Ionizáló sugárzások okozta kémiai hatások anyagtudományi alkalmazhatósága

Szentirmai Veronika, Lontay Dávid

# Bevezetés

Az ionizáló sugárzás kifejezés alatt szélesebb értelemben olyan részecskéket, vagy fotonokat értünk, melyeknek elegendő az energiája, hogy a közeg atomjait és molekuláit ionizálja. Az a minimális energia, ami ahhoz kell, hogy az atomról vagy molekuláról egy elektront leszakítsunk és olyan távolságba vigyünk, ahol már nincs elektrosztatikus kölcsönhatás az ion és elektron között, ionizációs energiának nevezzük. Ionizáló bármelyik típusú sugárzás lehet, ha energiája elegendő ahhoz, hogy a vele kölcsönhatásba lépő atomok és molekulák ionizációjához vezessen. Az ionizációs energiánál kisebb részecskeenergiájú sugárzás még nagyobb fluxus mellett sem képes az ionizációra1.

Az ionizáló sugárzást részecskedetektorokkal lehet mérni, melynek alapja, hogy a gyorsan mozgó töltött részecskék ionizálják a közeget, amin áthaladnak. A sugárzás energiát hagy az anyagban, és ezt az energiát (vagy ennek egy részét) általában elektromos impulzussá alakítják a detektorok. Ezek közül a legismertebb a Geiger–Müller-cső, de léteznek más eszközök is, mint az ionizációs kamra, a proporcionális számláló vagy a szcintillációs detektor. A sugárzás mértékét radban mérik, amely a befogadó által elnyelt sugárzás mértéke, és 1 rad 0,01 Joule befogadott energiának felel meg, a befogadó minden egyes kilogrammja után. Létezik egy SI mértékegység is, a gray, ami 100 radnak felel meg2.

A különböző anyagban, mintában elnyelt energia eredménye a kémiai kötések felszakadása, átrendeződése. Az így keletkezett termékek komplex kémiai átalakulások során mennek keresztül, és számos terméket képesek kialakítani. Vizes közegben például szolvatált elektron (e-aq), proton (H3o+), és hidroxil gyök (OH•) is keletkezhet, illetve termékeik (H2O2, H2, H•), melyek nagyban befolyásolják például az oldószer redox tulajdonságait. Az ionizáló sugárzások kémiai hatását kifejező érték a G érték, ami megadja 100 eV adszorbeált energia hatására kialakult vagy átalakult molekulák számát. Újabban SI mértékegységen a G érték a sugárzás hatására kialakult vagy átalakult molekulák mólszámát jelenti az edszorbeált energia 1 J-jára vetítve, tehát 1 mol/J egyenlő 9,76 \* 106 mol/J-lal. A G érték erősen függ a sugárzás és a közeg tulajdonságaitól3.

Az ionizációs sugárzások többféle szempontból csoportosíthatóak: sugárzás forrása, részecske típus, hatásuk. Forrásuk szerint az energia származhat az atommagból (α, β, γ, p, n) vagy az elektronhéjból (röntgen). A részecske típusa szerint az energia hordozó lehet elektromágneses sugárzás (távoli ultraibolya-, röntgen- és a gamma-sugarak) vagy részecskesugárzás (proton-, elektron-, α-sugárzás és egyéb töltött részecske deuteron, triton, pozitron, gyorsított nehézion, stb.). Hatása szerint pedig lehet direkt (töltött részecskék) vagy indirekt ionizáló (töltés nélküli részecskék) attól függően, hogy a sugárzás közvetlenül hat a molekulára vagy a közegben keltett szabadgyökökön keresztül. Dolgozatunkban a későbbiekben a részecskék típusa szerinti csoportosítás alapján mutatjuk be az ionizáló sugárzások okozta kémiai hatások anyagtudományi alkalmazhatóságát4.

# Elektromágneses ionizáló sugárzások

1. UV sugárzás

A ultraviola sugárzás a 200–400 nanométeres tartományba eső elektromágneses sugárzás. Hullámhossz szerint 3 fajtáját különböztetjük meg: a kis és közepes energiájú UV-A és UV-B, mely sugárzások károsító hatásával számolni kell mind egészségügyi, mind a kültéren használatos eszközök karbantartása, élettartamának növelése szempontjából, illetve az UV-C vagy nagyenergiájú UV sugárzás, mely az egészségügy és ipar számos területén használatos, mint a keményítő fény (curing light) alkotója.

A nagyenergiájú UV sugárzást a fényre keményedő műgyanyagok, kompozitok fotokémiai reakcióinak iniciálására, végző soron pedig azok polimerizációjára, térhálósítására alkalmazzák. Az UV alapú keményítő technológiának kedvező tulajdonsága, hogy oldószer nélkülivé tehető a polimerizációs folyamat, a VOC emisszió gyakorlatilag megszüntethető; alacsony hőmérsékleten végezhető; gyors; energiahatékony és könnyen kontrollálható. Az iparban a nagyenergiájú UV sugárzást elsősorban higanygőzlámpákkal állítják elő. A rendszerint dupla falú (a belső kvarcüvegből és a külső boroszilikát üvegből készült) gömbszerű bura ionos formában tartalmazza a higanyt, amiből a két elektróda között előállított ívfény elpárologtat, azaz higanygőzt állít elő.

UV keményítés jellemző a következő termékcsaládoknál: bevonatok fán, fémeken, műanyagokon és papíron; festékek nyomtatásban, litográfiában, gravírozásban és szitanyomásnál; ragasztóanyagok fóliáknál, papíroknál; 3D nyomtatásban; elektronikai és telekommunikácis eszközök fejlesztésében; illetve a fogászatban kompozitok polimerizációjában.

A fogászati kompozitok alapja a kámforkinon fotoiniciátor, a metakrilát oligomerek és az inorganikus töltöanyagként használt szilikon-dioxid. A műgyanta cement kerámia és porcelán elemek ragasztásához használatos. A telekommunikáció cutting-edge területén, mint például az optikai szálak, optikai lencsék, kijelzők, diódák, hullámvezetők fejlesztésében is szerepet kapnak az UV fényre keményedő kompozitok. Ezeknél az eszközöknél kiemelten fontosak a termális, dielektromos és optikai tulajdonságok, ami komoly kihívások elé állítja az anyagtudomány szakembereit5.

1. Röntgensugárzás

A röntgensugárzás nagyenergiájú elektromágneses sugárzás, melynek frekvenciája 30 PHz és 30 Ehz, hullámhossza a néhányszor 10 nanométer és pikométer közé esik. Legfontosabb felhasználási területei az orvostudomány és a kristálytan, de számos anyagtudományi vonatkozás is ismeretes.

Az orvoslásban elsődlegesen a diagnosztikában illetve rákos megbetegedések terápiás kezelésében alkalmazzák. Előbbi esetben a röntgen-sugárzás energiája 20 -200 keV közötti. A diagnosztikai alkalmazások a röntgen sugárzás szöveti elnyelődésén alapulnak, mely függ a sugárzás energiájától és a szövetek, anyagok minőségétől. Ebben az esetben a röntgen-sugárzás energiája 20 – 200 keV közé esik. A terápiás röntgensugár energiája ennél jóval nagyobb, MeV-os nagyságrendű, melyet részecskegyorsítókkal állítanak elő. Ez a nagyenergiájú sugárzás képes ionizálni a molekulákat, atomokat. Ezt kihasználva a daganatos terápiában a tudomsejtek metabolizmusában, sejtproliferizációjában kulcsfontosságú enzimeket roncsonni, inaktiválni, befolyásolni lehet UV sugárzással.

A röntgensugárzás anyagtudományi alkalmazhatóság terén a szilárd felületeken önszerveződő monorétegek (Self-assembled monolayers – SAM) módosítása kiemelendő. Számos munka született szilárd hordozókon adszorbeált rétegek mintázatának röntgensugárzással való kialakításáról, vagy a felületnedvesedési tulajdonságok változtatásáról, továbbá a röntgen sugarak szelektív kötésbontó képességéről. A szakirodalomból ismert, hogy röntgensugárzás hatására felületi monorétegekben C-S6, C-C, C-F kötésbomlás történik, illetve C-H kötésbomlás hatására kettős-, illetve keresztkötések alakulhatnak ki7,8.

1. Gamma-sugárzás

A gamma-sugárzás nagyfrekvenciájú elektromágneses sugárzás, melynek frekvenciája 1019 Hz feletti, hullámhossza 20-30 pm alatti. A gamma-foton energiája 30-50 keV felett van, ezért ionizáló hatású, spektruma vonalas. Gamma-sugárzás gerjesztett atommagok alacsonyabb energiájú állapotba történő átmenetelekor, azaz gamma-bomláskor keletkezik, illetve gamma-sugárzás kíséri sok esetben az alfa- és béta-bomlást, magreakciókat és a pozitron annihilációt is.

Gamma sugárzást előszeretettel alkalmaznak ojtott kopolimerek szintéziséhez. Leggyakrabban az alacsony denzitású polietilén (LDPE) alkotja az ojtott kopolimerek gerincét nagyfokú kémiai ellenállóságának és erős szerkezetének köszönhetően, de szálként, filmként, membránként, habként és porként is alkalmazzák, mely LDPE alapra gammasugárzás segítségével ojtanak különböző monomereket9. Sonsuk és társai környezetbarátabb hidrogélek fejlesztése során a szintetikus helyett természetes polimereket alkalmaztak a kopolimerek alapjául, manióka keményítőre gamma-sugárzásos technikával akrilamidot és maleinsavat ojtottak10. Singh és Ray vérrel kompatibilis kopolimer fejlesztése során 2-hidroxiethilmetacrilátot ojtottak kitozánra 60Co forrású gamma sugárzás segítségével11.

A gamma sugárzás az élelmiszeriparban is használatos, például keményítő módosításakor, mely altalában stabilizátorként, emulgeálószerként, sűrítő anyagként kerül az élelmiszerekbe. Módosított keményítő gamma-sugárzásos hidrolízissel is előállítható, ami a természetes keményítőhöz viszonyítva sokkal kedvezőbb fizikai és reológiai tulajdonságokkal rendelkezik: megnövekszik az oldhatóság, csökken a duzzadás és a relatív viszkozitás12.

# Részecskesugárzások

1. Elektronsugárzás

Az elektron negatív töltésű elemi részecske, mely elektronforrásból (pl. katódból) irányítottan kilépve elektronsugarat, nagyáramú elektronnyalábot képes alkotni, melynek számos anyagtudományi alkalmazása ismeretes.

Az irányított elektronnyaláb például alkalmazható hegesztésre. Ennél az eljárásnál az áramforrás egyik sarkát a hegesztendő tárgyhoz, a másikat egy fémpálcához kötik. A fémpálca és a munkadarab összeérintésével lehet az ívet húzni. Ekkor az elektronok kinetikus energiája átalakul hőenergiává és mind a munkadarab szélét, mind a hegesztőpálcát megolvasztja, amik összefolynak és feltöltik a varratot. Ezzel a módszerrel olyan vezető anyagok is összekapcsolhatóak, melyeket hagyományos módon nem lehetne összehegeszteni, továbbá fém-kerámia, fém-üveg hegesztése is megoldható13. A finommechanikában és elektronikai gyártásban kb. 10 – 50 kV elektrongyorsító feszültséget és 10-4 – 10-3 torr vákuumot alkalmaznak13. Lehet továbbá módosítani üveges anyagok mechanikai jellemzőit, például viszkozitását, anélkül, hogy a folyamat aktiválási energiájának eléréséhez az anyagot magas hőmérsékletre kellene hevíteni14.

Rövid kitekintésként tárgyalható, nem szigorúan anyagtudományi alkalmazása, az irányított elektronnyaláboknak az 1932-as években felfedezett elektronmikroszkóp. Segítségével átlépték a fénymikroszkópok határfelbontásaként felfogható 200 nm-es értéket (a legújabb elektronmikroszkópokkal 50 pm-es felbontás is elérhető)15. Két legnagyobb gyakorlati jelentőséggel bíró variánsa a transzmissziós és a pásztázó elektronmikroszkóp (röviden TEM, ill. SEM). Előbbi 100 nm-t meg nem haladó vastagságú mintán áthaladó (és ezáltal módosuló) fókuszált elektronnyaláb detektálásán alapul (legtöbbször fluoreszcenciával), így két dimenziós kép kapható vele. Utóbbi egy felület három dimenziós feltérképezésére alkalmas, a detektorba a mintáról visszaverődő elektronsugarak jutnak.

Arthur Charlesby 1952-ben kutatócsoportjával azt a felfedezést tette, hogy a polietilén béta-sugárzás hatására térhálósodik, s ez oldhatatlanná teszi16. A PE láncon ugyanis a szabad elektronok hatására reaktív gyökök keletkeznek, és ez láncok közti hidak kialakulásához vezethet (H2 kilépésével). A térhálósítás ezen módjának ma számtalan terméke van: átmérőjüket hőre változtató zsugorcsövek, megerősített borítású mélyvezetékek, jó tűzállóságú gumiabroncsok, vagy hőre zsugorodó csomagolóanyagok. Kompozitok esetében felületjavító eljárásként elterjedt (electron beam curing)17.

Egyes polimerek a sugárzás hatására degradálódnak, molekulatömegük csökken. Természetes polimerekből, mint a cellulóz, feldolgozható ipari alapanyagot nyernek így, a mesterséges polimer PTFE-t (teflon) pedig újrahasznosíthatóvá teszik18.

Nagy informatikai cégek (leginkább az IBM) kutatói fejlesztették ki az 1960-as években az elektronsugaras litográfiás eljárást (e-beam lithography)19. Segítségével nanométeres tartományú mintázatokat tudtak létrehozni félvezetők felületén. A módszer lényege, hogy elektronokra érzékeny (ún. reziszt) felület előre meghatározott részeit védőréteggel vonják be, majd nagy energiájú béta-sugárzással kezelik a felületet. Ezután speciális oldószer (developer) hatására a maszk anyag mellett távozik a felületről az azzal elfedett, vagy az elektronoknak kitett rész (negatív, illetve pozitív reziszt anyagok esetén).

1. Neutronsugárzás

Neutron sugárzást lineáris részecskegyorsítók segítségével hoznak létre különböző izotópok és hidrogén fúziója révén. A fúziós reakció során deutériumot, tríciumot vagy a kettő keverékét ütköztetik fémhidriddel, ami szintén tartalmaz deutériumot és tríciumot. A deutérium atomok fúziója során 3He ion és egy neutron keletkezik, aminek kinetikus energiája 2,5 MeV. Egy deutérium és egy trícium fúziója során pedig egy 4He és egy 14,1 MeV kinetikus energiával rendelkező neutron keletkezik. A neutronsugárzás elektromosan semleges neutronokból áll, ezért csak gyenge kölcsönhatásba lépnek az anyaggal, áthatolóképességük nagy, árnyékolásukra legjobban vastag betonréteg vagy hidrogénben gazdag anyagok (víz vagy paraffin) alkalmasak20.

A neutronsugárzás az atomerőművekben való energiatermelés során kiemelkedő fontosságú, hiszen a 235-ös uránizotópok neutronok hatására hasadnak, nagymennyiségű energia felszabadulása közben. A hasadáskor újabb neutronok keletkeznek, ami folyamatos hasadási láncreakciót eredményez. Az atomerőművek teljesítményét a neutronok elnyeletésével szabályozzák. A neutronsugárzás izotópgyártást is lehetővé tesz, hiszen semleges töltésük révén képesek behatolni az atommagok belsejébe, így módon sokféle izotóp előállítható, köztük radioaktív is.

A neutronsugárzás roncsolásmentességének köszönhetően elsődlegesen az orvosdiagnosztikában és anyagvizsgálati területeken hasznosítható. Az anyagba behatoló neutronok szóródnak az atommagokon, az adott atommagtípusra jellemző módon, és ha a minta mögé neutronra érzékeny detektort helyeznek, akkor a szórás eloszlásából lehet következtetni a minta tulajdonságaira: az izotóp-összetételére vagy a kristályszerkezet bizonyos jellegzetességeire, esetleg kristályhibákra, repedésekre is.

1. Protonsugárzás

Az elektronsugaras litográfiának egy alternatívája a protonsugaras írás (proton beam writing). A módszerrel pozitív és negatív reziszt anyagok (pl. PMMA) nanotartományú alakítását tudják megvalósítani. Az eljárás előnye az elektronsugaras írással szemben, hogy a nagyobb tömegű protonok mélyebb behatolásra képesek és simább felületeket hoznak létre az anyagban. A degradációt közvetlenül a protonok általi ionizáció termékei, a szekunder elektronok okozzák. A szükséges dózis 80-100-szor kisebb, mint az elektronsugaras írás esetében. A költségeket növeli, hogy nagyenergiájú (MeV tartományú) protonokra van szükség.

Orosz kutatók fémfelületek irányított felhólyagzását valósították meg 100-200 keV energiájú proton besugárzással. A hólyagok keletkezésének intenzitása és a fém hidrogén oldására való képessége közt összefüggést fedeztek fel21.

1. Alfa-sugárzás

Az 1970-es évek számítástechnika-iparának egyik sokáig rejtélyes problémája volt az újonnan alkalmazott chipek olykor hibás működése (soft error, vagy nem ismétlődő hiba). A hibákat az okozta, hogy a gyártásnál eleinte alkalmazott kis mértékben radioaktív anyagok bomlásakor keletkező alfa-részecskék zavart keltettek a chipben lévő félvezetők elektroneloszlásában. Ez a zavar pedig képes egy digitális jelet 0-ról 1-re változtatni. A probléma a RAM-okat érintette elsősorban22.

Az alfa-bomló izotópok külön spektroszkópiai módszerrel azonosíthatóak. A mérés kezdetén a mintát tartalmazó oldatot egy fém lemezre viszik, majd szárítással vékony, egyenletes réteget nyernek a lemezen23. Az alfa-részecskék izotóponként eltérő energiája legalább egy, jól azonosítható vonalat eredményez a spektrumban. Ha azonban a fémréteg túl nagy, a részecskék egy része veszít mozgási energiájából, így a vonalak kiszélesednek az alacsonyabb energiájú tartományok felé. Szintén vonalszélesedést eredményez, ha szcintillációs számlálót alkalmaznak detektorként. A radioaktív mintát ekkor elkeverik a - jellemzően folyékony - szcintillátor anyaggal, mely utóbbi az alfa-sugárzás hatására látható tartományú fotonokat emittál24.

A háztartásokban is alkalmazott füstjelző berendezések gyakran tartalmaznak amerícium-241-et, mely alfa-bomlása során nagy mennyiségű ionizáló alfa részecske mellett csak relatíve kevés káros gamma-fotont emittál. A detektorban lévő ionizációs kamra két elektródot tartalmaz, melyek közt állandóan áram folyik az ionizált levegőn át. Ha ebben a térben füst jelenik meg, az áramerősség lecsökken az elzárt referencia kamrában mérthez képest, s a riasztó megszólal25.

A sugárkezelési módszerek közé tartozik a jelenleg is fejlesztés alatt álló célzott alfa-részecske terápia (targeted alpha-particle therapy). A hélium atommagok behatolási mélysége kicsi (a béta-részecskékénél jóval nagyobb a “közegnek leadott energia / anyagban megtett távolság” hányadosuk), így más módszerekkel összehasonlítva kevésbé károsítják a tumort körülvevő egészséges szöveteket26.

Forrás:

1Takács Erzsébet, A nagyenergiájú sugárzás gyakorlati alkalmazásai az anyagtudomány területén előadás, Óbudai Egyetem, elérés: 2018.04.07.

2Horváth Ákos, Nukleáris alapok előadás, Eötvös Loránd Tudomány Egyetem, elérés: 2018.04.07.

3Walter D. Loveland, David J. Morrissey, Glenn T. Seaborg, Modern Nuclear Chemistry, Wiley, 2006, New Jersey

4Vincze Árpád, Sugárzások kölcsönhatása az anyaggal előadás, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, elérés: 2018.04.07.

5Stowe, Richard W. "High-power UV lamps for industrial UV curing applications." *Ultraviolet Atmospheric and Space Remote Sensing: Methods and Instrumentation*. Vol. 2831. International Society for Optics and Photonics, 1996.

6Zharnikov, M., and M. Grunze. "Modification of thiol-derived self-assembling monolayers by electron and x-ray irradiation: Scientific and lithographic aspects." *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 20.5 (2002): 1793-1807.

7Wagner, Anthony J., et al. "Effect of X-ray irradiation on the chemical and physical properties of a semifluorinated self-assembled monolayer." *Langmuir* 18.5 (2002): 1542-1549.

8Wagner, Anthony J., et al. "X-ray induced modification of semifluorinated organic thin films." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.14 (2000): 3291-3297.

9Madani, M. "Structure, optical and thermal decomposition characters of LDPE graft copolymers synthesized by gamma irradiation." *Current Applied Physics* 11.1 (2011): 70-76.

10Kiatkamjornwong, Suda, Kanlaya Mongkolsawat, and Manit Sonsuk. "Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly [acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ-irradiation." *Polymer* 43.14 (2002): 3915-3924.

11Singh, D. K., and Alok R. Ray. "Graft copolymerization of 2‐hydroxyethylmethacrylate onto chitosan films and their blood compatibility." *Journal of applied polymer science* 53.8 (1994): 1115-1121.

12Kang, Il-Jun, et al. "Production of modified starches by gamma irradiation1." *Radiation Physics and Chemistry* 54.4 (1999): 425-430.

13Szabó László, Forgácsolás, hegesztés előadásjegyzet, Miskolci Egyetem, elérés: 2018.04.09.

14Möbus, Günter, et al. "Nano-scale quasi-melting of alkali-borosilicate glasses under electron irradiation." *Journal of Nuclear Materials* 396.2-3 (2010): 264-271.

15Erni, Rolf, et al. "Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe." *Physical review letters* 102.9 (2009): 096101.

16Arthur, Charlesby, and Solomon H. Pinner. "Process for improving the properties of a polymer by cross-linking in the presence of radiation." U.S. Patent No. 3,372,100. 5 Mar. 1968.

17Korenev, Sergey. "Electron beam curing of composites." *Vacuum*62.2-3 (2001): 233-236.

18Driscoll, Mark, et al. "Electron beam irradiation of cellulose." *Radiation Physics and Chemistry* 78.7-8 (2009): 539-542.

19Pfeiffer, Hans C. "Direct write electron beam lithography: a historical overview." *Photomask Technology 2010*. Vol. 7823. International Society for Optics and Photonics, 2010.

20 Csanád Máté, Környezetfizika laboratóriumi gyakorlatok, Eötvös Loránd Tudományegyetem, elérés: 2018.04.13.

21 Watt, Frank, et al. "Proton beam writing." *Materials Today* 10.6 (2007): 20-29.

22 Kobayashi, Hajime, et al. "Alpha particle and neutron-induced soft error rates and scaling trends in SRAM." Reliability Physics Symposium, 2009 IEEE International

23 Marouli, M., et al. "Direct measurement of alpha emission probabilities in the decay of 226Ra." *Applied Radiation and Isotopes* 125 (2017): 196-202.

24 McKlveen, John W., and W. J. McDowell. *Liquid-scintillation alpha-detection techniques*. No. CONF-830539-2. Arizona State Univ., Tempe (USA). Coll. of Engineering and Applied Sciences; Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1983.

25 Cote, Arthur, and Percy Bugbee. "Ionization smoke detectors." *Principles of Fire Protection. National Fire Protection Association, Quincy* 249 (1988).

26 Dekempeneer, Yana, et al. "Targeted alpha therapy using short-lived alpha-particles and the promise of nanobodies as targeting vehicle." *Expert opinion on biological therapy* 16.8 (2016): 1035-1047.