

Исследование лазерной селективной фотоионизации изомера ^{177m}Lu

А.Б.Дьячков, А.А.Горкунов, А.В.Лабозин, К.А.Маковеева,
С.М.Миронов, В.А.Фирсов, Г.О.Цветков, В.Я.Панченко

Впервые исследована селективность лазерной фотоионизации ядерного изомера ^{177m}Lu по отношению к природным изотопам с использованием трехступенчатой схемы фотоионизации лютеция $5d6s^2 2D_{3/2} - 5d6s6p^4 F_{3/2}^o - 5d6s7s^4 D_{3/2} - (53375 \text{ см}^{-1})_{1/2}^o$.

Ключевые слова: лазерная селективная фотоионизация, лютеций-177, ядерная медицина.

1. Введение

В настоящее время радионуклид лютеций-177 (^{177}Lu , период полураспада 6.7 суток) все шире применяется в медицинской практике и биологических исследованиях благодаря невысокой энергии бета-излучения (490 кэВ), а также мягкого сопутствующего гамма-излучения (208.37 и 112.98 кэВ), позволяющего контролировать накопление препаратов *in vivo* [1]. Лютеций в природе представлен двумя изотопами: ^{175}Lu (содержание 97.4%) и ^{176}Lu (содержание 2.6%). Изотоп ^{177}Lu является искусственным, и для его получения используются главным образом два метода, которые основаны на облучении нейтронами в атомных реакторах изотопно-обогащенных ^{176}Lu или ^{176}Yb . При облучении ^{176}Lu наряду с ^{177}Lu образуется долгоживущий изомер ^{177m}Lu (период полураспада 160.4 суток) [2], наличие которого в препарате представляет определенные сложности для медицинских учреждений с точки зрения хранения и утилизации отходов. Новые технологические возможности выделения изомера ^{177m}Lu из облученной естественной смеси изотопов лютеция открываются с применением лазерной селективной фотоионизации [3–5].

В работе [3] предложена и исследована следующая схема фотоионизации лютеция: $5d6s^2 2D_{3/2} - 5d6s6p^4 F_{5/2}^o - 5d6s7s^4 D_{3/2} - (53375 \text{ см}^{-1})_{1/2}^o$ ($(53375 \text{ см}^{-1})_{1/2}^o$ – неотожествленный автоионизационный уровень). Ее эффективность исследована в работе [4], а селективность фотоионизации изотопа ^{177}Lu – в работе [5]. Уровни схемы фотоионизации имеют развитую сверхтонкую структуру, что вместе с правилами отбора дает более 40 различных сочетаний подуровней – каналов, которые можно использовать для фотоионизации. Различие частот переходов разных каналов одного изотопа, как правило, значительно превышает спектральную ширину излучения лазеров, и, таким образом, при определенной настройке лазеров

можно осуществить фотоионизацию только по одному каналу. В работе [6] определены изотопические сдвиги и константы сверхтонкой структуры изомера ^{177m}Lu , а также выявлены каналы фотоионизации, позволяющие проводить селективное выделение изомера. Важным шагом в развитии аналитического метода лазерной резонансной ионизационной масс-спектрометрии [7] является экспериментальное исследование селективности фотоионизации изомера ^{177m}Lu по отношению к природным изотопам ^{175}Lu и ^{176}Lu , а также по отношению к изотопу ^{177}Lu . Настоящая работа посвящена исследованию селективности фотоионизации ^{177m}Lu по отношению к природным изотопам.

2. Эксперимент

Исследования проводились на установке, предназначенной для экспериментов по лазерной фотоионизационной спектроскопии в узких коллимированных атомных пучках с возможностью определения изотопного состава фотоионов. Установка состояла из вакуумной камеры с системой откачки, испарителем и квадрупольным масс-спектрометром MS-7302. Атомный пучок, формируемый испарителем, попадал в источник ионов масс-спектрометра. Для резонансного возбуждения и ионизации атомов использовалось излучение трех импульсных одномодовых лазеров на красителях (спектральная ширина линии генерации 100–120 МГц (FWHM), длительность импульса 20–25 нс, частота повторения 10 кГц), накачиваемых излучением лазеров на парах меди. Лазерные пучки пересекали атомный пучок непосредственно в ионизационной камере источника ионов. Направления атомного и лазерного пучков и ионно-оптической оси масс-спектрометра были взаимно ортогональны. Ионы в масс-спектрометре регистрировались вторично-электронным умножителем. Для контроля длины волны генерации лазеров на красителе использовались прецизионные измерители длины волны LM-007 (Laser 2000 GmbH, Германия), обеспечивающие абсолютную точность измерения длины волны 0.0005 Å. Управление установкой и регистрация данных осуществлялись в режиме онлайн. Программное обеспечение, реализованное в среде LabView (National Instruments Corp., США), выполняло необходимые действия, которые включали, в том числе,

А.Б.Дьячков, А.А.Горкунов, А.В.Лабозин, К.А.Маковеева, С.М.Миронов, В.А.Фирсов, Г.О.Цветков, В.Я.Панченко. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, пл. Акад. Курчатова, 1;
e-mail: Tsvetkov_GO@nrcki.ru

Поступила в редакцию 9 декабря 2020 г.

прием сигналов с вторичного электронного умножителя и данных от измерителей длин волн, а также изменение с помощью блока сопряжения управляющего напряжения, стабилизирующего каждый лазер на красителе по длине волны или, при необходимости, производящего сканирование длины волны. Технические параметры и особенности экспериментальной установки детально изложены в работах [8, 9].

Изотоп ^{177m}Lu был получен в результате облучения 0.6 г природного металлического лютетия в реакторе ИР-8 в потоке нейтронов $1.4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 49 дней. Концентрация изомера определялась методом гамма-спектрометрии по линиям 319.02 и 413.62 кэВ (их относительные интенсивности 10.5% и 17.5% соответственно). На момент проведения экспериментов (спустя 10 месяцев после облучения) содержание ^{177m}Lu в образце составило $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$. Отношение активностей изотопа ^{177}Lu и изомера ^{177m}Lu , определенное по интенсивностям линий 112.98 и 208.37 кэВ (за вычетом интенсивности излучения ^{177m}Lu на этих линиях), составило 0.2 ± 0.03 , что соответствует содержанию изотопа ^{177}Lu (1 ± 0.2) $\times 10^{-8}$.

Фотоионизация изотопа ^{177m}Lu проводилась по трехступенчатой схеме $5d6s^2D_{3/2} - 5d6s6p^4F_{3/2} - 5d6s7s^4D_{3/2} - (53375 \text{ см}^{-1})^0_{1/2}$. Использовались четыре канала с участием различных компонент сверхтонкой структуры (СТС) с полными моментами F с наибольшими частотными сдвигами переходов от частот ближайших переходов каналов ионизации природных изотопов лютетия [6] (табл.1). Импульсы лазеров второй и третьей ступени были задержаны относительно импульса первой ступени на время длительности импульса (~ 20 нс). Эксперименты проводились при одинаковых параметрах лазерных импульсов: плотности средней мощности лазерного излучения по ступеням составляли 6, 4 и 2500 мВт/см² соответственно. Фототоки ^{177m}Lu по всем каналам ионизации были соизмеримы и соответствовали области перехода

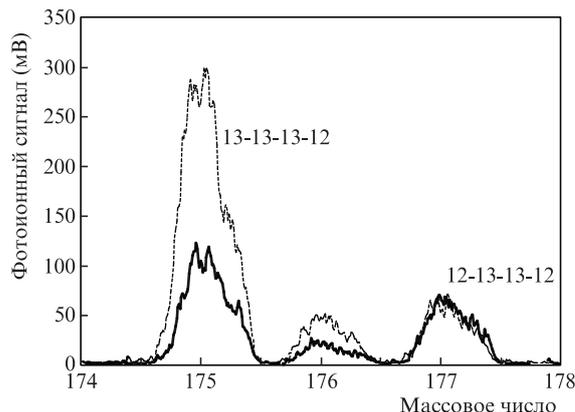


Рис.1. Масс-спектры фотоионов при ионизации ^{177m}Lu по каналам 12-13-13-12 и 13-13-13-12.

фототока в режим насыщения (по интенсивности излучения).

Масс-спектры фотоионов при ионизации ^{177m}Lu по каналам 12-13-13-12 и 13-13-13-12 (цифры означают величины полных моментов F используемых подуровней СТС) приведены на рис.1. В сигнал масс-спектрометра на массе 177 вносят вклад как фотоионы изомера ^{177m}Lu , на линии поглощения которого настроены лазеры, так и фотоионы ^{177}Lu . Однако вследствие того, что начальное содержание ^{177}Lu на два порядка меньше содержания изомера ^{177m}Lu , вкладом сигнала изотопа ^{177}Lu можно пренебречь.

Результаты эксперимента сведены в табл.1, где для каждого канала указаны каналы возбуждения природных изотопов, имеющие наиболее близкие значения частот переходов, и частотные расстояния до частот переходов ^{177m}Lu для всех ступеней ионизации. Там же представлены селективности как отношения вероятностей лазерной фотоионизации изомера и соответствующего

Табл.1. Характеристики селективных каналов фотоионизации ^{177m}Lu .

F_{177m}	λ (Å) [9]	F_{175}	$\nu_{175} - \nu_{177m}$ (МГц) [6]	F_{176}	$\nu_{176} - \nu_{177m}$ (МГц) [6]	$S_{175} (10^5)$	$S_{176} (10^5)$	$S (10^5)$
12-		4-		17/2-				
13-	5404.0261	5-	-996	17/2-	-1110			
13-	5350.5966	5-	+1267	17/2-	+995	7.5(5)	0.62(5)	5.5(5)
12	6180.1151	4	+235	15/2	-927			
13-		5-		17/2-				
13-	5404.0474	5-	-852	17/2-	+1078			
13-	5350.5966	5-	+1267	17/2-	+995	2.0 (2)	0.32(2)	1.8(2)
12	6180.1151	4	+235	15/2	-927			
12-		5-/4-		13/2-				
12-	5404.0677	5-	+1232/+3276	15/2-	+298			
13-	5350.5558	5-	-3005	17/2-	+2858	2.4(2)	0.48(5)	2.2(2)
12	6180.1151	4	+235	15/2	-927			
10-		3-		15/2-				
10-	5404.1342	2-	-832	13/2-	+1274			
10-	5350.6117	2-	+880	13/2-	+1225	1.2(1)	0.17(2)	1.0(1)
11	6180.0395	3	+545	13/2	-3640			

Примечание: $F_{177m}, F_{175}, F_{176}$ – значения F подуровней СТС в каналах ионизации $^{177m}\text{Lu}, ^{175}\text{Lu}, ^{176}\text{Lu}$; λ – длина волны излучения ступеней ионизации; $\nu_{175} - \nu_{177m}$ – сдвиг частоты излучения ν_{175} ступени ионизации ^{175}Lu от частоты излучения ν_{177m} ступени ионизации ^{177m}Lu ; $\nu_{176} - \nu_{177m}$ – сдвиг частоты излучения ν_{176} ступени ионизации ^{176}Lu от частоты излучения ν_{177m} ступени ионизации ^{177m}Lu .

изотопа. В последнем столбце приведена общая селективность фотоионизации изомера S по отношению к природным изотопам, которая рассчитывалась по формуле

$$S = \frac{C_p(1 - C_f)}{C_f(-C_p)},$$

где C_f – исходное содержание целевого изотопа ^{177m}Lu ; C_p – концентрация фотоионов ^{177m}Lu .

Максимальная селективность $S = 5.5 \times 10^5$ ($C_p = 0.4$) была получена при ионизации по каналу 12-13-13-12. Снижение селективности при использовании каналов 13-13-13-12 и 10-10-10-11, вероятно, обусловлено меньшими изотопическими сдвигами уровней ^{175}Lu на первой ступени. С другой стороны, селективность ионизации по каналу 12-12-13-12 с наибольшим изотопическим сдвигом частоты излучения на первой ступени (1.23 ГГц) также оказалась относительно низкой. Причина этого, возможно, заключается в следующем. Несмотря на то что в лазере на красителе реализуется в основном одномодовый режим генерации на одной продольной моде, существует вероятность генерации малоинтенсивных боковых (соседних) мод. Частотное расстояние между продольными модами определяется длиной резонатора (в нашем случае 110–140 мм) и лежит в диапазоне 1100–1360 МГц. Приближение боковой моды к частоте перехода нецелевого изотопа (первый переход 12-12) влияет на селективность процесса. Это может быть особенно заметно в условиях низкого содержания изомера. Исходя из спектрального профиля линии генерации, снижение относительной концентрации фотоионов целевого изотопа может стать заметным уже при содержании в боковых модах 10^{-4} лазерной мощности.

При совмещении во времени лазерных импульсов наблюдалось резкое (на два порядка) снижение селективности фотоионизации. Из-за низкого содержания изомера селективность в этом случае могла быть измерена только при использовании канала 12-13-13-12 и составила $S = 6 \times 10^3$. При использовании остальных каналов селективность оказалась еще ниже и не могла быть определена из-за недостаточного динамического диапазона масс-спектрометра. Дополнительная фотоионизация нецелевых изотопов происходила вследствие появления нерезонансного двухфотонного поглощения из основного состояния атомов Lu [10]. Вероятность таких переходов определяется в значительной степени отличием суммы энергий квантов излучений первой и второй ступеней от энергии второго возбужденного состояния нецелевого изотопа (^{175}Lu), которое для всех каналов не превышало ~ 400 МГц.

Верхний предел эффективности фотоионизации может быть определен из поведения экспериментальных зависимостей фотоионного сигнала от лазерной интенсивности. Низким интенсивностям соответствует линейный рост фотоионного сигнала, который с увеличением интенсивности переходит в режим насыщения. Причиной насыщения является опустошение атомов из нижнего состояния. При насыщении сигнала эффективность фотоионизации пропорциональна населенности стартового атомного уровня. При температуре испарения 1700°C на стартовом уровне $5d_{6s}^{22}D_{3/2}$ находятся 0.77 всех атомов ^{177m}Lu . Уровень состоит из четырех подуровней с квантовыми числами $F = 10, 11, 12, 13$, заселенных пропорционально своим статистическим весам $2F + 1$. Так, для под-

уровня с $F = 12$ населенность была 26 % и, следовательно, в фотоионы может быть переведено $0.77 \times 26\% \approx 20\%$ атомов изомера.

В случае задержки импульсов излучения второй и третьей ступеней относительно импульса первой ступени эффективность фотоионизации снижается. В ней участвуют только атомы, оставшиеся в первом возбужденном состоянии (время жизни 472 нс) после завершения импульса первой ступени. При насыщении первого перехода доля таких атомов определяется как отношение статистических весов верхнего и нижнего подуровней. Для перехода 12-13 это отношение составляет 0.52, и верхний предел эффективности ионизации снижается до $\sim 10\%$. Вопрос об эффективности фотоионизации по данной схеме экспериментально исследовался в работе [4].

Максимальное увеличение фотоионного сигнала изомера при совмещении во времени импульсов излучения трех ступеней и при последовательном увеличении средней интенсивности по ступеням до 96, 30 мВт/см² и 4 Вт/см² составило 95%, что находится в хорошем согласии с оценкой снижения эффективности фотоионизации при задержке импульсов второй и третьей ступени относительно импульса первой ступени.

Таким образом, в эксперименте достигнута селективность $S = 5.5 \times 10^5$ фотоионизации изомера ^{177m}Lu в условиях, близких к максимально возможной степени извлечения ^{177m}Lu , которая при использовании данного канала в условиях задержки лазерных импульсов второй и третьей ступеней относительно импульсов излучения первой ступени составляет 10%. Степень извлечения может быть увеличена до 20% при синхронизации импульсов с одновременным уменьшением селективности фотоионизации для канала 12-13-13-12 до $S = 6 \times 10^3$.

Авторы выражают благодарность С.С.Арзуманову, Ю.Н.Панину, Ю.В.Вязовецкому, А.В.Курочкину и Д.Ю.Чувилину за помощь в подготовке образца ^{177m}Lu . Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01180П). Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

1. Banerjee S., Pillai M.R.A., Knapp F.F. *Chem. Rev.*, **115**, 2934 (2015).
2. Dash A., Pillai M.R.A., Knapp F.F. *Nucl. Med. Mol. Imaging (2010)*, **49**, 85 (2015).
3. Дьячков А.Б., Ковалевич С.К., Лабозин А.В., Лабозин В.П., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Шаталова Г.Г. *Квантовая электроника*, **42**, 953 (2012) [*Quantum Electron.*, **42**, 953 (2012)].
4. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. *Квантовая электроника*, **48**, 1043 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 1043 (2018)].
5. Агеева И.В., Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О., Цветкова Е.Г. *Квантовая электроника*, **49**, 832 (2019) [*Quantum Electron.*, **49**, 832 (2019)].
6. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Маковеева К.А., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. *Оптика и спектроскопия*, **128**, 10 (2020) [*Opt. Spectrosc.*, **128**, 6 (2020)].
7. Beekman D.W., Callcott T.A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **34**, 89 (1980).
8. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. *ИТЭ*, № 4, 81 (2018) [*Instrum. Exp. Tech.*, **61** (4), 548 (2018)].
9. Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Панченко В.Я., Фирсов В.А., Цветков Г.О. *Квантовая электроника*, **48**, 75 (2018) [*Quantum Electron.*, **48**, 75 (2018)].
10. Bushaw B. A., Nörtershäuser W., Wendt K. *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 321 (1999).