшейся системы координат показано на рис. 1, б. В порошках эмали спектр имел вид, изображенный на рис. 2. При мощностях СВЧ поля, больших 1 мВт ($T = 300$ К), 0.01 мВт ($T = 77$ К) и 1 мкВт ($T = 4.2$ К), сигналы ЭПР насыщались. Погрешность при определении поля H не превышала 0.01 мТл.

Спектр двойного электронно-ядерного резонанса был зарегистрирован при температурах 77 и 4.2 К и состоял из двух линий на частотах 5.7 и 14.05 МГц (рис. 3). Исследование динамики сигналов ДЭЯР и их зависимостей от места «посадки» на ЭПР линию показало, что они принадлежат ядрам атомов, находящихся в ближайшем окружении центра CO_3^{2-} (эффект дистаннт—ДЭЯР [4] отсутствовал). Ширина линии ДЭЯР 14.05 МГц менялась от образца к образцу, в то время как для линии 5.7 МГц она оставалась неизменной. При переходе от $T = 77$ к $T = 4.2$ К сигналы возрастали по интенсивности, не изменяя заметно других параметров.

2. Теоретическое описание и обсуждение результатов

Для описания спектров ЭПР был использован спин-гамильтониан аксиальной симметрии.

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y), \quad (1)$$

которому соответствует следующее выражение для резонансного магнитного поля

$$H_p = k [g_{\perp}^2 + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 \Theta]^{-1/2}, \quad k = \hbar \beta^{-1} \nu_{\text{свч}}. \quad (2)$$

Здесь x' , y' , z' — локальная система координат, у которой ось z' направлена вдоль оси симметрии центра, Θ — угол между z' и H , остальные обозначения общепринятые.

Рассмотрим опыты с пластинкой 1. Для сопоставления теоретических выражений с экспериментом перейдем в использовавшуюся в опытах систему ко-

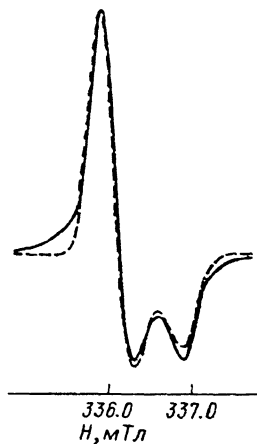


Рис. 2. Сигнал ЭПР центра CO_3^{2-} в порошке эмали зуба.

Штриховой линией показана теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (6).

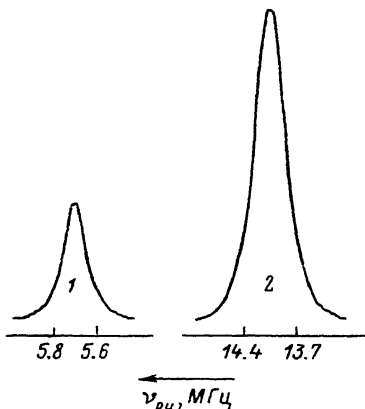


Рис. 3. Линии ДЭАР от ядер P^{31} (1) и H^1 (2) в пластинке, вырезанной из бокового зуба.

$T = 4.2 \text{ К}$, $\nu_{\text{свч}} = 9250 \text{ МГц}$; $\nu_{\text{рч}}$ — частота генератора, индуцирующего ядерные переходы.

ординат, ось z которой совпадает с нормалью к поверхности пластинки, а ось y направлена вдоль линии легкого скола (рис. 1, б). Предположим, что две линии ЭПР пластинки 1 обусловлены двумя типами центров, оси симметрии которых C_1 и C_2 лежат в плоскости zy и составляют угол α с осью z . Тогда при вращении H в координатных плоскостях угловые зависимости спектра будут определяться выражениями

$$\text{пл. } (zy): H_p^{1,2} = k [g_{\perp}^2 + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 (\Theta \mp \alpha)]^{-1/2}, \quad (3)$$

$$\text{пл. } (zx): H_p = k [g_{\perp}^2 + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos^2 \Theta \cos^2 \alpha]^{-1/2}, \quad (4)$$

$$\text{пл. } (xy): H_p = k [g_{\perp}^2 + (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \sin^2 \varphi \sin^2 \alpha]^{-1/2}. \quad (5)$$

Привязка теории и эксперимента была осуществлена в точках, соответствующих экстремумам кривых (3). При этом получены следующие значения параметров, характеризующих спектр ЭПР: $g_{\parallel} = 1.9975 \pm 0.0005$, $g_{\perp} = 2.0021 \pm 0.0005$, $\alpha = 20^\circ$. Согласие теоретических и экспериментальных кривых говорит о правильности принятых выше предположений.

С целью дополнительной проверки модели, а также значений параметров нами был рассчитан спектр ЭПР от порошка и сопоставлен с соответствующим экспериментальным спектром (рис. 2). Теоретическая кривая рассчитывалась по формуле

$$I(H) = \int_0^1 \Phi'(H - H_p) [1 + ax^2] g^{-3} dx, \quad (6)$$

где

$$a = (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) (g_{\parallel}^2 + g_{\perp}^2)^{-1},$$

$$g = [x^2 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) + g_{\perp}^2]^{1/2}, \quad x = \cos \Theta',$$

$$\Phi'(H - H_p) = -2d^3 \pi^{-1/2} (H - H_p) \exp[-d^2 (H - H_p)^2],$$

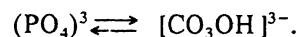
$$d = \sqrt{3} \Delta_{pp}.$$

При усреднении по углам за основу была взята производная линии ЭПР гауссовой формы $\Phi'(H-H_p)$ с шириной $\Delta_{pp} = 0.33$ мТл, которая соответствовала одной из компонент спектра от пластинки 1.

Частоты наблюдаемых линий ДЭЯР оказались равными ядерным лармовским частотам водорода H^1 и фосфора P^{31} при соответствующем значении поля H . Поэтому эти линии отнесены к указанным ядрам. Так как ядерные спины водорода и фосфора, так же как и электронный спин центра, равны $1/2$, то для каждого из ядер должны наблюдаться две линии ДЭЯР на частотах $\nu_{ДЭЯР} = \nu_n \pm A/2$ (ν_n — ядерная лармовская частота, A — параметр сверхтонкого взаимодействия (СТВ), зависящий в общем случае от ориентации H). Тот факт что нам удалось разрешить указанные компоненты спектра ДЭЯР, можно объяснить малостью A и наличием в решетке кристалла электронно-ядерных комплексов разной ориентации. Оценки параметров СТВ, сделанные из ширины линий, дали следующие результаты: $A(H^1) \leq 300$ кГц, $A(P^{31}) \leq 180$ кГц.

Все наблюдаемые нами спектры можно объяснить следующей моделью. Если предположить (по аналогии с [5]), что ось симметрии центра CO_3^{2-} в апатите совпадает с оптической осью кристалла, то из наших экспериментов следует, что в эмали зубов имеются наборы одинаково ориентированных кристаллов апатита. Наиболее четкое упорядочение обнаружено в пластинке 1, где имеют место два набора кристаллов, уложенных по типу «елочки». По-видимому, таким образом обеспечивается максимальная прочность зуба. Отличие наших ЭПР параметров от параметров аналогичного центра в природном апатите [5] связано, по всей видимости, с разным химическим составом биоапатита и его природного аналога.

Эксперименты по ДЭЯР позволили однозначно решить проблему зарядовой компенсации при замещении в апатите фосфора на углерод. Гилинская и др. [5], изучавшие ЭПР радикала CO_3^{2-} в природном апатите, из факта отсутствия сверхтонкой структуры от водорода (или фтора) сделали вывод об объемной компенсации заряда в этом процессе. Полученные нами ДЭЯР данные подтвердили предложенную ранее модель Борнеман-Старынкевич и Белова [6], согласно которой зарядовая компенсация связана с группой OH , расположенной вблизи углерода вдоль длинной кислородной связи. Процесс замены при этом осуществляется по следующей схеме:



Именно водороду, входящему в указанную группу, и принадлежит зарегистрированная нами линия ДЭЯР 14.05 МГц. Линия 5.7 МГц относится к фосфору ближайшего кислородного тетраэдра.

Список литературы

- [1] Боровский Е. В., Groшиков М. Н., Патрикеев В. К. и др. Терапевтическая стоматология. М.: Медицина, 1982. 560 с.
- [2] Физка апатита / Под ред. В. С. Соболева. Новосибирск: Наука, 1975. 112 с.
- [3] Ishii H., Ikeya M., Okano M. // J. Nucl. Sci. and Technol. 1990. V. 27. N 12. P. 1153—1155.
- [4] Lambe J., Laurance N., McIrvin E. C., Terhune R. W. // Phys. Rev. 1961. V. 122. N 4. P. 1161—1170.
- [5] Гилинская Л. Г., Шербакова М. Я., Занин Ю. Н. // Кристаллография. 1970. Т. 15. № 6. С. 1164—1167.
- [6] Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В. // ДАН СССР. 1953. Т. 90. № 1. С. 89—90.