

# 水溶液重离子辐射化学研究进展

## ——径迹结构的重要性

安龙飞<sup>1,2</sup>, 陈良文<sup>1,2,3</sup>, 高育翠<sup>1,3</sup>, 杜香怡<sup>4</sup>, 张延师<sup>1,3</sup>, 孙 勇<sup>1</sup>, 林铭章<sup>4,\*</sup>

1. 中国科学院近代物理研究所, 甘肃兰州 730000; 2. 中国科学院大学核科学与技术学院, 北京 100049;  
3. 先进能源科学与技术广东省实验室, 广东惠州 528200; 4. 中国科学技术大学核科学技术学院, 安徽合肥 230026

**摘要:** 水溶液重离子辐射化学广泛应用于核反应堆安全、深空探测、重离子治癌、医用同位素生产等领域, 而径迹结构效应是水溶液重离子辐射分解的核心科学问题。借助于日益发展的重离子加速器装置, 通过研究不同传能线密度(LET)重离子辐射下的自由基和分子产物的产额及动力学过程等, 可以深层次探究径迹结构效应。本文简述了水溶液辐射分解的演化过程和径迹结构等基本概念, 从稳态辐解和脉冲辐解两方面综述了水溶液重离子辐射分解的主要研究方法和目前世界上主要重离子辐解研究装置, 回顾了近些年水溶液重离子辐射分解领域取得的主要进展和成就, 着重在实验研究方面对水溶液重离子辐射分解的径迹结构效应进行阐述。在此基础上, 本文最后展望了水溶液重离子辐解在基础研究和应用科学等交叉学科领域的重要性和应用前景。

**关键词:** 重离子水辐解; 传能线密度; 径迹结构; 稳态辐解; 脉冲辐解

中图分类号: TL13; O644.22 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2025)02-0103-15

doi: 10.7538/hhx.2025.47.02.0103

## Research Progress in Radiation Chemistry of Heavy Ions in Aqueous Solutions ——Significance of Track Structure

AN Long-fei<sup>1,2</sup>, CHEN Liang-wen<sup>1,2,3</sup>, GAO Yu-cui<sup>1,3</sup>, DU Xiang-yi<sup>4</sup>,  
ZHANG Yan-shi<sup>1,3</sup>, SUN Yong<sup>1</sup>, LIN Ming-zhang<sup>4,\*</sup>

1. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;  
2. School of Nuclear Science and Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 528200, China;  
4. Institute of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract:** It has been nearly a hundred years since radium was first isolated and used in the Curie laboratory, initiating the research on radiation chemistry of heavy ions in aqueous solutions. The radiochemistry of heavy ions in aqueous solutions is extensively applied across several areas, such as nuclear reactor safety, deep space exploration, heavy ion therapy and medical isotope production, etc. In

收稿日期: 2024-01-10; 修订日期: 2024-04-22

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB1902900); 国家自然科学基金“叶企孙”科学基金资助项目(U2241289)

\* 通信联系人: 林铭章

the realm of nuclear reactor safety, the analysis of radiation effects induced by radioactive materials in various operational scenarios is facilitated by aqueous solution heavy ion radiation chemistry, providing crucial insights for reactor safety control. Furthermore, by examining the biological impacts of heavy ion radiation from cosmic rays, radiolysis research offers invaluable information for radiation protection during deep space exploration missions. With the continuous advancement in proton and heavy ion cancer treatment technology, a comprehensive understanding of their underlying mechanisms and reaction kinetics has become a pivotal objective in the study of heavy ion radiation decomposition in aqueous solution, thereby furnishing a theoretical framework and data-driven guidance for cancer treatment and treatment plan refinement. The widespread application of radiochemistry of heavy ions in aqueous solutions underscores its significant role in advancing technology and ensuring safety in various areas. The track structure effect is the pivotal scientific question concerning the heavy ion radiolysis of aqueous solutions. In order to clarify and interpret the track structure effect of radiolysis of heavy ions in aqueous solution, a series of experimental studies has been performed and several theoretical models have been proposed. Taking advantages of heavy ion accelerator facilities, the track structure effect can be investigated through the study of the yield and kinetic processes of free radicals and molecular products under various linear energy transfer(LET) radiation conditions. In this article, the decomposition process of aqueous solutions due to ionizing radiation and the concept of track structure are firstly introduced. Then, after addressing the experimental investigation methodologies for heavy ion radiolysis of aqueous solutions, including steady-state and transient radiation perspectives, those representative heavy ion facilities available for heavy ion radiolysis study in the world are summarized and the major advancements and achievements in recent years are reviewed. The track structure effect of radiolysis of heavy ions in aqueous solutions is described in detail in terms of experimental research. Finally, the significance and future applications of heavy ion radiolysis in aqueous solutions in interdisciplinary fields, encompassing both basic and applied sciences have been discussed.

**Key words:** water radiolysis with heavy-ions; LET; track structure; steady-state radiolysis; pulse radiolysis

辐射化学是研究电离辐射与物质相互作用时所引起的化学反应的学科。以放射性物质的发现为开端,人类对水溶液辐射化学的研究至今已有100多年的历史。继伦琴发现X射线和贝克勒尔发现放射性现象之后,辐射化学的奠基人居里夫妇在实验中观测到辐射会使物质发生诸多化学变化,如臭氧形成、玻璃和陶瓷着色以及纸张变质等。在居里实验室,研究人员观测到最早的水溶液辐解现象之一:含镭水溶液体系中持续产生氢氧混合气体及过氧化氢<sup>[1-5]</sup>。随着类似的实验现象相继在英国和德国的实验室被观测证实,水溶液辐解效应作为发展辐射化学理论和电离辐射对液相作用原理的基础研究拉开序幕<sup>[6-7]</sup>。

20世纪20年代,随着X射线源的发展和普及,X射线源替代价格昂贵的 $\alpha$ 射线源,成为开展水溶液辐解化学研究的主要辐射源,并促进了水

溶液辐射化学研究的迅速发展。其中Fricke剂量计在X射线辐射场中的应用,标志着辐射化学进入到定量研究阶段<sup>[8]</sup>。然而与 $\alpha$ 射线辐照水溶液时会持续产生气体的现象不同,研究人员在利用X射线进行水溶液的辐射化学研究中,始终未观察到气体的产生。经过对水溶液辐射化学实验和理论方面的深入探索和研究,研究人员发现辐射化学效应与辐射类型(如 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线、中子辐射等)、射线能量、剂量率、传能线密度(linear energy transfer, LET)、温度等因素密切相关<sup>[9]</sup>。其中,具有高LET的重离子射线与 $\beta$ 射线、 $\gamma$ 射线等低LET射线的辐射化学行为存在较大差异。随着重离子加速器技术的不断发展,水溶液重离子辐射化学研究广泛应用于重离子治癌、深空辐射剂量评估、医用同位素生产、核反应堆安全管理等方面。

重离子穿透物质时在射程末端所形成的布拉格峰和很高的相对生物学效应(relative biological effectiveness, RBE), 可以实现对病灶的精准治疗, 而对健康组织损伤很小<sup>[10-12]</sup>。因此, 重离子放疗是目前国际上公认的先进放疗方法之一, 质子放疗和基于碳离子束的重离子放疗已经广泛应用于临床治疗<sup>[9]</sup>。重离子放疗相对低 LET 放疗的优势之一是其氧增比(oxygen enhancement ratio, OER)接近 1, 即辐射治疗对细胞含氧状态依赖度低, 但氧效应的深层作用机制仍有待进一步探索。而在新一代超高剂量率放射治疗(FLASH-radiotherapy)研究中, 径迹耗氧假说是一种可能的机理解释<sup>[12-15]</sup>。当前, 针对不同 LET 辐射场下的氧耗情况虽然有部分实验研究, 但  $O_2^-$  等次生产物仅根据高酸性条件下的实验数据或理论模拟计算进行讨论, 在中性环境下的产额尚未深入探究, 这对基于重离子的 FLASH 放疗机理的探索意义重大<sup>[16]</sup>。随着航天技术的迅猛发展, 深空探测进入全球大发展时代, 人类在太空环境中的剂量评估也越来越受到关注。宇航员在执行深空探索任务时, 会持续暴露于宇宙辐射环境, 可能面临急性辐射病、严重皮肤损伤等重大风险。而近乎 99% 的太空辐射为质子和  $\alpha$  粒子, 1% 为重元素粒子, 所涉及的离子类型和能量范围很广<sup>[17]</sup>。因此, 针对宇宙射线的照射剂量评估和辐射风险控制是深空探索中辐射防护的重要课题, 宇宙射线的辐射机理和生物学效应的研究可为我国深空战略提供重要科学支撑<sup>[18-19]</sup>。医用同位素是一种重要的医疗资源, 溶液堆是一种颇有潜力的堆型, 可以用于生产  $^{99}\text{Mo}$  等多种医用同位素, 以满足日益增长的市场需求。在溶液堆中, 重核裂变反应产生的裂变碎片会诱发水溶液的辐射分解, 产生包括可燃性气体、气泡等影响堆运行安全的产物, 研究这些辐射分解过程可以为溶液堆的设计和运行维护提供重要支撑。核工业乏燃料后处理过程中, 乏燃料分别在硝酸水溶液以及有机溶剂中进行溶解及萃取, 乏燃料中锕系核素衰变产生的  $\alpha$  射线与水溶液以及有机溶剂相互作用, 导致溶剂劣化及其萃取性能下降等, 辐解产生的氢气等气态产物会对乏燃料后处理和高放废液的贮存带来安全隐患, 因而研究水溶液重离子辐解效应对核工业领域的安全生产具有重要的实践意义<sup>[20-24]</sup>。

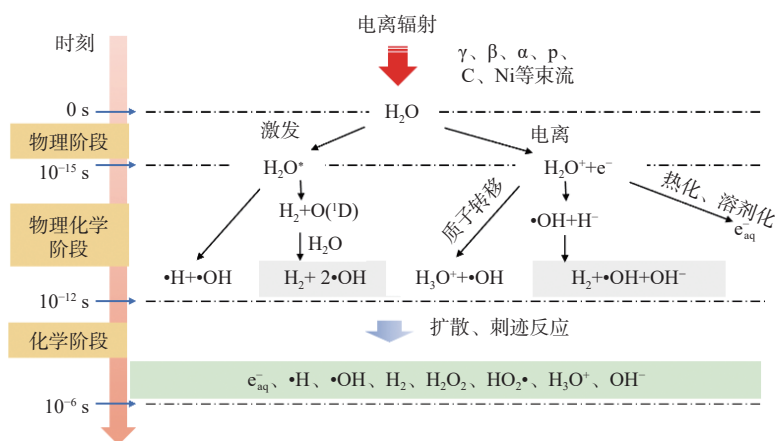
由此可见, 水溶液重离子辐射化学研究对于推动相关基础研究和应用科学等交叉学科领域的发展意义重大。但因重离子加速器相对稀少, 在全球范围内, 仅有为数不多的几个研究组具备开展水溶液重离子辐解研究的条件, 相关研究在国内尚处于起步阶段。本文从辐射化学的历史发展以及实际应用需求出发, 介绍水溶液重离子辐解的基本原理、主要实验装置, 并围绕径迹结构效应, 从稳态辐解和脉冲辐解两方面综述目前水溶液重离子辐解相关的研究进展, 为开展水溶液重离子辐射化学研究提供参考。

## 1 水溶液的辐射分解和径迹结构

水溶液在诸如电子、中子、光子、重离子的电离、激发等作用下, 会吸收辐射能并发生辐射分解。不同 LET 射线在水溶液中沉积能量后其辐解产物分布存在差异, 这些辐解产物通过径迹反应等过程最终达到化学平衡。其中, 径迹结构是研究水溶液重离子辐解反应基础过程的关键。本节将主要介绍水溶液辐解产物演化过程及径迹结构的基本概念。

水溶液辐解的演化过程<sup>[25-26]</sup>按时间标度一般可分为三个阶段: 物理阶段( $<10^{-15}$  s)、物理化学阶段( $10^{-15} \sim 10^{-12}$  s)和化学阶段( $10^{-12} \sim 10^{-6}$  s)(图 1<sup>[27-28]</sup>)。在物理阶段, 入射粒子能量沉积于水溶液体系中, 在入射粒子的路径上可以产生电离或激发的水分子, 并产生高能次级电子。高能次级电子通过库仑相互作用沉积能量, 在其路径上进一步电离或激发更多水分子。这一能量沉积过程中, 根据电子能量不同相应形成刺迹(spur)、团迹(blob)等<sup>[9]</sup>。在物理化学阶段, 物理阶段的产物会发生多种物理化学过程, 包括离子分子反应、解离弛豫反应、激发态的自电离、亚激发态电子的热化或溶剂化等, 并生成新的分子和瞬态活性产物。这一阶段形成的瞬态活性产物的产额也称之为初始产额(initial yield)<sup>[9]</sup>。在化学阶段, 主要发生瞬态活性物种的“刺迹内反应”(intra-spur reactions), 包括扩散效应、活性物种间的反应及活性物种与溶质间的反应等, 并产生多种自由基以及分子产物, 最终体系达到新的化学平衡, 这一阶段形成的辐解产物的产额即原初产额(primary yield)<sup>[9,27-29]</sup>。

传能线密度(LET)是表征辐射场特性的参

图1 水辐解演化过程示意图<sup>[27-28]</sup>Fig. 1 Schematics of the evolution of water radiolysis<sup>[27-28]</sup>

数,即电离辐射在物质中每经过单位距离所传递的能量,通常以  $\text{eV}/\text{nm}$  或  $\text{keV}/\mu\text{m}$  为单位<sup>[30]</sup>。LET 参数反映了粒子的总沉积能量与径迹结构长度,对于确定入射能量的重离子辐射,LET 沿着径迹不恒定、在径迹末端的布拉格峰区域(Bragg peak)迅速沉积能量而形成极高的 LET。达到化学平衡时的各自由基和分子产额取决于径迹结构中的复合反应和扩散过程,而上述结果很大程度上取决于由 LET 反映的初始空间分布。电子和若干常见重离子的 LET 随能量的变化关系如图 2 所示。图中电子数据由 NIST(National Institute of Standards and Technology)数据库<sup>[31]</sup>给出,重离子的 LET 值由 SRIM(The Stopping and Range of Ions in Matter)程序<sup>[32-33]</sup>模拟计算得出。从图 2 可以看出,随着重离子能量升高,其在水溶液中的 LET 值快速降低,而电子的 LET 很低且随能量变化很小。

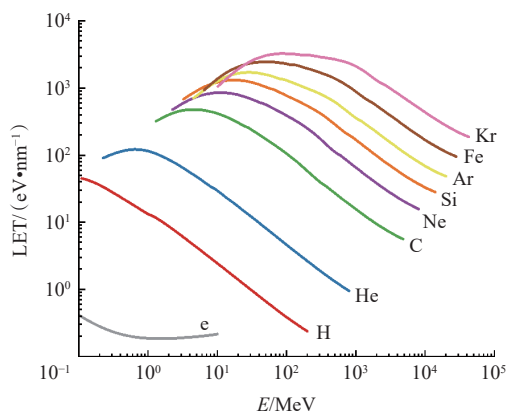
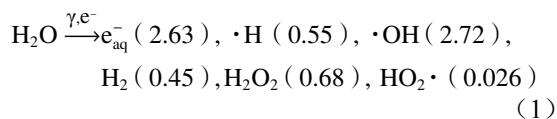


图2 电子和典型重离子 LET 与能量的关系曲线  
Fig. 2 LET as function of energy for electron and typical heavy ions

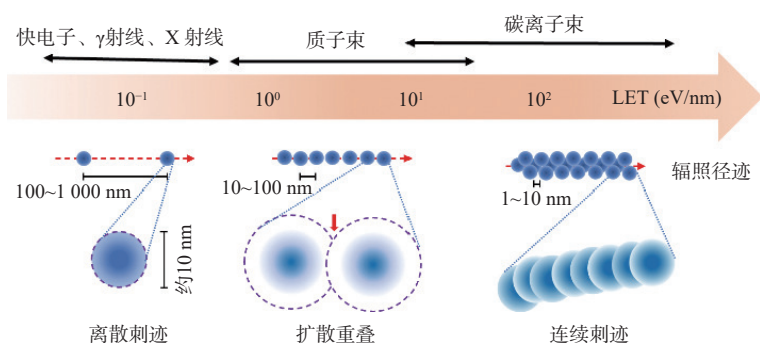
一般将  $\gamma$  射线、X 射线和电子束等称为低 LET 辐射,平均 LET 约为  $0.2 \text{ eV}/\text{nm}$ ;重离子束称为高 LET 辐射,平均 LET 一般都远大于几个  $\text{eV}/\text{nm}$ 。实验研究中所采用的束流条件多为几百  $\text{MeV}/\text{u}$  的重离子束,如 C、Ne、Si、Ar 等,其平均 LET 值(位于布拉格曲线坪区)约为几十  $\text{eV}/\text{nm}$ ,其在水中的穿透深度超过  $1 \text{ cm}$ ,若在 LET 变化剧烈的区域则采用更薄(如厚度  $2 \text{ mm}$ )的样品<sup>[26]</sup>。

低 LET 辐射将产生纳米尺寸的离散刺迹,在这些较狭窄的“刺迹”区域内频繁发生电离和激发事件,产生包括激发分子、离子对在内的短寿命活性物种,如图 3 所示<sup>[27]</sup>。在低 LET 辐照场下,水溶液辐射分解产生自由基和分子产物,其总反应过程如式(1)所示<sup>[34]</sup>:



其中括号部分是产额( $G$ )数值,其定义为体系吸收  $100 \text{ eV}$  的能量所产生或破坏的粒子数。这些辐解产物为原初产物(primary products),其中  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\cdot\text{H}$  还原性强,一般称为还原性自由基;而  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化性较强,一般称之为氧化性产物。

与低 LET 射线相比,高 LET 的重离子辐照水溶液时表现出截然不同的辐射化学行为。重离子类型及能量决定了其能量沉积速率和对应的次级电子能量、散射角度,进而直接影响辐解产物的空间和时间分布<sup>[35-36]</sup>。在物种间相互反应以及扩散过程中,活性物种沿着辐射的入射径迹在较宽的区域形成不同的空间分布,即所谓“径迹

图3 不同LET辐射束流的刺迹示意图<sup>[27]</sup>Fig. 3 Schematics of spurs and track structures generated by ionizing beams with different LETs<sup>[27]</sup>

结构(track structure)”<sup>[37]</sup>。径迹内刺迹相互重叠,或在短时间尺度内发生重叠,刺迹间活性物种更易发生化学反应<sup>[38]</sup>。

高LET辐射所形成稠密的活性物种初始分布导致径迹反应更重要,诸如氢气和过氧化氢等分子产物的产额会随着LET的提高而变大,而 $e_{aq}^-$ 和 $\cdot OH$ 等自由基的产额随LET提高而变小。总体而言,高LET的重离子辐照水溶液过程中,在径迹内辐解产物呈高密度、非均匀分布,这种径迹结构导致辐解产物的扩散和化学反应过程远比低LET射线复杂。

为探索水溶液重离子辐解的径迹效应,需针对不同类型和能量的重离子束进行辐解产物的产生、扩散和化学反应动力学研究。稳态辐解(steady-state radiolysis)和脉冲辐解(pulse radiolysis)是目前研究水溶液辐射化学及径迹结构的主要研究手段。稳态辐解主要通过定性或定量测量所研究体系中稳定的活性物种和末态产物的方法开展径迹结构的研究。与之相对,脉冲辐解则利用高能脉冲粒子束,结合具有高时间分辨率(如纳秒、皮秒等)的观测手段直接研究活性物种或末态产物。水溶液重离子辐射化学研究采用这两种手段,通过对辐解产物G值、反应动力学等过程的不断探索,已经对径迹结构有了深刻认识<sup>[39]</sup>。

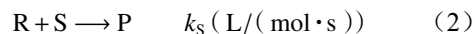
## 2 水溶液重离子稳态辐解

如前所述,稳态辐解主要通过定性或定量测量所研究体系中稳定且不发生变化的活性物种和末态产物的方法开展水溶液辐射化学的研究。在水溶液重离子辐射化学研究中,辐射沉积的能量转换效率( $10^{-4} \sim 10^{-2}$ )低,故而辐解生成的

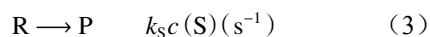
自由基浓度低。水溶液重离子稳态辐解通常需要采用高灵敏度的分析技术,如分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法等测量和分析末态产物<sup>[40-41]</sup>。相对于瞬态辐解,重离子稳态辐解研究对实验条件要求相对较低,因此得以普遍开展,其发展也较为成熟。大量的稳态实验在丰富了清除剂体系的同时提供了翔实的水溶液重离子辐解数据,有力推动了重离子辐解机理和径迹结构的研究<sup>[9]</sup>。本节将结合不同辐解产物的性质,围绕水溶液重离子辐解的径迹效应,介绍基于清除剂技术的水溶液重离子稳态辐解的基本原理、实验装置和近些年取得的主要进展。

### 2.1 基于清除剂技术的稳态辐解

在稳态辐解中运用最广泛的方法是清除剂(scavenger)技术,清除剂一方面可以将特定的瞬态活性物种(如水合电子 $e_{aq}^-$ 、羟基自由基 $\cdot OH$ 等)转化为稳定且易检测的产物,另一方面也可以避免各种瞬态自由基等活性物种与相对稳定的累积产物(如 $H_2O_2$ 和 $H_2$ )之间的反应<sup>[38]</sup>。对于清除反应:



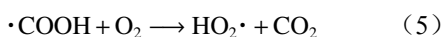
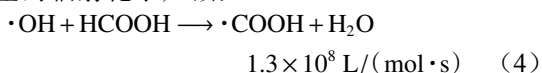
其中:R代表瞬态活性物种,S为清除剂,P为末态产物, $k_S$ 为反应速率常数。如前所述,在低吸收剂量和低剂量率的辐照条件下,清除剂的浓度 $c(S)$ 远大于辐解生成的瞬态活性物种浓度 $c(R)$ ,因此一般认为辐照过程中溶质浓度不变而瞬态活性物种浓度随时间剧烈变化<sup>[42]</sup>。这样,清除剂反应从二级反应约化为准一级反应,即:



该反应的表现反应速率常数 $k_{obs} = k_S c(S)$ 又被称为清除能力(scavenging capacity),一般将其倒数 $1/(k_S c(S))$ 称为清除时间,相当于特定浓度清除

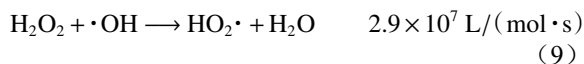
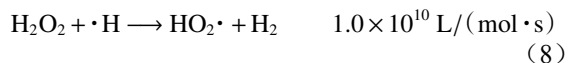
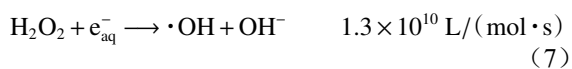
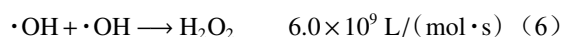
剂体系下的辐解瞬态活性物种的寿命。

通过选择清除剂体系(包括清除剂化合物和浓度),可以控制瞬态自由基转化为产物的特征时间,这种方法已经广泛应用于水溶液瞬态活性物种产额的时间依赖性研究中:辐照溶质为特定清除剂的稀水溶液时,在清除时间的时间尺度上,清除剂将捕获特定瞬态活性物种并形成稳定产物,通过分析对应稳态产物浓度可以得到特定瞬态活性物种的产额等。例如,通过测量氧气饱和的甲酸溶液中 $\text{CO}_2$ 的产生量,可以得到羟基自由基的辐射化学产额:



通过控制甲酸浓度在 $10^{-3} \sim 1 \text{ mol/L}$ 范围内变化,可获得从6 ns到818 ns的时间范围内羟基自由基的产额<sup>[43]</sup>。需要注意的是,在 $10^{-8} \text{ s}$ 后刺迹和径迹内反应不再显著,上述时间尺度和清除剂浓度的近似对应关系,对大于 $10^{-8} \text{ s}$ 的时间尺度是有效的<sup>[44]</sup>。

此外,在辐射化学研究中有些化学反应会对特定化合物的产额研究产生干扰,清除剂技术可有效降低这些干扰反应的影响。比如在水溶液辐射化学中,在辐照体系中加入一定浓度的硝酸钠,可以清除 $\text{e}_{\text{aq}}^-$ 、 $\cdot\text{H}$ 等自由基以降低其对生成的过氧化氢的消耗。过氧化氢的产生和消耗反应如式(6—9)所示<sup>[9]</sup>:



在稳态辐解研究中,吸收剂量的测量也是一个重要的方面。对于水溶液重离子稳态辐解,一般通过粒子能量和通量的乘积以确定绝对吸收剂量。粒子能量原则上可以精确测量,故而粒子通量的测量精度是影响吸收剂量精度的主要因素。重离子通量的测量有若干种途径,常用的有法拉第筒(faraday cup, FC)、电离室、径迹探测器等<sup>[41]</sup>。

通过基于清除剂技术的稳态辐解方式,可以研究水溶液重离子辐解过程中各种瞬态活性物

种与稳定产物的辐解产额,深入探索径迹结构。该技术的显著优点是可通过测量稳定产物产额来研究瞬态活性物种。稳态辐解的缺陷也较为明显,即在辐射分解过程中,任何清除剂都不会只与一种活性物种反应,例如,用作自由基清除剂的化合物在清除特定自由基的同时,由于其电子亲和性,也会与电子反应,从而清除电子。因此,辐解产物产额的研究会受所选清除剂体系、清除剂浓度及清除能力的影响<sup>[9]</sup>。此外,试剂浓度配制等因素所引起的误差对测量过程的影响也需要考虑<sup>[38]</sup>。

## 2.2 稳态辐解实验装置

自20世纪40年代以来,随着加速器技术的不断发展和推广,水溶液重离子辐射化学迅速发展,并取得了大量研究成果。这里将简要介绍国际上若干稳态辐解实验平台,包括美国圣母大学核天体结构实验室(Institute for Structure and Nuclear Astrophysics at University of Notre Dame, ISNAP)<sup>[30,38,42,45-53]</sup>、日本国立放射线医学综合研究所(National Institute of Radiological Sciences, NIRS)的重离子放射治疗装置(Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba, HIMAC)<sup>[44,54-55]</sup>等。

**2.2.1 美国圣母大学稳态辐解装置** 美国圣母大学核天体结构实验室(ISNAP)利用其串联FN Tandem Van de Graaff加速器建立了一套重离子稳态辐解装置(图4)<sup>[47]</sup>。其所依托的加速器使用20 kV双等离子体源和2.5 MV静电加速器,可提供多种离子(从H到O),通过改变加速器终端电压可调节粒子能量和降低能散,束流能量最高为5 MeV/u,束流能量分辨率优于0.1%。该装置如图4所示,主要包含辐照源、样品池、束流参数测定系统等部分。其装置上开展的稳态辐解实验

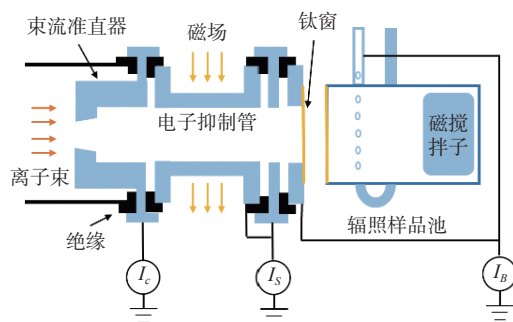


图4 美国圣母大学稳态辐解装置示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 4 Schematics of steady-state radiolysis system at the University of Notre Dame in the United States<sup>[47]</sup>

中,吸收剂量测定主要通过监测束流总电流来实现<sup>[46]</sup>。在辐照中一般使用完全剥离的离子以降低电流测量的误差,同时施加千高斯量级横向磁场以抑制低能二次电子<sup>[47-48]</sup>。辐照样品池为耐热玻璃(Pyrex)材质,并包含玻璃封闭式磁力搅拌棒,以保证在辐照过程中辐照池溶液的均匀性。为防止用于观察的云母窗口在辐照期间发生氧化,使用氮气吹扫加速器窗口和样品池之间的空隙<sup>[30]</sup>。可针对不同产物的测定使用不同的气体进行鼓泡饱和。

**2.2.2 日本 NIRS 的 HIMAC 上的辐解装置** 日本国立放射线医学综合研究所(NIRS)基于 HIMAC 装置建立了一套稳态辐解研究装置并依托该装

置开展了一系列稳态辐解实验。HIMAC 可提供 10 cm 孔径的圆形均匀辐照场,不均匀性 $\leq 5\%$ 。束流的最大流强可达 1.2~3.8 nA,对应吸收剂量 60~600 Gy,吸收剂量率为 2~12 Gy/min。HIMAC 可提供离子束的典型能量及 LET 参数值列于表 1<sup>[54-55]</sup>。在该辐解装置上,辐照池前后分别放置了平板电离室和二次电子监测器,通过测定两者的校准曲线实现了吸收剂量实时测定。样品的吸收剂量可通过在辐照池前放置不同厚度(以穿透水的等效深度表征)的 PMMA 板改变,而无需改变加速器的束流引出条件<sup>[44]</sup>。辐照样品池采用石英材质,以避免长时间辐照着色影响吸收光谱的测定,并尽可能保持样品池内辐射 LET 不变。

表 1 HIMAC 提供的离子束典型参数<sup>[54-55]</sup>

Table 1 Some feature parameters of heavy-ion beams provided by HIMAC<sup>[54-55]</sup>

离子束	能量/(MeV·u <sup>-1</sup> )	样品入口处LET/(eV·nm <sup>-1</sup> )	离子束	能量/(MeV·u <sup>-1</sup> )	样品入口处LET/(eV·nm <sup>-1</sup> )
He <sup>2+</sup>	150	2.2	Si <sup>14+</sup>	490	54
C <sup>6+</sup>	400/290/220/135	11/13/15/21	Ar <sup>18+</sup>	500	92
Ne <sup>10+</sup>	400	30	Fe <sup>26+</sup>	500	183

### 2.3 水溶液自由基的稳态辐解研究

水溶液辐解过程达到均相化学平衡后主要存在  $e_{aq}^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot H$ 、 $HO_2\cdot/O_2^{\cdot -}$  等自由基<sup>[26]</sup>。如前所述,目前清除剂体系发展已然成熟,针对这些辐解产物,结合清除剂体系的稳态辐解实验研究已经大量开展。本节将针对这些自由基分别介绍其研究进展。

**2.3.1 水合电子  $e_{aq}^-$**   $e_{aq}^-$  是水辐解过程中的主要还原性产物,测定  $G(e_{aq}^-)$  的时间依赖性对重离子辐解径迹结构研究至关重要<sup>[9]</sup>。 $e_{aq}^-$  在可见光和近红外区域具有强烈的光学吸收,其摩尔消光系数 ( $\epsilon_{720\text{nm}} = 18\ 500\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ) 较高,因此可以在较低浓度(约  $10^{-7}\ \text{mol/L}$ ) 水平下被检测到,是研究径迹结构的灵敏探针,目前围绕  $e_{aq}^-$  已开展了广泛的水溶液重离子辐射化学研究。经电离辐射后约 1  $\mu\text{s}$  内  $G(e_{aq}^-)$  随着重离子径迹内能量沉积密度的增加而降低,因此大部分实验选用的清除时间在  $\mu\text{s}$  尺度。目前已知的重离子稳态辐解实验中,主要利用不同浓度的氯乙酸、硝酸盐和双甘氨酸(glycylglycine)等构建  $e_{aq}^-$  的清除体系,将  $e_{aq}^-$  转化为稳定、易准确测量的产物<sup>[9,56]</sup>。利用能量完全沉积于样品中的方式,1969 年 Appleby 和 Schwarz<sup>[57]</sup> 首次研究了  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  辐射和 D、He 离子束辐照水溶

液产生的  $e_{aq}^-$ , 其研究结果表明径迹平均产额  $G(e_{aq}^-) = 2.8$ 。1985 年 LaVerne 等<sup>[46]</sup> 通过实验研究了不同离子能量辐照条件下的  $G(e_{aq}^-)$ , 并提出了  $e_{aq}^-$  的径迹平均产额和径迹微分产额的实验研究方法和数值关系。1986 年,利用 C、Ne、Ar 等重离子束辐照硝酸钠与乙醇的中性水溶液体系,通过测量该体系下清除反应所产生的亚硝酸根离子的浓度,Appleby 等<sup>[58]</sup> 研究了  $G(e_{aq}^-)$  随离子能量及参数  $(Z_{\text{eff}}/\beta)^2$  ( $Z_{\text{eff}}$  为辐照离子有效电荷,  $\beta$  为离子速度与光速的比值) 的变化行为,结果表明  $G(e_{aq}^-)$  随离子束的能量和  $(Z_{\text{eff}}/\beta)^2$  增大而减小。1993 年,通过 He 束辐照不同浓度的双甘氨酸溶液体系从而把辐解产生的  $e_{aq}^-$  清除转化为  $\text{NH}_4^+$  的方式,LaVerne 和 Yoshida 等<sup>[53]</sup> 合作研究了  $e_{aq}^-$  随清除时间的变化行为,其研究表明在 3 ns~3  $\mu\text{s}$  的清除时间内,  $G(e_{aq}^-)$  变化范围为 1.76~3.09,远小于其在电子辐照下的产额 3.81。为研究离子类型和能量对辐射化学行为的影响,2005 年 LaVerne 等<sup>[42]</sup> 以  $\text{NH}_4^+$  作为探针开展了  $e_{aq}^-$  的实验研究,并结合蒙特卡罗模拟手段研究了重离子径迹结构中  $e_{aq}^-$  的反应动力学,表明  $G(e_{aq}^-)$  随离子原子序数增高和能量增大而减小。2007 年 Yamashita 等<sup>[44,54-55]</sup> 利用

Saltzman 法研究了在 He、Fe 等若干种束流辐照条件下 1 mmol/L NaNO<sub>3</sub> 和 5 mmol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>3</sub> 溶液体系中  $G(e_{aq}^-)$  的变化行为, 研究表明: 随着 LET 增强,  $G(e_{aq}^-)$  下降。水溶液重离子辐解的诸多实验研究表明,  $e_{aq}^-$  在高 LET 辐射形成的径迹结构中主要呈现以下演化规律。首先,  $G(e_{aq}^-)$  随着 LET 的增加而降低。在更稠密的重离子径迹分布下, 径迹内反应增强, 导致  $e_{aq}^-$  消耗增多。其次, 相同 LET 的不同离子辐照下, 低原子序数 ( $Z$ ) 离子辐照对应的  $G(e_{aq}^-)$  更小。与相同 LET 的高  $Z$  离子相比, 低  $Z$  离子速率更低、碰撞反应截面更大, 产生的径迹分布更窄、更密集, 导致径迹内  $e_{aq}^-$  的反应增强故而消耗更多。

**2.3.2 羟基自由基·OH** ·OH 是水辐解过程氧化性最强的产物, 是重离子治癌和分子生物学等领域的机理研究中的关键。因其摩尔消光系数较低 ( $\epsilon_{230\text{nm}} = 530 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 实验上一般将·OH 清除转化为摩尔消光系数较高的稳定产物以开展相关研究。目前研究所采用的·OH 清除剂体系主要有 N<sub>2</sub>O 饱和的硫氰酸盐溶液、甲酸溶液、苯酚以及甲酸盐和溴盐溶液等。1964 年, Adams 等<sup>[59]</sup> 通过将·OH 转换为具有高摩尔消光系数的 (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, 提出了采用吸收光谱研究  $G(\cdot\text{OH})$  的方法, 实验表明辐照后 (SCN)<sub>2</sub><sup>-</sup> 呈现出随离子能量下降的趋势。1985 年, Appleby 等<sup>[60]</sup> 利用 C、Ne 和 Ar 等离子开展水溶液重离子辐解实验, 研究了不同离子类型下  $G(\cdot\text{OH})$  的变化行为, 研究表明随着离子 LET 的增大,  $G(\cdot\text{OH})$  减小。1989 年, LaVerne 等<sup>[49-50]</sup> 提出了氧饱和甲酸溶液的清除体系, 将辐解产物·OH 清除转化为 CO<sub>2</sub>, 通过更改甲酸浓度以改变清除反应时间, 研究了  $G(\cdot\text{OH})$  随清除反应时间的变化行为。研究表明 25 MeV He 离子辐照下, 该体系在 7.7 ns~7.7 μs 的清除时间尺度内  $G(\cdot\text{OH})$  的变化范围为 1.91~3.48。2008 年, Yamashita 等<sup>[44, 54-55]</sup> 提出了 10 mmol/L 甲酸钠溶液体系和 3 mmol/L 溴化钾溶液体系, 在相同的清除时间下, 将水溶液重离子辐解中的  $G(\cdot\text{OH})$  转化为两种溶液体系辐照产生的  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  之差。利用 HIMAC 装置提供的 He、C、Ne、Si、Ar 和 Fe 等离子束流, 系统研究了中性水溶液的重离子辐解中  $G(\cdot\text{OH})$  随 LET 的变化行为, 确定了中性环境下  $G(\cdot\text{OH})$  随 LET 下降而下降。2021 年, Smith 和 LaVerne 等<sup>[43]</sup> 重新采用甲酸溶液体系, 研究了 H、He、C 等束流

辐照条件下  $G(\cdot\text{OH})$  随清除时间和 LET 的变化行为。实验表明  $G(\cdot\text{OH})$  随清除剂浓度升高而增大, 但随着辐照离子 LET 增大而降低。水溶液重离子辐解实验研究表明, ·OH 随离子类型、能量、LET、清除时间的变化行为呈现出与  $e_{aq}^-$  类似的趋势: (1) 随着 LET 的增加,  $G(\cdot\text{OH})$  降低; (2) 相同 LET 的条件下, 与高  $Z$  离子相比, 低  $Z$  离子辐照产生的·OH 产额更小。原因如前所述, 随着辐照离子的 LET 增加, 径迹结构内自由基复合反应加剧, 导致对应的  $G(\cdot\text{OH})$  降低; 而相同 LET 下, 低  $Z$  离子速度更低, 与水分子相互作用截面更高, 形成更紧凑的径迹结构, 导致对应的  $G(\cdot\text{OH})$  因径迹内自由基复合反应加剧而降低。

**2.3.3 氢原子自由基·H 和超氧自由基 HO<sub>2</sub>·/O<sub>2</sub><sup>-</sup>** ·H 相较于  $e_{aq}^-$  还原性较弱, 在一般的可见光和近红外光谱区没有显著的吸收峰 ( $\epsilon_{188\text{nm}} = 1620 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ), 因此对·H 原子性质和反应的研究较少。1969 年, Appleby 等<sup>[57]</sup> 利用  $\gamma$  辐射场与 D、He 离子束研究了 N<sub>2</sub>O 饱和的亚硝酸钾体系下  $G(\cdot\text{H})$  随 LET 的变化行为,  $\gamma$  射线辐照下的  $G(\cdot\text{H})$  约为 0.062, 而在 12 MeV He 束辐照条件下  $G(\cdot\text{H})$  约为 0.028。高 LET 下  $G(\cdot\text{H})$  更小, 但不会像 H<sub>2</sub> 随着 LET 增加而增加, 也不会如  $e_{aq}^-$  迅速降低<sup>[26]</sup>。目前提出的研究  $G(\cdot\text{H})$  的方法主要有以下两种: 利用醇类如丙酮、甲醇及亚硝酸钠体系将·H 转化为 H<sub>2</sub>, 或在强碱环境中将其转化为  $e_{aq}^-$  进行间接研究<sup>[61]</sup>。HO<sub>2</sub>· 有很强的氧化性和还原性, 放疗时过量生成的 HO<sub>2</sub>· 可造成组织损伤。HO<sub>2</sub>· 由含氧体系中的  $e_{aq}^-$ 、·H 与氧气反应生成, 在 pH>5 的水溶液体系中主要以 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 形式存在。在低 LET 辐射水辐解研究中 HO<sub>2</sub>· 的产生通常被忽略, 通过快电子或  $\gamma$  射线测得  $G(\text{HO}_2\cdot)$  仅为 0.020<sup>[9]</sup>。低能 He 束辐照下测得  $G(\text{HO}_2\cdot)$  为 0.1, 而对 <sup>252</sup>Cf 裂变碎片水辐解测得  $G(\text{HO}_2\cdot)$  高达 0.5<sup>[51]</sup>。1986 年, LaVerne 等<sup>[46]</sup> 通过 1 mmol/L FeSO<sub>4</sub> 和 10 mmol/L CuSO<sub>4</sub> 溶液体系的重离子辐解研究表明, HO<sub>2</sub>· 主要产生于径迹内反应过程。次年 LaVerne 等<sup>[47]</sup> 利用能量可达 460 MeV 的 Ni 束辐照上述体系所产生的氧气量, 研究了  $G(\text{HO}_2\cdot)$  随 LET 的变化行为。研究表明在 26~52 eV/nm 的 LET 变化范围内, 对应的  $G(\text{HO}_2\cdot)$  从 0.23 增大到 0.43。  $G(\text{HO}_2\cdot)$  随着入射离子 LET 的增大而增大, 与其他主要自由基的变化行为截然相反<sup>[47]</sup>。



## 2.4 主要分子产物及其研究

水溶液重离子辐解中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  等分子产物的生成反应主要发生在能量沉积所产生的刺迹和径迹内。围绕径迹结构及各种瞬态产物间的反应动力学,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  等分子产物的变化行为研究工作广泛开展, 为构建和完善径迹结构模型提供了非常重要的数据。当下 FLASH 放疗的径迹氧耗假说被认为是对正常组织保护作用的潜在机制, 对中性水溶液重离子辐解中氧耗研究也提出了实践需求<sup>[14-15]</sup>。本节主要介绍上述分子产物的稳态研究方式及实验报道结果。

**2.4.1 过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成与消耗过程见反应式(6—9), 比  $\cdot\text{OH}$  和  $e_{\text{aq}}^-$  更加稳定, 且比  $\text{H}_2$  更易溶于水。基于以上物理和化学性质,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研究方式比较简单多样。已有实验研究中  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  相对较低, 研究低浓度(1~10  $\mu\text{mol/L}$ ) 水平的  $\text{H}_2\text{O}_2$  主要有分光光度法和 Ghormley 法等<sup>[62]</sup>。1971年, Draganic 等<sup>[63]</sup> 利用  $\gamma$  射线辐照场研究了  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  的极限值为 0.7。1999年, 文献<sup>[34,64-65]</sup> 采用 10 mmol/L  $\text{FeSO}_4$  和 0.4 mmol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液体系, 利用 H、He 和 C 束辐照研究了  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  随 LET 的变化行为, 研究表明  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  随 LET 的增大而单调增大。2008年, Yamashita 等<sup>[44,54-55]</sup> 利用 HIMAC 装置提供的 He、C、Ne、Si、Ar 和 Fe 等束流, 通过 Ghormley 法研究了不同条件下  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  的变化行为,  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  随着离子 LET 和  $(Z_{\text{eff}}/\beta)^2$  的增大而增大, 相同 LET 下低 Z 离子对应的  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  更高。不同辐射场下水辐解过程中  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  的研究表明: (1) 随着 LET 增大  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  也增大; (2) 对相同 LET,  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  随着入射离子原子序数 Z 的增高而降低; (3) 溶解氧能够提高体系产生的  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 。高 LET 离子辐照水溶液时, 更紧凑密集的径迹结构内自由基复合反应更加重要, 导致  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  更大。而氧气可以清除径迹中的  $e_{\text{aq}}^-$  和  $\cdot\text{H}$  抑制  $\text{H}_2\text{O}_2$  的消耗过程, 导致溶解氧环境下对应的  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  更高。

**2.4.2 氢气( $\text{H}_2$ )和氧气( $\text{O}_2$ )** 水溶液重离子辐解过程中产生的  $\text{H}_2$  通常使用气相色谱法进行研究。在设计辐解实验时, 水溶液通常加入少量溶质(如  $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 以消除  $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$  与  $e_{\text{aq}}^-$  反应对  $G(\text{H}_2)$  测定的干扰<sup>[9]</sup>。1969年, Appleby 等<sup>[57]</sup> 利用  $\gamma$  辐射场和 D、He 离子束研究了水溶液辐解产生的  $\text{H}_2$  随 LET 的变化行为。1989年, Appleby 等<sup>[58]</sup>

利用 C、Ne、Ar 束流, 研究了在更高 Z 的高 LET 重离子辐射下  $\text{H}_2$  的变化行为。上述研究均表明,  $G(\text{H}_2)$  随着辐射 LET 的增大而增大<sup>[51,58,66]</sup>。针对 FLASH 放疗的径迹耗氧理论已有较多的模拟研究, 但目前仍缺乏系统性的实验验证。2021年, Jansen 等<sup>[14]</sup> 利用峰值吸收剂量率高达 9.5 Gy/s 的 C 束、质子束、X 射线等辐照条件开展实验, 通过在线氧气计中的荧光传感器研究水中溶解氧含量变化, 研究了纯水辐解中氧含量随辐照时间和吸收剂量率的变化行为。研究表明, 辐照过程中消耗的氧气在时间和吸收剂量率上呈线性变化, 并与初始氧气浓度无关, 同时提出氧耗还跟离子类型和 LET 相关的观点。高 LET 和高吸收剂量率下, 径迹内反应中自由基复合过程加剧, 导致参与径迹内反应的氧耗降低。

## 3 水溶液重离子脉冲辐解

仅利用稳态辐解研究无法提供径迹中心附近准确翔实的反应动力学数据, 深入研究径迹结构需要开展脉冲辐解研究<sup>[67-68]</sup>。与稳态辐解相比, 脉冲辐解可以通过吸收光谱直接观察水溶液辐解中间产物的产生和演化过程, 从而以高时间分辨率研究这些中间产物的性质、反应动力学和反应机理等<sup>[9,69]</sup>。在脉冲辐解实验中, 利用一定能量的短脉冲粒子束(如电子、重离子等)辐照样品, 结合不同检测手段研究活性物种和稳定产物的形成和演化过程。目前, 脉冲辐解研究中检测手段众多, 包括吸收光谱、发射光谱、瑞利散射、拉曼散射、微波电导、极谱检测、电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)、核磁共振(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)等检测技术, 其中吸收光谱是当前使用最为广泛的技术<sup>[39]</sup>。本节将结合吸收光谱技术介绍脉冲辐解技术原理, 介绍现有的若干重离子脉冲辐解实验装置, 并简要介绍近些年水溶液重离子脉冲辐解领域取得的主要进展。

### 3.1 脉冲辐解简介

一般的脉冲辐解装置主要包括脉冲辐射源、检测系统、控制系统和数据处理系统, 如图 5 即为典型的纳秒级时间分辨脉冲辐解装置示意图。脉冲辐射源是开展脉冲辐解研究的基础, 束流的脉冲宽度决定了探测系统时间分辨的上限。当前重离子束脉冲宽度一般长于纳秒(ns),

因而重离子脉冲辐解的时间分辨的上限在 ns 量级<sup>[69]</sup>。而检测系统包括两部分:一部分位于照射室内,包括分析光光源、快门、透镜系统、样品池;另一部分位于照射室外,包括单色仪、光电探测器、示波器/数字化仪等。透过样品池的分析光通常传输到照射室外进行测量。纳秒级时间分辨的脉冲辐解系统通常采用全光谱的氙灯作为分析光源,也可采用波长连续可调的染料激光器作为分析光源。相比于染料激光器,氙灯的光强和光源稳定性低,检测的灵敏度也可能较低。一般而言,在采用吸收光谱作为检测手段时,为获得足够的灵敏度,需要在所研究波长处具有足够强度的光强。控制系统包括辐照源脉冲延时触发、检测系统触发等,而数据处理系统主要包括脉冲辐解数据的存储和处理<sup>[56]</sup>。

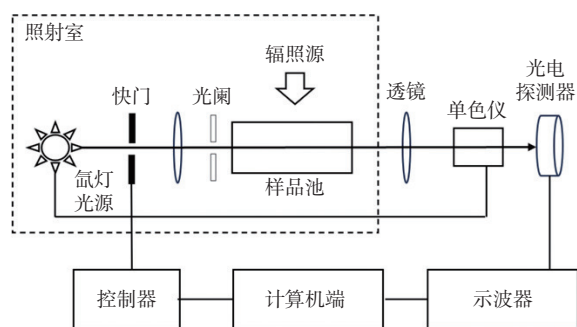


图5 纳秒级时间分辨脉冲辐解装置示意图  
Fig. 5 Schematics of nanosecond time-resolved pulse radiolysis system

基于能量达 GeV 量级的重离子脉冲辐解与 MeV 量级的重离子脉冲辐解在技术上有较大的差别。GeV 量级的重离子在水溶液中的射程可达毫米量级,其所对应的光学探测系统可以借鉴已经发展较为成熟的基于电子束的脉冲辐解的纳秒量级时间分辨光学探测系统。对于这个能量范围的重离子,其在穿透薄样品时的 LET 可以近似为常数,因而有利于直接开展在特定 LET 下的重离子脉冲辐解研究。而 MeV 量级的重离子在水溶液中的射程仅有百微米量级,主要用于研究重离子平均 LET 下的辐解效应。这类实验中需要尽可能减少重离子辐照样品的能量损失,其光学探测系统需要特别设计以增加吸收光谱信号强度<sup>[56,69]</sup>。

吸收剂量也是脉冲辐解研究中的重要参数。在重离子脉冲辐解中,对于能量 GeV 量级的重离

子脉冲辐解,由于选用样品足够薄可认为在样品中的 LET 近似不变,吸收剂量( $D$ , Gy)可以通过式(10)计算<sup>[41]</sup>:

$$D = 1.6 \times 10^{-9} \times \text{LET} \times F \times \frac{1}{\rho} \quad (10)$$

式中:LET(eV/nm)和 $F$ (/cm<sup>2</sup>)分别为射线在水中的传能线密度和辐射束流的通量参数,后者通过束流监测器获取; $\rho$ 为稀水溶液密度,g/cm<sup>-3</sup>。对能量 GeV 量级的重离子脉冲辐解实验,结合通量的测量和 LET 的计算可以得到吸收剂量。对于能量 MeV 量级重离子脉冲辐解,重离子的能量则完全沉积在样品中,样品池的设计(如材料、厚度)和校准脉冲探测光路是非常重要的环节。

### 3.2 重离子脉冲辐解实验装置介绍

目前世界上主要有法国国家大加速器实验室(Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, GANIL)、日本高崎先进辐射加速器(Large Heavy Ion National Accelerator, TIARA)、美国圣母大学等单位搭建了重离子脉冲辐解装置开展辐解研究,本节中将对法国 GANIL 和日本 TIARA 的重离子脉冲辐解装置进行简要介绍。

**3.2.1 法国 GANIL 脉冲辐解装置** 在 GANIL 回旋加速器搭建的基于吸收光谱的脉冲辐解实验装置如图 6 所示,该装置可提供 1~100 ns 脉宽的 C、O、S、Ar 等离子束,束斑形状可由辐照池前的水平狭缝控制,并由聚乙烯样品进行测定<sup>[67-68]</sup>。吸收剂量测定是通过二次电子监测器测定重离子束流强度实现的。实验中选用 150 W 氙灯作为全光谱段分析的分析光源,在某些实验中也选择特定波长的脉冲激光器作为分析光。在垂直于

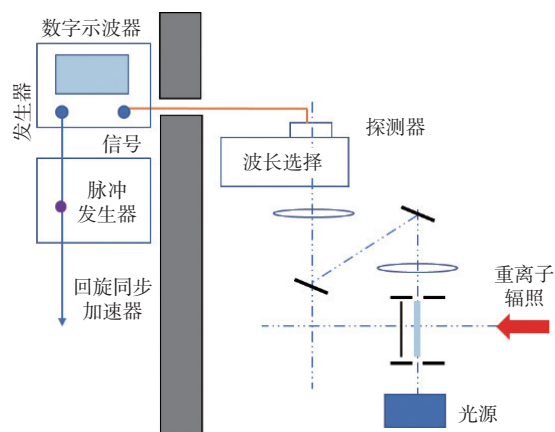


图6 GANIL 脉冲辐解装置示意图<sup>[67-68]</sup>

Fig. 6 The schematics of pulse radiolysis system at GANIL<sup>[67-68]</sup>

离子束的方向上,靠近辐照池上下两端分别设置了圆形光阑,光阑孔径根据实验需求来设置,一般为1 mm直径。分析光经光阑穿过辐照样品种后,通过光学系统聚焦、波长选择,再由硅光电二极管和光电倍增管探测,最后采用数字示波器分析得到吸收光谱<sup>[67]</sup>。为测量吸收光谱,辐照池设有两个光学窗口,这些窗口必须免受辐照,否则会产生额外的瞬态吸收,对实验会产生很强干扰。该装置上辐照池的深度和辐照窗的厚度一般根据两方面因素来设计:(1)实验所使用的离子能量;(2)实验研究的对象,即特定LET下的辐解研究,抑或是离子穿透轨迹段的平均LET下的辐解研究。

**3.2.2 日本TIARA脉冲辐解装置** 日本高崎先进辐射加速器(TIARA)可提供50 ns脉宽的H(20 MeV/u)、He(12.5 MeV/u)、C(18.3 MeV/u)和Ne(17.5 MeV/u)脉冲束<sup>[9,70-71]</sup>。离子脉冲的时间分布则通过光电倍增管组件测量放置在与样品池相同位置的塑料闪烁体的荧光信号获得,通过脉冲发生器控制脉冲束流及采集系统的同步<sup>[70]</sup>。离子在进入辐照池前通过12.5~500 μm的铝膜进行衰减以形成入射能量梯度,在溶液中的能量沉积通过SRIM程序模拟计算<sup>[71]</sup>。时间分辨测量系统包括光学系统以及信号采集系统:使用激光和氙灯分别记录特定波长光随时间变化的吸收信号和全波段的吸收光谱,探测光光程的增加由反射镜系统使分析光两次穿过束流辐照区实现;而吸收光谱信号通过硅光电二极管及放大器进行采集并传输至数字示波器。离子束经由钛膜从加速器引出以辐照样品种,束流的流强通过放置在钛膜上游真空中的法拉第筒测量,同时加偏转电压以抑制二次电子发射。束斑分布通过含Cr烧结氧化铝板的发光图像获得,而吸收剂量分布由辐射变色吸收剂量计(radio-chromic dosimeter)测得<sup>[72]</sup>。在不锈钢体的辐照池顶部和底部都开云母窗以减少入射离子的能量损失和光谱测量信号的衰减,同时在辐照池中用磁搅拌子使样品体系均匀。

### 3.3 主要自由基及其研究

脉冲辐解研究所采用的自由基产物应该具有较高的摩尔消光系数如 $e_{aq}^-$ ,或者结合稳态辐解研究,在辐照特定溶液体系将自由基清除转化为具有明显特征吸收峰的的稳定产物,从而可获得较大的吸收光谱响应信号。根据1.2节所介绍各种自

由基的物理和化学性质,本节简要介绍通过重离子脉冲辐解方式研究 $e_{aq}^-$ 、 $\cdot OH$ 以及 $HO_2\cdot$ 三种辐解产物的实验报道。

**3.3.1 水合电子 $e_{aq}^-$**  因其高摩尔消光系数, $e_{aq}^-$ 作为脉冲辐解实验中探测电离径迹结构信息的重要探针产物而被广泛研究<sup>[9,61]</sup>。在高LET重离子所形成的径迹结构中,强还原性的 $e_{aq}^-$ 易与其他氧化物质(如 $\cdot OH$ )发生反应而被消耗<sup>[9]</sup>。目前已有的高LET辐射脉冲辐解实验中,研究径迹结构和 $e_{aq}^-$ 动力学所采用的束流主要有:微秒级脉冲D、He和C束;纳秒级脉冲质子束以及纳秒级脉冲C和O束<sup>[73-75]</sup>。1977年,Sauer等<sup>[76]</sup>研究了脉冲辐解的 $G(e_{aq}^-)$ 与辐射场LET的相关性,并绘制了 $G(e_{aq}^-)$ 与两个离子束参数(表征能量传递的参数LET和表征离子束原子序数和能量的参数 $(Z_{eff}/\beta)^2$ )的相关性曲线。Sauer等<sup>[76]</sup>的研究结果表明:对于同一种离子, $G(e_{aq}^-)$ 随LET的增大而减小; $G(e_{aq}^-)$ 与 $(Z_{eff}/\beta)^2$ 存在显著的相关性,即 $G(e_{aq}^-)$ 随 $(Z_{eff}/\beta)^2$ 增大而单调下降。2003至2004年,Baldacchino等<sup>[66,77]</sup>在法国GANIL回旋加速器上利用脉宽为5 μs的脉冲C束,以脉冲辐解为研究手段,在微秒时间尺度上研究了纯水中 $e_{aq}^-$ 反应动力学过程。研究表明,在离子脉冲辐照结束后 $e_{aq}^-$ 的吸光度立即达到最大值并开始指数衰减,在微秒时间尺度,纯水重离子辐解中 $G(e_{aq}^-)$ 为0.26,这与D束和 $\alpha$ 束辐照结果及蒙特卡罗(Monte Carlo)计算结果相同。更进一步的,Baldacchino等<sup>[26,69]</sup>采用纳秒级脉宽的O、Ar束流,在纳秒时间尺度上研究了高LET重离子辐射水溶液中 $e_{aq}^-$ 的化学反应动力学行为。

**3.3.2 羟基自由基 $\cdot OH$**   $\cdot OH$ 因其低摩尔消光系数无法通过吸收光谱测定的办法直接追踪,一般使用清除剂将其转化为具有高摩尔消光系数的稳定产物后开展研究。设计脉冲辐解和清除剂体系结合的实验测定 $\cdot OH$ 的反应动力学,目前已有研究主要采用鲁米诺分子体系、硫氰酸盐体系和苯酚体系<sup>[37,70-71,78-79]</sup>。2000年,Wasselin-Trupin等<sup>[78]</sup>利用280 eV/nm  $Ar^{18+}$ 辐照鲁米诺分子体系,研究 $\cdot OH$ 的瞬态动力学过程,并给出极限产额为0.212,由此提供了一种灵敏的发光光谱技术来研究极低浓度 $\cdot OH$ 的方法。2005年,LaVerne等<sup>[42]</sup>在中性pH条件下研究了KSCN的 $N_2O$ 饱和水溶液的脉冲辐解,在低浓度硫氰酸盐水溶液中研究了

·OH的反应动力学,同时对该体系中清除剂与·OH反应机理进行了如反应速率等方面的详细探讨。2007年,Taguchi等<sup>[70-71]</sup>采用氧饱和的苯酚体系,研究了重离子脉冲辐解下·OH产额对重离子质量、能量及辐照时长的依赖行为。该体系的重离子辐解过程中,·OH可以将苯酚羟基化,形成三种异构氧化产物(邻苯二酚、对苯二酚、间苯二酚),而其他自由基与苯酚的反应性很弱,从而构建了一种研究 $G(\cdot\text{OH})$ 反应动力学的体系。通过清除体系和脉冲辐解结合的方式,同样为阐明辐解径迹结构模型提供了大量宝贵的实验数据,但目前仍需开展更多实验以获取翔实充分的 $G(\cdot\text{OH})$ 数据。

**3.3.3 超氧自由基 $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$**   $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ 主要通过 $e_{\text{aq}}^-$ 、 $\cdot\text{H}$ 与 $\text{O}_2$ 的反应形成,在纯水中具有低反应性,具有高摩尔消光系数( $\text{HO}_2\cdot$ :  $\epsilon_{225\text{nm}} = 1400\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ :  $\epsilon_{245\text{nm}} = 2350\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ ),可以通过脉冲辐解进行瞬态吸收光谱研究<sup>[46-47]</sup>。1978年,Sauer等<sup>[80]</sup>利用能量10 MeV/u、脉宽200  $\mu\text{s}$ 的D束和He束,在百微秒时间尺度上研究了 $\text{HO}_2\cdot$ 反应动力学过程。1998年,Baldacchino等<sup>[68]</sup>利用GANIL装置提供的脉宽2 ms、能量3 GeV、LET值290 eV/nm和250 eV/nm的 $\text{Ar}^{18+}$ 和 $\text{S}^{16+}$ 束流,在紫外区域研究了 $G(\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-})$ 的时间演化规律,并给出中性水溶液重离子辐解时 $G(\text{O}_2^{\cdot-})$ 约为0.05。进一步的,2001年,Baldacchino等<sup>[81]</sup>利用LET达几千eV/nm的Kr离子束,通过研究 $\text{HO}_2\cdot$ 在紫外波段的时间分辨吸收光谱探索了 $\text{HO}_2\cdot$ 的反应动力学。同时研究表明,因 $\text{H}_2\text{O}_2$ 与 $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特征吸收峰重叠,超高LET辐射条件下 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 越大,将导致所测到的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的吸光度增加,会干扰 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的反应动力学研究。目前采用重离子束脉冲辐解直接研究 $\text{HO}_2\cdot$ 反应动力学过程的研究仍旧较少。但有实验表明,超氧自由基在超高吸收剂量放射治疗中,可能起到关键作用<sup>[14]</sup>。

#### 4 总结与展望

由于径迹结构效应,水溶液重离子辐射化学行为迥异于低LET的水溶液辐射化学。水溶液重离子辐解中,由于其高LET特性,重离子在水溶液中形成的径迹结构更密集,因此径迹内化学反应更重要,导致自由基产额下降,分子产额上升。深入研究径迹结构,对于推动重离子水溶液

辐射化学机理研究至关重要<sup>[9,51,69]</sup>。

水溶液重离子辐解不仅对基础科学有重要意义,而且在应用领域具有广泛的指导意义。在FLASH放疗中,径迹耗氧假说是重离子辐照低OER特性的一种可能解释<sup>[14-16,43]</sup>。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等次生产物在中性环境下的产额尚未深入探究。在医用同位素溶液堆中溶液在裂变碎片作用下产生的辐解产物引起一系列辐射化学效应,如产生气泡、目标离子沉淀等,水溶液重离子辐解研究对于溶液堆的辐解机理的探索和安全运行至关重要<sup>[17,82-83]</sup>。

随着重离子辐照应用需求的不断增长,重离子水溶液辐射化学研究的重要性日益凸显。高LET射线(特别是极高LET射线,如裂变碎片)的水溶液辐解成为辐射化学研究的前沿方向,其研究对于水辐解径迹结构效应的科学认识具有重要意义。随着加速器和探测技术的不断发展和进步,研究人员可以围绕化学反应动力学开展更深入、更丰富的探索和研究。与此同时,重离子水溶液辐射分解研究也面临着诸多挑战。一方面,极高LET的重离子如裂变碎片的水辐解研究作为科学前沿需要重离子束流以深入研究辐解反应,但重离子的相关碰撞截面等数据匮乏。另一方面,受制于重离子加速器及其束流脉冲结构等因素,全球范围内只有若干实验室具备开展重离子脉冲辐解研究的条件。此外,重离子束流特别是极高LET(高于200 eV/nm)的重离子束流,其在水溶液中的射程仅有几百微米,这也给辐照池的设计和光学探测系统带来极大的挑战。目前开展重离子脉冲辐解研究的装置主要有GANIL和TIARA。在国内,已经建成的兰州重离子研究装置(Heavy Ion Research Facility in Lanzhou HIRFL)<sup>[84]</sup>、正在建设的HIAF装置(Heavy-ion Accelerator Facility)<sup>[85]</sup>可以提供高能强流重离子脉冲束流,将为水溶液辐解中径迹结构的研究和探索提供优越的条件。在当今多学科交叉融合发展不断加强的新时期,基于国内的装置,我国科学家将在重离子水溶液辐解领域取得丰硕成果,也将为提升我国在基础科学和应用科学的交叉学科领域的原始创新能力提供有力的支撑。

#### 参考文献:

- [1] Giesel F. Ueber radium und radioactive stoffe[J]. *Ber Dtsch*

- Chem Ges*, 1902, 35(3): 3608-3611.
- [2] Giesel F. Ueber den emanationskörper aus pechblende und über radium[J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1903, 36(1): 342-347.
- [3] Ramsay W, Soddy F. Experiments in radioactivity, and the production of helium from radium[J]. *Proc R Soc Lond*, 1904, 72(477-486): 204-207.
- [4] Ramsay W. LXXXVI: the chemical action of the radium emanation: part I: action on distilled water[J]. *J Chem Soc, Trans*, 1907, 91: 931-942.
- [5] Cameron A T, Ramsay W. XCIII: the chemical action of radium emanation: part III: on water and certain gases[J]. *J Chem Soc, Trans*, 1908, 93: 966-992.
- [6] Kernbaum M. Sur la décomposition de l'eau par divers rayonnements[J]. *Le Radium*, 1910, 7: 242.
- [7] Duane W, Scheuer O. Recherches sur la décomposition de l'eau par les rayons  $\alpha$ [J]. *Radium (Paris)*, 10(2): 33-46.
- [8] Fricke H, Brownscombe E R. Inability of X-rays to decompose water[J]. *Phys Rev*, 1933, 44(3): 240.
- [9] Yamashita S, Taguchi M, Baldacchino G, et al. Radiation chemistry of liquid water with heavy ions: steady-state and pulse radiolysis studies[M]//Charged Particle and Photon Interactions with Matter. Boca Raton: CRC Press, 2010: 325-354.
- [10] Malouff T D, Mahajan A, Krishnan S, et al. Carbon ion therapy: a modern review of an emerging technology[J]. *Front Oncol*, 2020, 10: 82.
- [11] Durante M, Debus J, Loeffler J S. Physics and biomedical challenges of cancer therapy with accelerated heavy ions[J]. *Nat Rev Phys*, 2021, 3(12): 777-790.
- [12] 冯亚辉,涂文玲,余道江,等.电离辐射在肿瘤放射治疗中的应用与放射生物学效应研究进展[J].*同位素*,2023,36(5): 538-549.
- [13] Cao X, Zhang R, Esipova T V, et al. Quantification of oxygen depletion during FLASH irradiation *in vitro* and *in vivo*[J]. *Int J Radiat Oncol Biol Phys*, 2021, 111(1): 240-248.
- [14] Jansen J, Knoll J, Beyreuther E, et al. Does FLASH deplete oxygen? experimental evaluation for photons, protons, and carbon ions[J]. *Med Phys*, 2021, 48(7): 3982-3990.
- [15] Jansen J, Beyreuther E, García-Calderón D, et al. Changes in radical levels as a cause for the FLASH effect: impact of beam structure parameters at ultra-high dose rates on oxygen depletion in water[J]. *Radiother Oncol*, 2022, 175: 193-196.
- [16] Fouillade C, Favaudon V, Vozenin M C, et al. Hopes of high dose-rate radiotherapy[J]. *Bull Cancer*, 2017, 104(4): 380-384.
- [17] 刘哲.极端环境下水溶液的辐射分解研究:高温高压和强酸环境[D].合肥:中国科学技术大学,2016.
- [18] Cucinotta F A, Wu H, Shavers M R, et al. Radiation dosimetry and biophysical models of space radiation effects[J]. *Gravit Space Biol Bull*, 2003, 16(2): 11-18.
- [19] Kennedy A R. Biological effects of space radiation and development of effective countermeasures[J]. *Life Sci Space Res*, 2014, 1: 10-43.
- [20] 郭琪琪,陈怡志,蒋德祥,等.含磷类萃取剂萃取性能及辐射稳定性的研究进展[J].*核化学与放射化学*,2024,46(1):20-36.
- [21] 汤嘉,翁汉钦,何辉,等.乏燃料后处理中的辐射化学问题 II:水溶液和稀释剂的辐射分解[J].*核化学与放射化学*, 2020,42(1):1-12.
- [22] 汤嘉,翁汉钦,何辉,等.乏燃料后处理中的辐射化学问题 I:萃取剂的辐射稳定性[J].*核化学与放射化学*,2019, 41(1):115-132.
- [23] 彭静,俞初红,崔振鹏,等.用于 $^{90}\text{Sr}$ 萃取分离的冠醚试剂的辐射化学研究进展[J].*同位素*,2011,24(增刊 1):29-35.
- [24] 彭静,袁立永,翟茂林,等.核燃料循环中萃取剂的辐射化学研究进展[J].*核化学与放射化学*,2009,31(增刊 1):86-93.
- [25] Hatano Y, Katsumura Y, Mozumder A. Charged particle and photon interactions with matter: recent advances, applications, and interfaces[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [26] Baldacchino G, Brun E, Denden I, et al. Importance of radiolytic reactions during high-LET irradiation modalities: LET effect, role of  $\text{O}_2$  and radiosensitization by nanoparticles[J]. *Cancer Nanotechnol*, 2019, 10(1): 3.
- [27] Yamashita S, 山下真一. 3.2.1 Water radiolysis with ion beams[J]. *Radioisotopes*, 2019, 68(4): 227-237.
- [28] Le Caër S. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on  $\text{H}_2$  production under ionizing radiation[J]. *Water*, 2011, 3(1): 235-253.
- [29] Sartorio C, Angiolini M, Flammini D, et al. Preliminary assessment of radiolysis for the cooling water system in the rotating target of SORGENTINA-RF[J]. *Environments*, 2022, 9(8): 106.
- [30] LaVerne J A, Schuler R H. Track effects in radiation chemistry: core processes in heavy-particle tracks as manifest by the hydrogen yield in benzene radiolysis[J]. *J Phys Chem*, 1984, 88(6): 1200-1205.
- [31] NIST. Stopping-power and range tables for electrons from NIST database[R]. US: National Institute of Standards and Technology, 2024.
- [32] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The stopping and range of ions in solids[M]. New York: Pergamon, 1985.
- [33] SRIM. The stopping and range of ions in matter

- software[R]. US: SRIM, 2010.
- [34] And B P, LaVerne J. Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis[J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 9316-9322.
- [35] Farhataziz R M, Rodgers M. Radiation chemistry: principles and applications[J]. Ed VCH, 1987.
- [36] Sage E, Shikazono N. Radiation-induced clustered DNA lesions: repair and mutagenesis[J]. *Free Radic Biol Med*, 2017, 107: 125-135.
- [37] Milosavljevic B H, Laverne J A. Pulse radiolysis of aqueous thiocyanate solution[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(1): 165-168.
- [38] LaVerne J A. Track effects of heavy ions in liquid water[J]. *Radiat Res*, 2000, 153(5 Pt 1): 487-496.
- [39] Calloway D. Beer-lambert law[J]. *J Chem Educ*, 1997, 74(7): 744.
- [40] Vértés A, Nagy S, Klencsár Z, et al. Chemical applications of nuclear reactions and radiations[J]. *Eur J Nucl Med Molecul Imag*, 2011, 32: 1490.
- [41] Wojnárovits L. Radiation chemistry[M]//Handbook of Nuclear Chemistry. Boston, MA: Springer, 2011: 1263-1331.
- [42] LaVerne J A, Stefánić I, Pimblott S M. Hydrated electron yields in the heavy ion radiolysis of water[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(42): 9393-9401.
- [43] Smith M, Pimblott S M, LaVerne J A. Hydroxyl radical yields in the heavy ion radiolysis of water[J]. *Radiat Phys Chem*, 2021, 188: 109629.
- [44] Yamashita S, Katsumura Y, Lin M, et al. Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV: 3: measurement of  $G(\text{MV}^{\bullet+})$  in deaerated methyl viologen solutions containing various concentrations of sodium formate and Monte Carlo simulation[J]. *Radiat Res*, 2008, 170(4): 521-533.
- [45] LaVerne J A, Schuler R H. Decomposition of water by very high linear energy transfer radiations[J]. *J Phys Chem*, 1983, 87(23): 4564-4565.
- [46] LaVerne J A, Schuler R H, Burns W G. Track effects in radiation chemistry: production of hydroperoxy radical within the track core in the heavy-particle radiolysis of water[J]. *J Phys Chem*, 1986, 90(14): 3238-3242.
- [47] LaVerne J A, Schuler R H. Track effects in radiation chemistry: production of hydroperoxy radical in the radiolysis of water by high-LET nickel-58 ions[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91(26): 6560-6563.
- [48] LaVerne J A, Schuler R H. Radiation chemical studies with heavy ions: oxidation of ferrous ion in the Fricke dosimeter[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91(22): 5770-5776.
- [49] LaVerne J A. Radical and molecular yields in the radiolysis of water with carbon ions[J]. *Int J Radiat Appl Instrum Part C Radiat Phys Chem*, 1989, 34(1): 135-143.
- [50] LaVerne J A. The production of OH radicals in the radiolysis of water with  $^4\text{He}$  ions[J]. *Radiat Res*, 1989, 118(2): 201-210.
- [51] LaVerne J. Radiation chemical effects of heavy ions[M]//Charged particle and photon interactions with matter. Boca Raton: CRC Press, 2003
- [52] Pimblott S M, LaVerne J A, Bartels D M, et al. Reconciliation of transient absorption and chemically scavenged yields of the hydrated electron in radiolysis[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(22): 9412-9415.
- [53] LaVerne J A, Yoshida H. Production of the hydrated electron in the radiolysis of water with helium ions[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(41): 10720-10724.
- [54] Yamashita S, Katsumura Y, Lin M, et al. Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV: 1: measurements of primary  $g$  values as track segment yields[J]. *Radiat Phys Chem*, 2008, 77(4): 439-446
- [55] Yamashita S, Katsumura Y, Lin M, et al. Water radiolysis with heavy ions of energies up to 28 GeV: 2: extension of primary yield measurements to very high LET values[J]. *Radiat Phys Chem*, 2008, 77(10-12): 1224-1229.
- [56] Baldacchino G. Water radiolysis with heavy-ion beams at GANIL: back to 20 years of investigations[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2015, 629: 012009.
- [57] Appleby A, Schwarz H A. Radical and molecular yields in water irradiated by gamma-rays and heavy ions[J]. *J Phys Chem*, 1969, 73(6): 1937-1941.
- [58] Appleby A, Christman E A, Jayko M. Radiation chemistry of high-energy carbon, neon, and argon ions: molecular hydrogen yields[J]. *Radiat Res*, 1989, 118(3): 401-408.
- [59] Adams G, Boag J. BD michael proc[C]. London: Chem Soc, 1964: 114.
- [60] Appleby A, Christman E A, Jayko M. Radiation chemistry of high-energy carbon, neon, and argon ions: hydroxyl radical yields[J]. *Radiat Res*, 1985, 104(3): 263.
- [61] Jonah C D, Spinks J W T, Woods R J. Introduction to radiation chemistry[J]. *Radiat Res*, 1990, 124(3): 378.
- [62] Frew J E, Jones P, Scholes G. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution[J]. *Anal Chim Acta*, 1983, 155: 139-150.
- [63] Draganic Z D, Draganic I G. Formation of primary yields of hydrogen peroxide and molecular hydrogen( $\text{GH}_2\text{O}_2$  and  $\text{GH}_2$ ) in the gamma radiolysis of neutral aqueous solutions[J]. *J Phys Chem*, 1971, 75(26): 3950-3957.

- [64] Chitose N, Katsumura Y, Domae M, et al. Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams 2: yield of  $\text{SO}_4^-$  formed by scavenging hydrated electron as a function of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  concentration[J]. *Radiat Phys Chem*, 1999, 54(4): 385-391.
- [65] Pastina B, LaVerne J A. Hydrogen peroxide production in the radiolysis of water with heavy ions[J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103(11): 1592-1597.
- [66] Baldacchino G, Vigneron G, Renault J P, et al. A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy carbon ions[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2003, 209: 219-223.
- [67] Baldacchino G, Bouffard S, Balanzat E, et al. Direct time-resolved measurement of radical species formed in water by heavy ions irradiation[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 1998, 146(1-4): 528-532.
- [68] Baldacchino G, Le Parc D, Hickel B, et al. Direct observation of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  free radicals generated in water by a high-linear energy transfer pulsed heavy-ion beam[J]. *Radiat Res*, 1998, 149(2): 128.
- [69] Baldacchino G. Pulse radiolysis in water with heavy-ion beams: a short review[J]. *Radiat Phys Chem*, 2008, 77(10-12): 1218-1223.
- [70] Taguchi M, Kojima T. Yield of OH radicals in water under high-density energy deposition by heavy-ion irradiation[J]. *Radiat Res*, 2005, 163(4): 455-461.
- [71] Taguchi M, Kojima T. Yield of OH radicals in water under heavy ion irradiation: dependence on mass, specific energy, and elapsed time[J]. *Nucl Sci Tech*, 2007, 18(1): 35-38.
- [72] Agematsu T, Hanaya H, Kojima T. Easy measurement system for two dimensional relative dose distribution of ion beam using gaf-chromic film and image scanner[J]. *Radioisotopes*, 2008, 57(2): 87-98.
- [73] Burns W G, May R, Buxton G V, et al. Yield and decay of the hydrated electron in proton tracks: a pulse radiolysis study[J]. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1977, 63: 47.
- [74] Burns W G, Sims H E. Effect of radiation type in water radiolysis[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1981, 77(11): 2803.
- [75] Rice S A, Playford V J, Burns W G, et al. Nanosecond proton pulse radiolysis[J]. *J Phys E: Sci Instrum*, 1982, 15(11): 1240-1243.
- [76] Sauer M C, Schmidt K H, Hart E J, et al. LET dependence of transient yields in the pulse radiolysis of aqueous systems with deuterons and  $\alpha$  particles[J]. *Radiat Res*, 1977, 70(1): 91.
- [77] Baldacchino G, Vigneron G, Renault J P, et al. A nanosecond pulse radiolysis study of the hydrated electron with high energy ions with a narrow velocity distribution[J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 385(1-2): 66-71.
- [78] Wasselin-Trupin V, Baldacchino G, Bouffard S, et al. A new method for the measurement of low concentrations of  $\text{OH}/\text{O}_2^-$  radical species in water by high-LET pulse radiolysis: a time-resolved chemiluminescence study[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(38): 8709-8714.
- [79] Milosavljevic B H, LaVerne J A, Pimblott S M. Rate coefficient measurements of hydrated electrons and hydroxyl radicals with chlorinated ethanes in aqueous solutions[J]. *J Phys Chem A*, 2005, 109(34): 7751-7756.
- [80] Sauer M C, Schmidt K H, Jonah C D, et al. High-LET pulse radiolysis:  $\text{O}_2^-$  and oxygen production in tracks[J]. *Radiat Res*, 1978, 75(3): 519.
- [81] Baldacchino G, Trupin-Wasselin V, Bouffard S, et al. Production of superoxide radicals with pulse radiolysis of water with high linear energy transfer[J]. *Can J Physiol Pharmacol*, 2001, 79(2): 180-183.
- [82] Souto F J, Kimpland R H. Reactivity analysis of solution reactors for medical-radioisotope production[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2004, 213: 369-372.
- [83] Kazakov A G, Ekatova T Y, Babenya J S. Photonuclear production of medical radiometals: a review of experimental studies[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 328(2): 493-505.
- [84] Zhan W L, Xu H S, Xiao G Q, et al. Progress in HIRFL-CSR[J]. *Nucl Phys A*, 2010, 834(1-4): 694c-700c.
- [85] Yang J C, Xia J W, Xiao G Q, et al. High intensity heavy ion accelerator facility(HIAF) in China[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2013, 317: 263-265.