

核径迹孔有关的介观现象

梁渝生 胡 钧

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

20世纪前期形成了以量子力学为代表的研究微观世界的科学体系。人们认识到,原子($\sim \text{\AA}$)或更小尺度范围的物质运动规律与我们日常观察到的宏观范围的物质运动规律有根本的差别。又经过半个多世纪的科技实践,特别是近年来一系列显微术如电子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜和软X光显微镜的快速发展,人们开始认识到在微观世界跟宏观世界之间有一个过渡区,尺度范围大约从纳米至微米量级,人们称之为介观范围。其特点是:由于数量很多的原子之间的关联、作用,于是,产生了许多有趣的现象;具有着不同于微观和宏观的独特性质;涉及材料、生物、信息科学和广泛的技术应用领域。其中许多问题的规律性目前还不清楚。核粒子和各种离子带有动能,当它们穿过介质时,会将能量传递给介质中沿途的原子和分子,使之激发、电离乃至移位,并发射大量次级电子,这样造成的介质的损伤就是所谓“核径迹”。随离子的质量、电荷、动能等的不同,径迹的粗细、长度、形状差异很大。径迹粗细一般为几个纳米,正是典型的介观尺度的现象。几十年来,受到技术水平的限制,人们依据积累的经验 and 知识尚未洞悉核径迹形成细节的许多问题,对其应用研究的开拓也还方兴未艾。本文试图描述与核径迹相关的研究和应用的几个发展,它们是介观科学的一个方面。

动能在 MeV 级的离子快速穿行在固体材料(核靶及衬底、探测器传感介质、被辐照的各种样品)中时,会发生两类碰撞而改变其速度,即与介质中电子的碰撞和与介质中原子的碰撞。它们发生的相对几率随离子速度 v 与阻止介质中电子的费米速度 v_F ($\sim 25\text{keV}$) 的不同关系而变化: $v \geq 3v_F$ 称为高速区,主要发生与介质原子轨道电子的库仑碰撞而损失能量,产生大量次级

(δ)电子; $v \leq v_F$ 称为低速区,主要是与阻挡介质整个原子或离子碰撞,在介质中造成原子移位和空位等损伤,入射离子也被散射而改变方向并减速; $v_F \leq v \leq 3v_F$ 称为中速区,以上两类效应交错消长,情况较为复杂。入射离子在介质中行进单位长度的能量损失称为(该种介质对该能量的入射离子的)阻止本领(dE/dx)。在有些研究中也采用过线性能量授予(LET)、吸收剂量等参数来量度包括各种离子的致电离辐射在介质中的能量损失过程。本世纪初 N.玻尔采用经典力学的两体碰撞模型首先提出了离子在介质中能量损失的理论;30年代发展起的 Bethe-Bloch理论,适用于高速区电子的阻止本领;50-60年代,采用介电描述,Lindhard 等人提出了处理低速区离子能量损失的 LSS 理论;70-80年代,在 Brandt-Kitagawa 有效电荷理论基础上,Ziegler 和 Biersack 等人采用半经验模型计算阻止本领,并采用计算机技术作射程模拟,对能量损失领域的研究起了推进作用。他们发展起来的 TRIM 程序可预言阻止本领和射程,是离子束注入技术应用的重要工具,对于新材料的研制很有用。

以往,建立上述各种理论模型所依赖的实验事实是相当粗疏的,尤其在中速区接近阻止本领的峰区缺乏系统的实验数据。近年来,随着实验方法的进步,新的数据逐渐显示出原有理论的不足。例如,日本筑波材料研究所近来用慢正电子束研究了 2MV 的 O^+ 和 Au^+ 离子分别在高分子薄膜中的射程,发现了重的 Au^+ 离子的射程与 TRIM 程序的预言有相当的歧离。各种离子在介质材料中耗尽能量,也留下了损伤——径迹,径迹的粗细约为纳米量级。由于现阶段探测方法的分辨率水平的限制,还难于测量径迹的细节和其形成动力学,在这小小的介观范围里还有着大量的未知数有待研究。离

子束和同位素在材料、生物相关领域应用的发展,正促进着上述关于核粒子和各种原子乃至分子、团簇离子在介质中能量损失的理论和实验的研究。

宇宙射线中的高能粒子与物质相互作用,沿其路径瞬间将产生高密度的电离原子和电子的等离子体,通常它们发生再复合而消失。但在航天器和卫星的大量半导体集成电子器件中,在P-N结局部电场的作用下,可能在电子和空穴完全复合之前把它们分开,于是产生一个电离脉冲。如果被收集的电荷大于电路状态翻转所需要的临界电荷,电路将发生翻转,从而改变在记忆单元中所存储的逻辑信息,称之为软错误。目前先进的电路只需沉积1.1MeV的能量就可使电路翻转。因为一个粒子就能引起一个软错误,这个现象被称为单个事件扰乱(Single Event Upset)。由于它对航天器的安全已形成极大危险,许多国家均在重离子加速器上开展了数百种微电子器件的单粒子效应的模拟实验。美国伯克利实验室采用调整入射角等办法,使360MeV的Kr离子的LET值达120MeV / (mg / cm²),测量了一系列新型大规模集成电路的LET谱和翻转阈值。不少高技术公司开始应客户的要求提供关键芯片的单粒子效应的数据,并且着手设计在DRAM等芯片内针对软错误的“免疫”方法,例如埋入退量子阱结构。德国GSI和日本都采用了高空间分辨率的扫描微束离子探针来对大规模集成电路中的SEU软错误单元扫描定位并且检测所采用的SEU“免疫”机制的性能。国外新建的离子探针已达亚微米分辨。研究核粒子径迹上发生的过程,不仅对材料科学是重要的,对信息、自动化、航天等21世纪的新产业也成了迫切的课题。

近年来国内不少单位开展了将离子束注入种子胚部,诱发生物体变异以改良品种的研究,使水稻、微生物等获得了积极的生物学效应。国际上用航天器载玉米辐照效应的探索一直在进行。由于多数实验采用200keV以下低能重离子,对这类离子本身及其级联离子在细胞中非弹性散射产生电子、分子振动的能量沉积和

深度分布都有较仔细的分析,发现作用范围在1 μ m左右,不能直接及于种胚细胞核。于是,对出现的生物效应机理还有很多问题有待研究。近来,采用数十甚至上百MeV重离子(稳定核及放射性核束)辐照种子以直接注入胚体深处的实验正在进行,对离子束注入引起生物效应的机理的探讨正在开始阶段。

十多年前国际上已将辐射引起的染色体畸变作为测定放射生物剂量的一项主要指标,而今更直接用不同的高能重离子束照射DNA大分子群使之破裂成各种自由基,研究沿径迹的各类碱基的分布,并与 γ 光子引起的DNA损伤结果作对照。对癌症的放射治疗传统采用⁶⁰Co- γ 射线(包括用CT控制的 γ 刀)和直线加速器的电子束。电子束只能对付浅表肿瘤, γ -或硬x-光子束在体组织中的剂量又是指数衰减。只有离子束在体组织中的能量沉积反比于离子速度的平方,从而在离子射程的接近终点处形成尖锐的Bragg吸收峰,有可能在计算机断层扫描CT控制聚焦下采用足够大的剂量以杀死癌细胞,却保持对周围的正常组织的剂量在允许范围之内。近年来,在美国波士顿和伯克利以及日本千叶县等地都建起了“走向21世纪”的重离子束治癌中心。

虽然,阻止本领、LET等几个概念对核探测、用离子束作材料分析和改性等科技发展起了很大作用,但它们都是宏观参量,还不能用来明确量度辐射(离子束)作用事件在靶介质中发生的能量转移、迁移、吸收等微观、介观过程的空间和时间分布。仅用上述几个宏观参量不足以描述电离辐射(包括离子束)在介质中产生的瞬时或永久变化,必须进一步对离子束在介质中产生的复杂的径迹结构作分析研究,才能深入了解辐射(离子束)的物理、化学和生物学效应。目前对重离子在(生物等效)介质中的径迹结构已开展起各种模型分析,尤其对离子束在介质中吸收点附近纳米区域能量沉积及所致的DNA大分子损伤机理的研究正在各国展开。在放射生物学的推动下产生了一个新的交叉学科——微剂量学,它主要研究辐射在吸收介质中的能量沉积的微观分布,以及这些分布在微观(介观)体中(1nm—

1 μm)引起的物理、化学和生物学效应及它们之间的关系。国外在这方面正涌现出许多新型的仪器和技术,大大提高了辐射防护和放射治疗的水平,也促进了径迹机理研究的迅速发展。

初级电离和激发发生在离子轨迹上,但产生的次级电子(δ 电子)能量足够高,还能进一步引起次级激发和电离。在入射离子轨迹外的较大的径向范围有一空间分布,这两类原始能量沉积造成的辐射损伤是以离子轨迹为中心的一条“径迹”,它的直径大约在2—8nm左右。过去用光学显微镜不能直接观测到介质的这种辐射损伤区,故称之为“潜径迹”。用化学腐蚀会沿损伤区形成蚀孔,延长腐蚀时间可扩大蚀孔直径达0.1—1 μm 量级,即如在核径迹探测器,又如在核孔膜上的径迹孔,通常在光学显微镜下观察或照像看到的径迹,其实是经过腐蚀处理后的核径迹孔这种情形,它与未损伤介质可以形成明显的光学衬度。

固体核径迹探测对空间科学、地学、环境的研究发挥了特殊作用。例如,氡及其子体对人体的辐射占人类接受的总放射性剂量的55%以上,而固体核径迹法是测量环境氡的主要手段之一。1991年在喜马拉雅山南麓8次测氡异常后,都发生了地震,这种方法成了地震预报和探测地壳变动的有用工具。在内蒙和山东用核径迹测氡圈定地下油气资源分布,与已知分布或其他方法圈定的分布一致,地矿工作者将这种方法发展得更实用于野外现场。

近年来国内外用加速器的重离子束辐照塑料薄膜,经径迹孔腐蚀,开发出各种系列的核微孔滤膜商品,可用于正、负离子渗析、水质净化、空气过滤。在临床治疗中现已广泛用于静脉输液、输血中防止有害微粒进入人体的过滤膜,并用于血液透析和血浆消毒。核孔膜具有生物膜特性,在有些条件下可代替生物膜。例如,对轻度烧伤的治疗效果优于传统敷料,其治疗的医学机理还在探寻中。

光学系统的空间分辨率难以突破衍射极限,所以过去径迹探测器的分辨率最好也在1 μm 内外。当今国际前列的高能物理学家们,

正在筹划的未来超高能重离子碰撞中,末态产物空间分布极度前倾,因相对论核反应弹丸碎片前向发射的锥角 $\theta \leq 0.2 / E$,若入射动能 $E \sim 200\text{GeV} / N$, $\theta \leq 1\text{mrad}$;而对 $E \sim 20\text{TeV} / N$,将有 $\theta \leq 10\mu\text{rad}$,现有各种径迹探测器都无法胜任。对于这种相对论碎片的角分布测量,必须采用超高空间分辨率的探测法。过去曾有人尝试采用电子显微镜来观测原始潜径迹,但由于电子束辐照会引起径迹消褪。中国科学家唐孝威、翟鹏济等人在国际上首创采用扫描隧道显微镜(STM)或原子力显微镜(AFM)直接观测核离子辐射损伤区,清楚地分辨出1—3.5nm的损伤弹坑,其空间分辨率是空前的,且由于隧道电流极微弱,在扫描和测量过程中潜径迹不发生消褪,实现了100%探测效率。对于潜径迹形成机理的研究,既有助于认识离子与介质的相互作用(一种输运过程),也能发展这种超高分辨率的探测法,可能需要加上少许合适的径迹腐蚀条件,以实现对人射离子的质量、电荷、动量和能量、乃至寿命的测定。这种新型的探测技术带给人类对微观、介观世界以空前的洞察力和能动性,它将对下个世纪的科学和经济产生革命性的影响。国内外正在研制计算机控制的核径迹图像识别技术。

上面对带电粒子在各种介质中损失能量、形成纳米尺寸直径的潜径迹现象作了概括介绍,对这种核径迹机理和应用的研究有许多工作在进行。下面简介另一个对介观科学有兴趣的发展,即利用现有的核孔膜,在其径迹孔内用电化学的办法填充,“长”进去纳米材料的试验。1996年9月在北京召开的第四次国际纳米科技会议报导了这方面的部分新结果。

人们把略经腐蚀,径迹孔径控制在30—50nm,孔的密度在 $10^9 / \text{cm}^2$ 上下,厚度约8—10 μm 的核孔膜作为一种电化学的“模板”。在其一面上,真空蒸镀一薄层Au或Cu膜作为阴极,在其径迹孔内用电镀引进金属正离子,于是沉积成直径在30nm左右,长度在6—8 μm 的“纳米线”。在整个核孔膜“模板”上,用这种办法将这些长型微颗粒平行地“组装”成了一个阵列。

用这种方法组装的纳米材料,在光学、电学、磁学、电化学和生物化学等领域都具有潜在的应用价值。

众所周知,金的胶体悬浮液有美丽的颜色,它可能是红的、紫的或者是蓝的,这取决于其中金颗粒的大小线度。用透明的多孔膜作电镀模板,沉积的金粒的直径从150nm逐步减小到20nm,在每种直径下沉积金粒的长度从与直径相等(对应于球形颗粒)逐步增大到直径的10倍(对应于针形颗粒),同样观察到透射光的颜色的系统改变,有人尝试用电磁散射模型来解释吸收峰的变化。据说这种纳米金线阵列可用于光谱、催化和传感器。

不仅金属,还可以将半导体,乃至导电塑料,用电化学的方法沉积到这种核径迹腐蚀成的多孔膜模板上,作成纳米线的阵列。有趣的是某些导电塑料(如 polypyrrole, polyaniline 等)的单体在模板上的纳米孔内聚合过程中易与孔壁作用,结果在孔内形成一种纳米管,在模板上就是一个个平行的纳米管组成的阵列,改变聚合沉积的时间可控制形成的纳米管的壁厚。经测量,不同直径的纳米阵列的导电性,颗粒半径小的导电性可比大半径的好一个数量级,颗粒半径大了,其导电性降到接近整块物质的水平。据分析,在聚合沉积过程中,颗粒的外表面趋于有序排列地聚合,增进了其导电性,在 -20°C 实施电镀聚合沉积得到的纳米管或纳米线导电性的增强比在 0°C 沉积的更明显,用红外偏振吸收光谱测定纳米线阵列的二向色吸收比,证实小半径的纳米线或纳米管颗粒的分子排列的有序度高,可能由于其外表面积相对(于颗粒体积)大。

若先在上述模板的纳米孔内沉积Ni纳米线,紧接着沉积II—VI族半导体,可形成金属-半导体整流结型二极管结构。国外测定了这种纳米线阵列的单向导电特性。他们又在模板纳米孔内先沉积CdSe,再紧接着沉积CdTe,制成半导体-半导体整流结,并进一步试验在小于10nm的径迹孔内,这种整流结阵列的量子阱和量子线特性。

还有人在上述模板上腐蚀到数十nm直径

的径迹孔内交替电沉积两种金属。一种是铁磁性的如Ni,另一种是非磁性的如Cu,每层厚不超过10nm,形成与径迹孔轴向垂直的多层重叠结构,总厚度可达6—8 μm 。这种阵列上的大量纳米线,并联起来,在数千高斯磁场下测定了它们的电导率(垂直于薄层方向的)。在室温下已展示出达15%的巨磁阻特性,在低温下其巨磁阻性质更强。近年来国际上急于研制新一代计算机大规模并行运算存取信息所用的磁头传感器,为此所需,对巨磁阻展开了热烈的研究。利用这种核径迹孔研制纳米线的巨磁阻的试验,在近两年来的发展也很迅速。

下面再介绍核离子径迹孔膜在生物化学中应用的一个例子。先在模板上腐蚀到约80nm直径的径迹孔内用上述方法将Polypyrrole导电塑料沉积成平行纳米管的阵列。把这些纳米管的一端用同种材料封口,然后从另一端用分子生物学常用的办法将活的酶分子装入这些纳米管。这一端的封口是将模板上各纳米管一齐用树脂封住并连到一个玻璃小把手上,然后将原来的模板塑料(厚度 $\leq 10\mu\text{m}$)溶解掉,就剩下在许多polypyrrole壁内盛装了酶分子的纳米管的平行阵列,它们上端都连在玻璃把手下的树脂板上。这些纳米管壁极薄($\leq 25\text{nm}$),而做成它的塑料Polypyrrole本身有形成纳米孔的特性,把盛了酶的这些纳米管的阵列浸入生物分子溶液就构成一种“酶反应器(Enzymatic Bioreactor)”,其中各纳米管的多孔薄壁可让溶液中的小分子扩散进管内与酶起作用,但却不会让管内盛的酶蛋白大分子漏出,调节纳米管阵列浸入溶液的时间就可控制生化反应速率。人体内的新陈代谢包含7000多种在酶催化下进行的生化反应,对它们的机制多数还没弄清。这里介绍的“酶反应器”提供了一种新的实验方法,用这种方法已测定了五种酶的活性。我们知道,生化反应中牵涉到各种自由基团的复杂的作用,酶的催化对手征性不同的官能团有特异选择性,它又有极高的效率和控制条件的灵活性,远比人工合成的催化剂优越,在人们研究催化和酶这些复杂的介观现象时,采用核孔膜制成的纳米管可提供一种独到的工具。