

[2023202016]

高感度固体飛跡検出器中に形成されるヒドロキシル基生成密度の決定

Generation Density of Hydroxyl Group in Sensitive Track Detectors

山内知也^{A)}, 金崎真聡^{A)}, 石原文太^{A)}, 保田賢^{A)}, 小日向大輔^{A)}, 貞光俊斗^{A)}, 宮脇信正^{B)},
Tomoya Yamauchi^{A)}, Masato Kanasaki^{A)}, Bunta Ishihara^{A)}, Ken Yasuda^{A)}, Daisuke Kohinata^{A)}, Shunto Sadamitsu^{A)},
Nobumasa Miyawaki^{B)}

^{A)} Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University

^{B)} QST Takasaki Institute for Advanced Quantum Science

Abstract

It has been known that the sensitivity of PADC, known as highly sensitive etched track detectors, is determined by the density of hydroxyl groups produced along the ion tracks. This study aims to determine the structure of ion tracks made by 65 MeV protons, in particular the density of hydroxyl groups. The stopping power of 65 MeV proton in PADC (1.28 eV/nm) is an order of magnitude lower than that of the detection threshold, suggesting that two hydroxyl groups are generated for the loss of one ether. It is clear that the aspect of damage is different from gamma radiation, where almost one hydroxyl group is produced for the loss of one ether.

Keyword: Etched track detector, PADC, FT-IR, hydroxyl group, detection threshold

1. はじめに

1.1 高感度固体飛跡検出器

本研究が対象とする高感度固体飛跡検出器はポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) である。これは物質名であり、CR-39 という商品名がよく知られている。PADC は眼鏡用レンズとして 1940 年には開発されていたが、1978 年になって数 MeV のプロトンが記録できるという意味での高感度飛跡検出器であることが見出された。その再発見から 45 年が経過しているが、現在も原子炉や大型加速器周辺で用いる中性子線量計や国際宇宙ステーションでの宇宙線線量計として活用されている。種々の抗酸化剤等の添加によって感度を上昇させると云った意味での改良は継続的に行われてきているものの、根本的な意味での PADC を凌駕する新しい飛跡検出器は見出されていない。我々は PADC 中のイオントラック構造とその形成機構を系統的に調べることによって、より高い検出感度を有する新しい検出器開発に必要な基礎的知見を獲得したいと考えている。

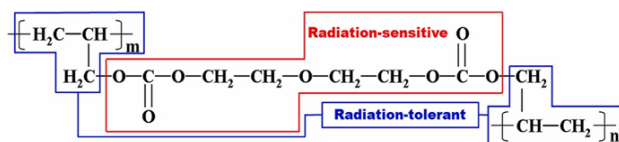


Figure 1. A repeat unit of PADC.

PADC 中に形成される潜在飛跡構造とその形成機構について明らかになっているところを簡潔にまとめた。Fig.1 は PADC の繰り返し構造である。PADC の繰り返し構造の中心にはエーテルがあり、左右のエチレン基を介して対称位置にカーボネートエステルがある。エーテルの放射線感受性が最も高く単一の電子のヒットによっても損傷を受ける。カーボネートエステルの損傷は隣接するエーテルが損傷を受けた後始まるので、少なくとも 2 個の電子がヒット

する必要がある。カーボネートエステルが損傷を受けると、二酸化炭素が不可逆的に放出される。同時に、間に挟まれたエチレンクラスの低分子も系外に失われる。一方、両端の三叉路にあるメチン基は、Xe イオンのトラック中心でも損傷を受け難い。重合に際して生まれるポリエチレン状の 3 次元ネットワークは保持されたまま放射線感受性の高い部分が失われる。新たな端点にはヒドロキシル基が生まれる。再結合がなければ、1 つのエーテルの損傷によってヒドロキシル基が 2 つ生成する。実験によれば、エーテルの損傷密度とヒドロキシル基生成密度の比は 1:1 から 1:2 の範囲にある。以上の描像は、1.2 から 12,000 eV/nm の阻止能域での実験 (プロトンと He から Xe までの重イオン) と低 LET。放射線 (ガンマ線、28 MeV 電子線、超軟 X 線) を用いた一連の実験結果に基づく。

1.2 ヒドロキシル基生成密度

これまでにヒドロキシル基密度が評価された最も低い阻止能を持つイオンは 5.7 MeV プロトン (9.2 eV/nm) であった。そして 12 μm 厚の PADC 薄膜中ヒドロキシル基生成密度は 3.1 OH/nm であり [3]、別に 2 μm 厚の薄膜について評価されたエーテル基損失密度の 1.7 scissions/nm と比較することで、エーテルの損傷密度とヒドロキシル基生成密度の比がほぼ 1:2 であるとしていた [3]。70 MeV プロトンの PADC 中イオントラックのエーテルやカーボネートエステル、CH (メチレン基とメチン基) を対象にした分析例はあるが、ヒドロキシル基の定量分析は行われていなかった [2]。課題の一つは同一の薄膜中でヒドロキシル基生成密度とエーテル損失密度を評価することである。もう一つは、検出閾値よりも一桁以上小さい阻止能域においてもプロトントラック中でのエーテルの損傷密度とヒドロキシル基生成密度の比がほぼ 1:2 であるのか、それともガンマ線のように 1:1 に近い値を持つのか確かめることである。

[2023202016]

2. 実験

2.1 試料

試料とした PADC はフクビ化学工業社製の BARYOTRAK であり、これは 99.7%以上に精製したモノマーから重合されているのが特徴である。公称 100 μm 厚の製品を化学エッチングによって 15 μm 程度にまで薄くしたものを薄膜試料とした。赤外線分光を透過法で行う場合に、カーボネートエステルに関係する吸収ピークは飽和してしまう厚さであるが、吸収が中程度であるヒドロキシル基の分析には必要な膜厚である。エーテルや CH (メチン基とメチレン基) の分析にも適している。同薄膜は、中心に分析用赤外線やイオンビームを通す直径 3 mm の穴を開けた 2 枚の PMMA 板 (15×15 mm²) に挟んだ状態で、赤外線分光やプロトン照射に供する。照射に際してはこれを RI 製造装置のターゲットホルダー (Al 製) に装填した。

2.2 照射実験

AVF サイクロトロン LA1 ポートにおいて 65 MeV プロトンを大気中室温において照射した。フルエンスは 4 種類であり、それぞれ、 2.2×10^{13} , 4.3×10^{13} , 6.5×10^{13} , 8.7×10^{13} ions/cm² であった。PADC 中の阻止能は 1.28 eV/nm である。照射後に、照射空間内の大気をいったん排気し、再び大気リークした後にターゲットホルダーをビームラインから脱着し、搬送台車で同ホルダーを搬送セルまで取り出した。ここで 3 月冷却した後に取り出した。

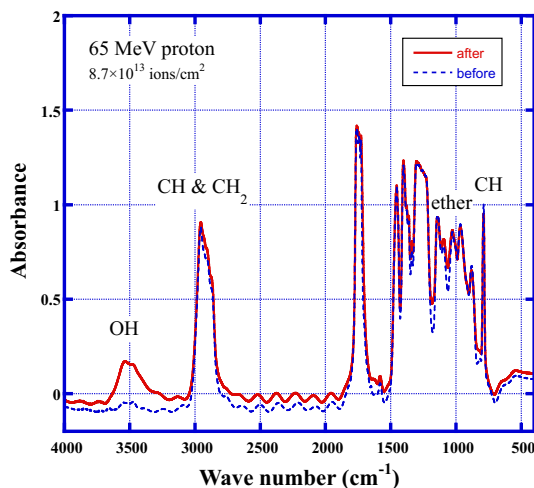


Figure 2. FT-IR spectra of PADC film before and after the exposure to 65 MeV protons.

2.3 赤外線分光分析

赤外線分光分析には FT/IR-6100S (JASCO, Japan) を利用した。これは分析室が真空中に排気できる機種である。したがって、空気中の水分や二酸化炭素の影響を事実上除外することができる。本研究はヒドロキシル基を対象とし 3600 cm⁻¹ 付近の伸縮振動に起因するピークを活用するので、定量分析には不可欠である。照射前後のスペクトルを比較して、65 MeV プロトンが PADC に及ぼす影響を相対吸光度や吸光

度の差スペクトルから評価することになる。

3. 結果

3.1 赤外線スペクトル

最も高いフルエンス (8.7×10^{13} ions/cm²) における照射前後のスペクトルを Fig. 2 に示す。横軸は波数であり、縦軸は吸光度である。照射によって既存の官能基に帰属するピーク強度はいずれも低下しているが、ヒドロキシル基に帰属される 3600 cm⁻¹ 付近の吸収は強くなっている。我々はヒドロキシル基のモル吸光係数係数を独自に求めており、その値を用いることでイオントラック単位長さあたりのヒドロキシル基の生成量 (生成密度) を求めることができた。また、エーテル基の損失密度を求めることもできた。

3.2 エーテル基とヒドロキシル基の関係

エーテルの損失密度とヒドロキシル基の生成密度との相関を Fig. 3 に示す。この図は従来の結果をまとめたものである[2]。ここに示した 5.7 MeV プロトンの場合のエーテル基損失密度とヒドロキシル基生成密度の比はほぼ 1:2 である。エーテルが一つ失われると 2 つのヒドロキシル基が生成していることになる。CH 基の損失挙動から低い阻止能域でのイオントラックの損傷は径方向に見て一つの繰り返し構造内に収まっているとされている[3]。65 MeV プロトンについても同様の比率が保たれていることが今回新たに明らかになった。これはガンマ線照射が作る損傷との大きな違いである。

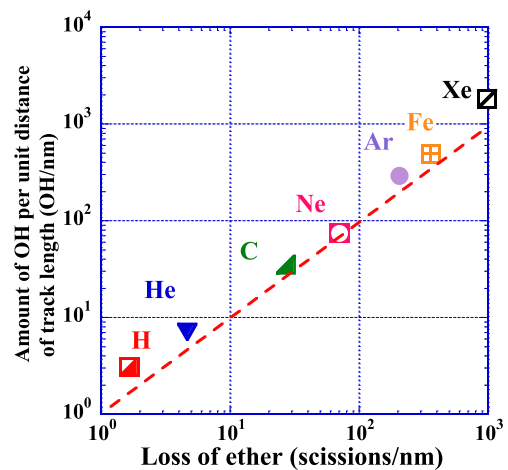


Figure 3. Relation between the damage density of ether and the formation density of hydroxyl in PADC.

参考文献

- [1] T. Yamauchi et al., "Methodological and conceptual progresses in studies on the latent tracks in PADC", *Polymers* 13(16), 2665, 2021
- [2] T. Kusumoto et al., "Yields on the formation of OH groups and the loss of CH groups along nuclear tracks in PADC films", *Radiat. Meas.* 83, 59-62, 2015
- [3] T. Kusumoto et al., "Radiation chemical yields for the losses of typical functional groups in PADC films for high energy protons registered as unethchable tracks", *Radiat. Meas.* 87, 35-42, 2016