# 高感度飛跡検出器中に形成されるヒドロキシル基の生成密度 に及ぼす大気の影響

## Effects of air on hydroxyl formation density in the high-sensitive track detectors

山内知也 A),金崎真聡 A),山田怜央 A),木本敦 A),勢一隼人 A),小日向大輔 A),貞光俊斗 A),宮脇信正 B)

Tomoya Yamauchi <sup>A)</sup>, Masato Kanasaki <sup>A)</sup>, Reo Yamada <sup>A)</sup>, Atsushi Kimoto <sup>A)</sup>, Seiichi Hayato <sup>A)</sup>, Daisuke Kohinata <sup>A)</sup>, Shunto Sadamitsu <sup>A)</sup>, Nobumasa Miyawaki <sup>B)</sup>

<sup>A)</sup> Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University

<sup>B)</sup> Takasaki Institute for Advanced Quantum Science, OST

#### Abstract

This study aims to find the effects of air-leak on hydroxyl group formation density along proton tracks in PADC films after irradiation with 30 MeV protons in vacuum. It has been clarified that the formation density of hydroxyl group was suppressed compared to that in air irradiations. In the case of in-air irradiations, the ratio of hydroxyl formation density to the damage density of ether was 1:2, as which were observed in previous works with a few MeV and 65 MeV protons. The ratio was hardly affected by in vacuum conditions. The detection threshold of PADC detectors will be expressed by a certain value of the hydroxyl formation density, as well as that of damage density of the ether.

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

# 1. はじめに

# 1.1 高感度飛跡検出器

対象とした高感度飛跡検出器は、CR-39 という商 品名で知られている、ポリアリルジグリコールカー ボネート (PADC) である。PADC は眼鏡用レンズ材 料として 1940 年代には既に開発されていたが、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 (これは中性子が計測できることを意味した)。種々 の抗酸化剤等の添加によって感度を上げると云った 意味での改良は行われたものの、根本的な意味で PADC を凌駕する新しい高分子系飛跡検出器は見出 されないままで半世紀近くが経過したことになる。 放射線検出器としての実用面では、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広く活用されている。 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。





PADC の繰り返し構造単位を Fig.1 に示す[1]。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 は放射線感受性が最も高い箇所であり、単一の電子 のヒットによって損傷を受ける。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に 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 [2,3]。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[4]。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 れるのが PADC 中に形成される放射線損傷の特徴で ある。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。ここに述べた描像は、 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 一連の実験結果から得られたものである。

#### 1.2 ヒドロキシル基生成密度 (OH/nm)

QST・HIMAC の中エネルギービーム照射室におけ る実験によると、5.7 MeV プロトン(9.2 eV/nm)が 12 µm 厚 PADC 薄膜中に作るヒドロキシル基の生成 密度は 3.1 OH/nm である[4]。別に 2 µm 厚の薄膜に ついて評価されたエーテル損失密度 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[3]。2023 年度 に QST-TIARA で行った 65 MeV プロトン実験にお いてこの比率が 1:2 程度であることが同一の薄膜試 料に対する分析で明らかになった。エッチピットを 作る潜在飛跡でもエッチピットを作らない潜在飛跡 でもこの比率が1:2 であることが示されたのである。

この結果を受けて我々は真空中照射によってこの 比率に変化があるのか否かについて興味を持つよう になった。PADCを真空中に保持すると感度が低下 することが古くから知られていたが、ガンマ線照射 のようにこの比率が 1:1 に近い値を持つようになっ ているのかを確かめたいと考えたのである。阻止能 が同程度であっても電子線がもたらす放射線損傷と 陽子がもたらす放射線損傷に相違点が現れ、後者に おける複数の電子による作用のイオントラック形成 における役割が明らかになることを期待した。

## 2. 実験

## 2.1 試料

フクビ化学工業社製の BARYOTRAK を PADC 試料とした。同製品は 99.7%以上に精製したモノマー を原料に重合し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 で減肉し薄膜試料とした。この厚さでは赤外線分光 を透過法で行う場合、カーボネートエステルに関係 する吸収ピークは飽和するが、吸収が中程度である ヒドロキシル基の定量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 mm<sup>2</sup>)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 製造装置ターゲットホルダー(AI 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 30 MeV プロトンを、1) 大気中照射した。フルエンスは 3 種 類 (3.1×10<sup>13</sup>,6.3×10<sup>13</sup>,9.5×10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup>) であった。 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。2) 真空中照射としては、照射前 に 5 分間真空中保持した後に 9.5×10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup>のフ ルエンスまで照射した。照射後は真空封じの状態で 一昼夜保持し、その後大気中に取り出した。



Figure 2. FT-IR spectra of PADC film before and after the exposure to 30 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) を利用したが、特に分析室を真空に排気できる仕様 にしている。空気中の水分や二酸化炭素の影響を事 実上排除することができる。本研究はヒドロキシル 基を対象とし 3600 cm<sup>-1</sup> 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な機能 である。照射前後のスペクトルを比較して、30 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した。

# 3. 結果

#### 3.1 赤外線スペクトル

最も高いフルエンス (9.5×10<sup>13</sup> ions/cm<sup>2</sup>) 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<sup>-1</sup> 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 εを独自に求めており[1,4]、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

先に照射した 65 MeV プロトンの PADC 中阻止能 が 1.3 eV/nm であるのに対して 30 MeV プロトンの それは 2.4 eV/nm である。65 MeV プロトンに比べて エーテルの損失密度とヒドロキシル基の生成密度は ともに阻止能にほぼ比例するようにして大きくなっ た。結果として、エーテルの損傷密度とヒドロキシ ル基の生成密度の比率はともにほぼ 1:2 である。こ の関係は6 MeV/u以下のHとHeにも共通するもの であり、トラックコア半径が繰り返し構造内に収ま るサイズであるため、エーテル一個の損失に対して 2個の端点(ヒドロキシル基)が生成すると理解で きる。真空中照射では、大気中照射と比べて、エー テルの損失はやや大きくなる一方でヒドロキシル基 の生成は抑制的であったが、両者の比率はほぼ 1:2 の関係を保った。これはガンマ線照射が作る損傷 (1:1) との大きな違いである。複数個の電子が同一 の繰り返し構造に打撃を与え得るイオントラックの 特質が影響していると理解できるだろう。

#### 参考文献

- T. Yamauchi et al., "Methodological and conceptual progresses in studies on the latent tracks in PADC", Polymers 13(16), 2665, 2021
- [2] Y. Mori et al., "Radiation chemical yields for the loss of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to proton and heavy ion beams", Radiat. Meas. 46, 1147-1153, 2011
- [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
- [4] 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
- [5] Y. Mori et al., "Vacuum effects on the radiation chemical yields in PADC films exposed to gamma rays and heavy ions", Radiat. Meas. 50, 97-102, 2013