

有机物的重离子辐解及其应用

赵 祥 臻

(中国科学院上海有机化学研究所)

六十年代以来,美、苏、法、西德、英相继建成各种高能全粒子型加速器,目的是提供以高速运动的重离子束轰击各种靶核,产生新的核素、新的核态,发现新的现象,探求新的应用。接着,高能重离子对各种物质的作用包括对生物细胞作用的基础研究亦随之而展开。

五十年代一些实验室主要用放射性同位素释放的 α 、 3T 等研究重离子的辐解。六十年代以来,一些实验室已经用粒子加速器加速的高能重离子研究辐射化学,目的在于讨论辐射化学中的径迹效应,了解核反应堆内和重离子辐射场中的辐射化学效应,并描述致密电离辐射的生物机理,以研究离子辐射治癌。在1950年至1980年的30年中,共有390篇关于纯水和无机溶液、有机溶液、非水液

体的重离子辐解、理论处理和总结性文献^[1]。

高能重离子束由于具有特别大的LET,一旦与物质接触,立即出现显著的物理化学效应,具体表现为:1.受作用的物质立即产生非常高的初始温度;2.由于化学键断裂而导致小分子逸出,因而在物质内部形成气泡,并出现由于气泡所导致局部膨胀而引起的高压;3.在物质内部出现弱的冲击波;4.重离子径迹不同于电子径迹。

J.L.Magee详细讨论了重离子径迹^[2],他认为重离子径迹的微分片断包含两个部

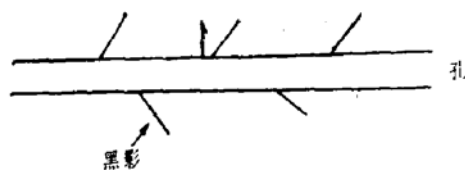


图1. 重离子径迹的微分片断。

表1 不同能量粒子的径迹参数

Energy MeV/n	β	r_c, A	r_p, A	e_{max}, eV	λ
1000	0.876	90.16	2.7×10^6	3.4×10^6	23.42
800	0.843	86.75	2.4×10^6	2.5×10^6	22.46
600	0.794	81.69	2.1×10^6	1.7×10^6	22.31
400	0.715	73.54	1.6×10^6	1.1×10^6	21.98
200	0.568	58.43	8.4×10^5	4.9×10^5	21.15
100	0.430	44.21	3.9×10^5	2.3×10^5	20.17
80	0.390	40.12	3.0×10^5	1.8×10^5	19.84
60	0.343	35.26	2.1×10^5	1.4×10^5	19.38
40	0.284	29.23	1.3×10^5	0.9×10^5	18.80
20	0.204	20.99	5.3×10^4	4.4×10^4	17.67
10	0.145	14.96	2.1×10^4	2.8×10^4	16.49
8	0.130	13.40	1.6×10^4	1.8×10^4	16.17
6	0.113	11.63	1.1×10^4	1.3×10^4	15.70

分：孔部和黑影部，即次级电子径迹，见图1。这两部分均与LET有关，50%以上的离子能量损失于孔。离子为低能时，孔内效应是主要的；高能时，黑影区内的效应也变得重要起来。关于粒子能量与径迹参数关系见表1。其中 β 为相当于光速的粒子速度， r_c 为孔的半径， r_p 为黑影的半径， $e_{max} \cdot eV$ 为最大电子能量， λ 为孔内初始能量密度与黑影内初始能量密度的比值。

重离子辐照与 γ 、电子辐照相比较，在能量相同时，单位距离内因电离而导致的粒子能量损失要大得多，并且在重离子径迹中短径迹之间的距离（Spur Separation）则短得多，见表2^[3]。

表2 不同能量的e、 γ 、p、 α 的比电离和短径迹分布

	比电离 (eV/Å)	短径迹距离Å
次级电子	0.8—3.0	75—20
10KeV电子	0.23	260
100KeV电子	0.04	1400
1000KeV电子	0.02	3000
⁶⁰ Co γ 射线	0.02	3000
1000KeV质子	2.8	21
10000KeV质子	0.47	130
1000KeV α 粒子	26.4	2.3
10000KeV α 粒子	5.6	11

高能重离子对有机物的作用

剥离了电子的C、N、O核⁶⁺C、⁷⁺N和⁸⁺O等重离子轰击有机物的特点有：1.高的LET；2.比较均匀的辐照（与裂变碎片相比）；3.可以使一个离子中N个电子全部激发，处在过去没有发现的能态，实现分子化学键的二分裂、三分裂等。事实上重离子的核反应是非常复杂的。

关于重离子对有机物的作用与其它粒子相比有三个特点：1.电荷交换——指剥离电子的C、N、O核可俘获介质中的电子，且永久

地束缚于C、N、O等核，如此重复直至离子中和而慢化；2.产生高能次级电子；3.许多化学反应集合在一起。

重离子辐照苯时，与电子辐照相比较，氢的产率显著增大。Schuler^[4]用回旋加速器产生的10MeV质子、20MeV氦和40MeV⁴He⁺辐照苯， G_{H_2} 分别为0.05、0.06和0.07，远大于快速电子辐照时的0.036， γ 射线辐照时的0.038。从径迹中某一特定能量区间单位能量损失所生成的H₂即微分产率 $G_i = d(E_0 G_0)/dE_0$ 来分析，可知质子、氦和⁴He⁺辐照苯时所增加的H₂，主要来自粒子径迹的终端部分。Schuler认为：H₂的产生来自质子碰撞反应及电离重离子的电荷交换形成的离子对的反应。

Kaguie^[5]用ESR研究了以回旋加速器加速的23.3MeV⁴He⁺、35MeV¹²C⁺、31.5MeV¹⁴N⁺于77°辐照正20烷（n—C₂₀H₄₂）单晶时俘获自由基的空间分布，发现重离子辐照时产生的烷基和 γ 辐照时相同。由重离子辐照生成的烷基俘获有两个区：一个区域中烷基间很接近，平均距离近似于16Å；另一个区域烷基则分散。重离子辐照时ESR谱线随温度的变化与剂量有关，吸收剂量高时，谱线随温度的变化很明显。

日本今村昌研究了C、N、O重核辐照后脂肪族酮类的辐解产物与LET的关系。丙酮、甲乙酮和二乙酮辐照后， G_{H_2} 和 G_{CO} 都与LET成正比，LET大，产率高，而在接近100eV/Å处出现一极大值。

液体甲醇和四氢呋喃受重核辐照后，其 G_{H_2} 亦随LET增加而增大，而在70eV/Å处出现极大值。

当丙酮含2%重量的H₂O受⁴He、¹²C和¹⁴N辐照，且LET>50eV/Å时，水有明显的变化，此时 G_{H_2} 、 G_{CO} 随LET增大。对于纯丙酮， G_{H_2} 、 G_{CO} 在50eV/Å出现一峰值，这就是电离径迹中的饱和值。

但氨基酸用He、C、Ne和Ar离子辐照时，ESR谱图与LET无关。

近来,人们对高能重离子辐照聚合物的兴趣很大。T.Venkatesan^[7]报导了用范德格喇夫静电加速器加速的2MeV脉冲He⁺束辐照全氟代聚甲基丙烯酸甲酯,并用四极矩质谱仪分析辐解产物,得出主要组分为CO,其余分别为CO₂、CD₃OD、D₂、CD₄及C,此外还有少量CD、CD₂、CD₃及CDO、CD₂O、CD₃O, m>70极少。由图2可知,以15秒长脉冲辐照后,COOD的发射可延续到50—100秒。

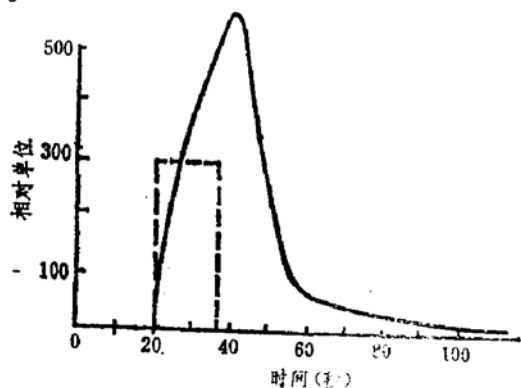


图2. 以2MeV He⁺长脉冲辐照PMMA薄膜, $1u=46(\text{COOD})$ 的瞬间含量分布图, 离子流脉冲为19秒至34秒。

Gajman^[8]报导了高能离子辐照聚偏氟乙烯(PVDF)所引起的化学变化。他以180KeV至6MeV的He、C、O、F、Ni和Ar离子辐照PVDF, 剂量为 1×10^{12} — 1×10^{16} 离子/厘米², 并用卢瑟福背散射谱(RBS)分析了辐解产物, 结果表明, 入射区内50%的F消失。F的消失与入射离子的质量无大的关联, 与剂量亦不成正比, 即使入射离子小至 5×10^{13} 离子/厘米²亦会导致50%的F原子消失。此外, 50%的H原子辐照时亦消失, 并且H的损失延伸至入射表面内4 μm 处。以He离子辐照PVDF薄膜UV可见光谱中出现224, 272nm的吸收带, 这相当于共轭双烯、共轭三烯的吸收带。在辐照过的PVDF薄膜的IR谱中则分别出现1710和1620 cm^{-1} 的吸收带, 这是非共轭和共轭双键的吸收带。

高能重离子对固体的作用

高能重离子耦合能量于固体中的原子,

主要是通过靶中电子的电离及与靶原子的直接碰撞发生位移。高能($\geq 10\text{KeV/核子}$)入射离子开始失去电能时, 与离子射程相比较, 假如固体是足够的薄, 则整个固体厚度上的能量损失较均匀。

高能重离子轰击固体时, 低温下位移过程占主要, 而缺陷运动则发生在高温区。其结果在近表面处有序结构变为无序结构, 结晶材料变为高度缺陷甚至为无定形。

高能重离子作用于固体时常常出现辐射诱发分离现象。离子轰击生成过量的点缺陷可以热运动至显著距离, 缺陷的运动往往通过固体中的某些元素的原子, 从而形成固体中原子络合至缺陷。这就导致均匀相微结构内不均匀的元素分布。

高能重离子作用于固体时出现了喷溅诱发组分变化的现象^[9]。由于从固体表面失去了一些元素, 从而出现组分变化, 这种变化通过扩散过程分布于固体内部。图3表示离子束辐照聚合物薄膜时, 通过喷溅诱发的组分变化所形成的不同组分的固体表面。这种现象在重离子辐照有机聚合物薄膜时更为普

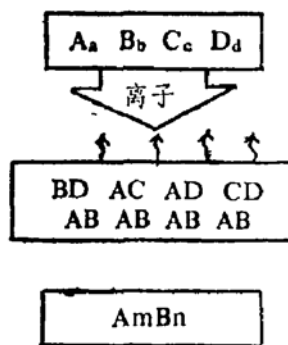


图3. 离子束辐照含ABCD原子的聚合物薄膜形成分子AB的无机薄膜图解。

遍, 因为有机聚合物薄膜的离子引发解离的结果是大的单体分子断裂为小的片段, 许多小片段是挥发的, 最后通过扩散而失去。

聚合物中的某些元素倾向于形成挥发小分子造成聚合物薄膜中某些元素的富集。例如聚合物

(二甲基硅——甲基苯基甲硅烷共聚物), 其元素组分之比C:Si:H=9:2:14。薄膜为6000 \AA 时, 离子辐照后C:Si:H=6.4:2:0.2, Si的比例增大。剂量大于 5×10^{14} 离子/厘米², 辐照区非常硬, 可能形成碳化硅键。当剂量大于 10^{13} 离子/厘

米², O₂峰不断增加, O₂耦合于有机薄膜是常见的, 这是由于辐照薄膜中的自由基与空气中O₂的反应所引起的。但高剂量时, 薄膜中的自由基复合, H₂从薄膜中失去, O₂的耦合大为减少, 峰亦降低^[7]。利用这个效应可通过特殊聚合物薄膜的重离子辐照合成有价值的无机薄膜, 不仅是硅元素。

高能重离子注入聚合物这一研究领域, 近来引人注目, 原因在于发现当高能重离子注入聚合物后, 大大改变了聚合物的电导性能。例如聚苯基硫化物以1MeV Ar⁺辐照时, 其电阻低于以100KeV的⁷⁵Ar和⁸⁴Kr辐照时的5—6数量级^[7]。Kr与Ar辐照之间无明显差别, 而Br注入时则观察到有高的电导存在。聚甲基丙烯的甲酯、聚氯乙烯等以2MeV的Ar⁺辐照, 高剂量时电阻急剧降低, 当剂量为10¹⁷厘米⁻²时, 电阻降低了14个数量级^[10]。

当以10—40KeV的卤素离子掺杂于聚氯乙烯, 剂量为10¹⁸厘米⁻²时, 它在空气中的稳定性大大增强。以1KeV的F或CF₄掺杂于聚氯乙烯中, 亦可获得同样的结果^[7]。离子注入后导电效应的增强, 有可能应用于微电子器材及光学与表面系统。但高剂量辐照时, 会使薄膜变得不平坦, 并且会出现针孔, 这是由于局部注入气体所致^[11]。

应用研究现状

有机物的重离子辐解经过近30年的基础研究, 发现一些有应用前景的研究领域, 当前正在组织国际性会议以推动这些研究领域的迅速发展。

离子束对固体表面的作用及降低电阻是最有应用前景的研究领域。1978年以来, 已经组织了五次离子束材料改性的国际会议, 内容包括离子注入金属、离子注入半导体、离子注入聚合物、绝缘体及陶瓷等。

另一个有应用前景的研究领域是运用高能重离子的终端辐射效应进行放射治疗。与

x或γ射线比较, 在治疗肿瘤方面重离子束显示出具有一定深度剂量分布的特性。因为在重离子经过的通道中虽然仅有低剂量沉积, 但在粒子径迹终端, 能量积累增加, 每一个粒子都可以给出大剂量, 所以在离子束的射程终端, 大剂量辐射可用于治疗肿瘤^[12]。八十年代以来也已经组织了两次“生物及药物中的重离子”的专题座谈会, 第三次会议于1987年7月13日至15日在西德GSI举行。1987年3月13日至14日在瑞士举行的粒子治疗国际会议, 也包括重离子的放射生物学和放射治疗。目前, 重离子辐射生物学已在少数具有重离子加速器的Berkeley、Darmstadt、Caen等发展起来。

此外, 在美国橡树岭国家实验室用重离子束模拟堆进行中子引起的辐射损伤研究, 其剂量是堆中子的20多倍。现在还没有足够强的中子源可用来检验材料的中子辐射损伤。1974年, 法国报导了用重离子束辐照聚四氟乙烯薄膜以制备多孔膜。苏联的杜布纳联合核子所用重离子束辐照聚四氟乙烯薄膜, 制备核过滤膜, 可分离正常细胞与癌细胞, 西德1981年报导了将离子轰击的催化剂用于燃料电池^[13]。

我们相信, 在广泛深入开展高能重离子束的应用研究中, 在加速重离子的粒子加速器不断改进、简化的基础上, 必将涌现出一批具有重大实用意义的科研成果。

参 考 文 献

1. Radiat. Phys. Chem. Vol. 17, 5-20 (1981)
2. J. L. Magee J. Phy. Chem. 84 (26) 3529 (1980)
3. J. Pakansky Mechanisms of Ionizing Radiation Reactions 6th IMRP Ottawa, Canada May 31 1987
4. R. H. Schuler Trans. Faraday Soc. 61, 100-9 (1965)
5. Kazuie J. Chem. Phys. 63(5) 1797 (1975)

下转23页

杰作一定会成为高度建设积极性的必然成果。卓有成效的艰苦劳动成果，常会使人在睡梦中都带着甜蜜的微笑。

参 考 文 献

- [1] J.A. Hulbert, these proceedings, paper A1
- [2] A.H.Botha,H.N. Jungwirth et al., ibid., A2/L6
- [3] H.Kamitsubo, ibid., A3
- [4] S.Holm, D.Reistad, ibid., H45
- [5] B.W.Weij, ibid., E3
- [6] R. Ts. Oganessian, ibid., J2
- [7] I. Miura et al., ibid., H20
- [8] H. Blosser, T. Antaya et al., ibid., E1
- [9] M.F.Finlan, M. N. Wilson, ibid., L50
- [10] Y. Jongen, P. Mandrillon et al., ibid., D31
- [11] W.Joho, ibid., B2
- [12] M.M.Gordon, Proc. 5th Int. Cyclotron Conf., Oxford, 1969, ed.R. W. McIlroy (Butterworths, London, 1971), P.305
- [13] R.E.Pollock, Proc. 9th Int. Conf. on Cyclotrons, Caen, September 1981, ed.G.Gendreau (Les Eds. de Physique, Les Ulis, 1982), P.731
- [14] R. Geller, these proceedings, paper M1
- [15] C.M.Lyneis, ibid., M2
- [16] D.Nohl, ibid., C1
- [17] R.E.Pollock, ibid., C2
- [18] T.Katayma, ibid., C3
- [19] M.L.Mallory, ibid., J1
- [20] U.Trinks, Proc. 10th Int. Conf. on Cyclotrons, East Lansing, May 1984, ed. F. Marti(IEEE,New York, 1984), P.605
- [21] G. Hinderer, these proceedings, paper G1
- [22] M.K.Graddock, E. W. Blackmore, G. Dutto et al.,IEEE Trans.NS-24, 1615 (1977)
- [23] R. Abela,L.M.Simons et al., SIN Newsletter №.16 (January 1984), P.65
- [24] C. Tschalär, Private Communication
- [25] W.Joho, Proc. 10th Int. Conf. on Cyclotrons, East Lansing, May 1984, ed. F. Marti (IEEE, New York, 1984), P.611
- [26] T. K. Khoe, R. L.Kustom, IEEE Trans. NS-30, 2086 (1983)
- [27] P.F. Meads, Jr., G. Wustefeld, IEEE Trans.NS-32, 2697 (1985)

(郭敏燕译自“Concluding remarks at CYCLOTRON’86, 11th International Conference on Cyclotrons and their Applications, Tokyo, October 13-17”
叶峰、王兴林校)

上接27页

6. 今村昌 化学の领域 V29(9) 675—683 (1975)
7. Venkatesan T. Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. Sec. B, 7—8, 461—7 (1985)
8. Gazman A. M. Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. Sec. B, 7—8, 468—72 (1985)
9. H. Wiedersich Nucl. Instrum. Methods Phys. Rev. Sec. B, 7—8, 1—10 (1985)
10. K.T.Kroff Radiat. Effects 89, 157—163 (1985)
11. I. Bello Radiat. Effects 89, 189—204 (1985)
12. G. Kraff Heavy Ion Radio Biology and Therapy, Present situation and Possible future development at GSI Proc of the Int. Symp. on Particle Therapy SIN Switzerland March 13—14, 1987
13. 赵祥臻 重离子辐射化学
1982年中国科技大学辐射化学专业讲义