

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГАЛУНОВ Николай Захарович

РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Специальность 01.04.05 - оптика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Харьков - 1994

AB 29.956

Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Институте монокристаллов АН Украины
(г. Харьков)

Официальные оппоненты -

1. Доктор физико - математических наук,
профессор, академик АН Латвии
Силиньш Эдгар Александрович
(Физико-Энергетический институт АН Латвии, г. Рига)
2. Доктор физико - математических наук, профессор
Милославский Владимир Константинович
(ХГУ г. Харьков)
3. Доктор физико - математических наук,
старший научный сотрудник,
Авдеенко Анатолий Антонович
(ФТИНТ АН Украины г. Харьков)

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00801834 (0)

Ведущая организация - Институт физики АН Украины (г. Киев)

Защита состоится "1" апреля 1994 года в 14 00 часов
на заседании специализированного Совета Д 053.06.02 при
Харьковском государственном университете (310077, Харьков пл.
Свободы, 4, ауд. им. К. Д. Синельникова).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной
библиотеке Харьковского государственного университета.

Автореферат разослан "25" февраля 1994 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

В. П. ПОЙДА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Оптика сцинтилляторов охватывает как основные разделы учения о люминесценции, так и вопросы, связанные с прохождением света через вещество. В отличие от процессов, происходящих при фотовозбуждении, механизм радиolumинесценции во многом определяется начальными условиями генерации возбужденных состояний. Они, в свою очередь, зависят от условий взаимодействия ионизирующего излучения с веществом, условий образования и размена зарядовых состояний в нем.

Широкое применение органических сцинтилляторов и детекторов на их основе в задачах, где используются чувствительные приборы для регистрации ионизирующих излучений обусловило техническую необходимость в них. По сложности структуры, органические сцинтилляторы занимают широкую промежуточную область между неорганическими кристаллами и молекулярными биосистемами. Они применяются в виде кристаллических (органические монокристаллы - ОМ), а также аморфных, как твердых (пластмассовые сцинтилляторы - ПС), так и жидких растворов люминофоров (жидкие сцинтилляторы - ЖС). По этой причине изучение оптических процессов в органических конденсированных средах особенно актуально, т.к. позволяет исследовать не только их свойства, но и отрабатывать на них, как на модельных системах, приемы и методы для изучения более сложных структур.

Теория радиolumинесценции органических конденсированных сред, разработанная к началу 70-х годов в работах Биркса [1], Волтса [2] и других авторов [3], основывалась на ряде предположений лишь частично учитывающих специфику радиolumинесценции. Не учитывалось влияние особенностей процесса размена энергии зарядовых состояний на форму быстрого компонента импульса радиolumинесценции (т.е. отождествлялись кинетики формирования световой вспышки при радио- и фотовозбуждении). При описании процесса размена энергии триплетных возбуждений в областях высокой плотности активации (треки, следы, вкрапления), использовалось, без проверки пределов его применимости, "диффузионное приближение", основанное на модели диффузионно - контролируемой триплет-триплетной аннигиляции. При определении коэффициентов диффузии триплетного возбуждения D_T в расчетах выбирался радиус поперечного сечения трековых областей $r_0 \sim 10$ нм, не зависимо от удель-

них энергетических потерь dE/dx первичной частицы. Эти приближения, лежащие в основе теории, как и ряд ее менее существенных положений, привели к несоответствию результатов расчета D_T их значениям, полученным при фотовозбуждении [4], к противоречию ее предсказаний результатам экспериментов с органическими трековыми детекторами [5] и экспериментов по исследованию кинетики свечения сцинтилляторов в субнаносекундном диапазоне [6].

К моменту начала исследований по теме диссертации (начало 80-х годов) несоответствия теории и эксперимента не нашли объяснений, и, как следствие этого, сама теория, практически, не использовалась для прогнозирования свойств вновь разрабатываемых систем. Возникла необходимость в рассмотрении процесса радиолуминесценции с новых позиций, в построении теории, основанной на анализе прецизионных исследований кинетики радиолуминесценции и сравнении их с новыми результатами бурно развивающейся физики органического твердого тела [7].

Цель работы - выяснение физических механизмов явлений, определяющих процесс радиолуминесценции в органических конденсированных средах.

Основное внимание уделено теоретическому анализу и разработке альтернативных описаний процесса радиолуминесценции органических молекулярных конденсированных сред; созданию на их основе алгоритмов программ, моделирующих изучаемый процесс; развитию экспериментальных методов исследования, применительно к поставленной цели; сравнению экспериментальных данных с результатами моделирования процесса радиолуминесценции и выбору на его основе адекватной модели.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Предложена обобщенная модель радиолуминесценции органических молекулярных конденсированных сред. Она основывается на первоочередном учете процессов, отражающих специфику люминесценции молекулярных систем, возникающей под действием излучений высоких энергий. Эта модель позволяет связывать структурные и оптические характеристики объекта с параметрами его радиолуминесценции.

2. Установлено определяющее влияние процесса размена энергии зарядовых состояний на формирование импульса радиолуминесценции органических твердых тел.

3. Выяснено, что зарядовые состояния, размен энергии которых определяет разгорание импульса радиолуминесценции ОМ и ПС, возникают вследствие локализации носителей заряда на динамических мелких ловушках поляризационного происхождения.

4. Экспериментально установлено наличие корреляции между τ_0 и dE/dx , что повлекло за собой необходимость пересмотра описания процесса возбуждения органических молекулярных сред ионизирующим излучением.

5. Выяснены пределы применимости "диффузионного приближения". Установлено различие механизмов формирования медленного компонента импульса радиолуминесценции для жидкостей и твердых тел.

6. Развита новая методика, основанная на описании экспоненциальными функциями плотности вероятности воздействия светособирающей и реабсорбирующей на процесс формирования импульсов радиолуминесценции. Этот подход позволяет рассчитывать возможные искажения светового сигнала в сцинтилляторе в зависимости от его размеров, условий отражения света на поверхности и степени реабсорбции фотонов радиолуминесценции в нем.

Практическая значимость Примером практической реализации результатов, полученных в диссертационной работе, могут служить: разработанные впервые в мировой практике субнаносекундные ЖС, а также бысродействующие интенсивно светящиеся ПС (описанные в материалах двух авторских свидетельств); разделяющие ПС на основе "сшитых" полимеров; высокоэффективные разделяющие ЖС; органические субнаносекундные конверторы ультрафиолетового излучения. Разработать подобные системы удалось опираясь на результаты изучения механизма явлений, определяющих процесс радиолуминесценции органических конденсированных сред. Это позволяет и в дальнейшем прогнозировать возможные свойства создаваемых систем.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментальное обнаружение и теоретическое обоснование эффекта дополнительной задержки моментов высвечивания фотонов радиолуминесценции у органических твердых тел, а также его отсутствие у жидкостей. Величина этой задержки не зависит от условий переноса энергии электронного возбуждения доноров к ее акцепторам.

2. В механизме разгорания быстрого компонента импульса ра-

диолюминесценции органических монокристаллов и пластмассовых сцинтилляторов определяющую роль играет размен энергии зарядовых состояний.

3. Обоснование поляризационной природы ловушек, время локализации носителей заряда на которых определяет минимальную длительность фронта разгорания импульса радиолюминесценции органических твердых тел.

4. Результаты теоретических и экспериментальных исследований замедленной радиолюминесценции органических молекулярных систем; обоснование условий применимости "диффузионного приближения" при описании процесса формирования замедленной радиолюминесценции органических сцинтилляторов для времен $t > t_0$ ($t_0 \approx 50$ нс) после момента возбуждения.

5. Методика определения эффективного радиуса поперечного сечения областей высокой плотности активации Γ_0 , позволившая доказать уменьшение его величины с ростом удельных энергетических потерь dE/dx первичной частицы.

6. Различие в механизмах формирования замедленной радиолюминесценции органических сцинтилляторов с разной структурой определяется условиями возбуждения (dE/dx) и отличиями в условиях миграции энергии триплетного возбуждения в них и не зависит от того, какой тип возбуждения выбран.

7. Обоснование нового подхода в описании влияния процессов светособирания и реабсорбции на форму импульса радиолюминесценции в виде экспоненциальных функций плотности вероятности для оптически изотропных сред.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на III Всесоюзной конференции "Состояние и перспективы развития методов получения монокристаллов" (Харьков, 1985), IX Всесоюзной конференции "Сцинтилляторы-86" (Харьков, 1986), II, III Республиканских конференциях "Триплетные возбуждения в молекулярных кристаллах" (Харьков, 1986, 1988), 9, 10, 11, 12, 13 Межвузовских семинарах по органическим полупроводникам (Горький 1985, 1986, 1987, 1988, 1989), IV, V, VI Всесоюзных конференциях по органическим люминофорам (Харьков, 1984, 1987, 1990), V Республиканской школе по органическим полупроводникам (Черновцы, 1988), Всесоюзных совещаниях по молекулярной люминесценции (Таллин, 1987, Караганда 1989), 38 Всесоюзном совещании по ядерной спектроскопии и струк-

туре атомного ядра (Баку, 1988), VII Международной конференции по статистической механике химически взаимодействующих жидкостей (Новосибирск, 1989), IX и X Международных конференциях по органическому твердому телу ICCOSS-IX, ICCOSS-X (Комо, Италия, 1989 и Ванкувер, Канада, 1991), Симпозиуме "Химия и структура" (Цюрих, Швейцария, 1990), I Европейской конференции по молекулярной электронике (Падуа, Италия, 1992), 13 Общей конференции отделения конденсированных сред Европейского физического общества (Регенсбург, Германия, 1993), Межгосударственной конференции "Сцинтилляторы-93" (Харьков, 1993), VI Симпозиуме "Необычные фотоактивные твердые тела" UPS⁺ 6 (Львен, Бельгия, 1993).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 29 публикациях, включая 2 авторских свидетельства, а также в тезисах указанных выше конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, приложений и списка цитируемой литературы из 136 наименований. Объем диссертации 276 страниц, включая 40 рисунков и 19 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, дан общий анализ состояния проблемы, приведены основные положения, выносимые на защиту, обсуждены новизна и практическая значимость работы, поясняется структура диссертации.

1. Особенности радиolumинесценции органических сцинтилляторов.

1.1. Органические сцинтилляторы. Литературный обзор.

Обоснован выбор объектов исследований и приведены их наиболее важные характеристики, необходимые для дальнейших оценок. Определен набор методов исследований, позволяющий не дублируя результаты работ в области органического твердого тела, фотолюминесценции достичь цели работы, изучая особенности, присущие процессу радиolumинесценции органических конденсированных сред.

1.2. Спектральные характеристики органических сцинтилляторов.

Проведен анализ исследований спектров радио- и фотолюминесценции для ОМ, ПС и ЖС. Их идентичность указывает на сенсibilизационный характер радиolumинесценции исследуемых систем.

1.3. Сцинтилляционный процесс в органических конденсированных средах. Предварительные оценки.

Рассмотрены альтернативные описания механизмов, определяющих сцинтилляционный процесс. Решены кинетические уравнения, описывающие процесс сенсibilизированной люминесценции молекул вещества, возникающей в многокомпонентной системе под действием излучения высокой энергии. Оценены условия реализации двух предельных случаев: пренебрежимо малого и определяющего влияния размена энергии высших энергетических (с учетом зарядовых) состояний на механизм формирования импульса люминесценции такой системы. Дано толкование полученных результатов с позиции центральной предельной теоремы.

Анализ литературных данных, а также приведенные в главе 1 результаты предварительных измерений, расчетов и оценок показывают, что наиболее вероятной причиной несоответствия существовавших ранее теоретических представлений и полученных в последние годы экспериментальных данных является отсутствие исследований специфических различий между процессами радио- и фотолюминесценции от этапа возбуждения до этапа прохождения света через вещество. Поэтому в диссертации уделено внимание развитию экспериментальных методов исследования (глава 2), решению теоретических задач (§§ 3.1, 4.1, 5.1), сопоставительному анализу полученных экспериментальных и теоретических результатов и разработке на их основе обобщенной теории радиолюминесценции органических конденсированных сред (глава 6).

2. Экспериментальные методы исследования радиолюминесценции

2.1. Особенности процесса радиолюминесценции и методы их исследования.

Проанализированы существующие методы исследования и достоверность получаемых результатов. Рассмотрен комплексный подход, основанный на совместном использовании в алгоритмах расчетных программ результатов измерений интенсивности, кинетики, спектрального состава исследуемых объектов, а также их прозрачности к собственному свечению. Отмечен вклад автора в разработку используемых методик и получение экспериментальных результатов.

2.2. Методы исследования величины сигнала радиолюминесценции и прозрачности сцинтилляторов к собственному излучению.

Кратко описаны разработанные методы и установки. Определены

основные измеряемые величины.

2.3. Методы исследования кинетики радиolumинесценции.

Описаны три модификации однофотонных установок, отличающиеся своей оптической частью. Они разработаны для исследований быстрой, замедленной радиolumинесценций, а также влияния светосбора и реабсорбции на кинетику свечения изучаемых объектов (во временном диапазоне $10^{-10} + 10^{-6}$ с). Проанализированы возможные источники погрешности измерений. Оценено их влияние на процесс измерений с использованием методов машинного моделирования. Приведены описания программ обработки результатов эксперимента. Обсуждены ограничения метода, определяемые природой процесса радиolumинесценции, и возможности его дальнейшего развития.

3. Быстрая радиolumинесценция.

3.1. Радиolumинесценция, возбуждаемая в областях низкой плотности активации.

Изучена люминесценция молекулярной системы, возбуждаемой в синглетные состояния, в процессе рекомбинации носителей заряда, локализуемых на мелких ловушках. Локализация на ловушках, предшествующая рекомбинации носителей заряда, обусловит дополнительную задержку моментов генерации возбужденных состояний, а, следовательно, и излучения фотонов радиolumинесценции. Такая постановка задачи привела к необходимости решения кинетических уравнений, описывающих изменение во времени числа возбужденных молекул доноров и акцепторов при возбуждении отличном от δ -образного и стационарного [4,8]. В результате получено, что форма импульса радиolumинесценции описывается в виде:

$$i(t) = f(t) * \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где t - время после возбуждения, τ - постоянная времени высвечивания образца, $*$ - обозначение свертки:

$$X(t) * Y(t) \equiv \int_0^t X(t-\theta) \cdot Y(\theta) d\theta \quad (2)$$

Функция $f(t)$ описывает вероятность возбуждения центров люминесценции вещества в момент времени t . Если характерное время локализации τ_t носителей заряда на ловушках существенно больше характерной длительности переноса энергии электронного возбуждения, то $f(t)$ описывает дополнительную задержку моментов излучения

фотонов радиolumинесценции, определяемому процессом локализации носителей заряда на ловушках глубиной E_t . В случае множественности событий рекомбинации и малого влияния ее отдельного акта на $i(t)$, функция $f(t)$ должна носить гауссов характер. Для случая мелких ловушек показано, что $f(t)$ должна иметь тот же аналитический вид, что и функция, описывающая распределение значений E_t .

Рассмотрен случай, когда в аморфных конденсированных средах (ПС и ЖС) времена локализации носителей заряда малы ($\tau_t \rightarrow 0$) по сравнению с временами переноса энергии возбуждения доноров к ее акцепторам. Функция $f(t)$ в (1) описывается (3) т.е. выражением, справедливым для процесса δ -образного фотовозбуждения [8]

$$f(t) \sim \exp\{-[\tau_0^{-1} - \omega(t)]t\}, \quad (3)$$

где τ_0 - время затухания люминесценции (в отсутствие переноса) для молекул доноров энергии электронного возбуждения, $\omega(t)$ - вероятность переноса энергии к ее акцепторам. Для жидких невязких растворов $\omega = \text{const}$, а для твердого тела $\omega(t) \sim R_0^3 c_A (\tau_0 t)^{-1/2}$, где R_0 - ферстеровский радиус, c_A - концентрация молекул акцепторов энергии электронного возбуждения. Тогда, в отличие от ЖС на основе невязкого растворителя, для ПС крутизна фронта разгорания импульса радиolumинесценции должна уменьшаться с ростом t , вследствие уменьшения $\omega(t)$ [8], т.е. должен наблюдаться быстрый начальный участок нарастания кривой кинетики радиolumинесценции, а сама форма фронта нарастания должна, как и в случае ЖС, зависеть от c_A . Для однокомпонентных систем фронт нарастания импульса должен быть практически мгновенен. Последнее утверждение справедливо и для ОМ [1,3].

3.2. Экспериментальные исследования быстрой люминесценции органических кристаллов.

Исследовались ОМ стильбена с различной степенью структурного совершенства, а также ОМ паратерфенила, как активированные дифенилбутадиеном, так и неактивированные. Для всех кристаллов наблюдался медленный начальный участок нарастания, что приводило к аппроксимации быстрого компонента импульса радиolumинесценции выражением (1) с

$$f(t) \sim \exp\{- (t-t_0)^2 / 2\sigma^2 \}, \quad (4)$$

а не $f(t)$ (3). В (4) $t_0 \approx 3\sigma$ для всех исследованных образцов. С

увеличением среднеквадратичной разориентации блоков мозаики ОМ стильбена, либо концентрации дифенилбутадиена в ОМ паратерфенила уменьшались значения τ (1) и величины светового сигнала J . Изменение степени структурного совершенства и легирование ОМ существенно меняло спектральные характеристики их люминесценции. Параметр σ (4) практически не зависел от степени структурного совершенства ОМ, слабо менялся при его легировании и выборе иного типа кристалла. Значения σ лежали в диапазоне $\approx 0,18 + 0,38$ нс.

Ухудшение степени структурного совершенства ОМ стильбена выражалось в увеличении среднеквадратичной разориентации блоков мозаики кристалла. Это приводило к росту концентрации глубоких ловушек носителей заряда ($E_t \geq 1,0$ эВ) и экситонов ($\sim 0,24$ эВ), а, следовательно, к частичному тушению люминесценции. Легирование ОМ п-терфенила приводило к аналогичному результату. Это обуславливало уменьшение значений τ (1) и J с ростом концентрации подобных центров. Наличие столь глубоких ловушек не оказывало существенного влияния на величину σ (4). Сравнение этих результатов с результатами теоретического анализа (§ 3.1.) показывает, что наблюдаемый эффект обусловлен локализацией носителей заряда на мелких ловушках ($E_t < 0,2$ эВ), и что из гауссового характера распределения (4) должен следовать гауссов характер распределения глубин этих ловушек в энергетической диаграмме ОМ. Именно такой характер распределения ловушек носителей заряда и был получен для широкого класса ОМ ([7]) в результате изучения их полупроводниковых свойств.

3.3. Экспериментальные исследования быстрой люминесценции пластмассовых сцинтилляторов.

Исследования проводились для ПС на основе полистирола, поливинилтолуола и поливинилсилола. Исследовались системы: одно- и двухкомпонентные (содержали молекулы люминесцентной добавки). Для всех ПС наблюдался медленный начальный участок нарастания, а форма быстрого компонента импульсов радиолуминесценции наилучшим образом аппроксимировалась (1) с $f(t)$ в виде (4). Если значения τ (1), J зависели от условий переноса и определялись концентрацией добавки, то величина σ (4) - лишь типом полимерной основы. Для полистирола $\sigma \approx 0,20$ нс, поливинилтолуола и поливинилсилола $\sigma \approx 0,26$ нс. Подобный экспериментальный результат впервые был получен для поливинилтолуольных ПС в работах Бенгстона и Москин-

ского и подтвержден для тех же ПС авторами [9].

Исключение составлял образец, содержащий настолько малую концентрацию добавки ($12 \cdot 10^{-4}$ моль/моль паратерфенила в поливинилсилоле), что для него существенную роль играл радиационный механизм переноса между полимерной основой и добавкой. Форма быстрого компонента его импульса радиolumинесценции наилучшим образом описывалась (1) с

$$f(t) \sim \exp(-t/\tau_1), \quad (5)$$

и $\tau_1 \approx 0,72$ нс, что существенно превышает $\sigma \approx 0,20$ нс. Поэтому (§ 1.3.) крутизна фронта нарастания импульса радиolumинесценции определяется τ_1 и механизмом радиационного переноса между полимерной основой и добавкой.

Исследование кинетики свечения ПС на основе поливинилсилола в условиях высокой плотности возбуждения, когда треки отдельных первичных электронов перекрывались, показало, что описание формы импульса в виде (1) с $f(t)$ (4) остается справедливым, но σ уменьшается от 0,20 нс до 0,13 нс. Подобное уменьшение σ подтверждает то, что $f(t)$ описывает дополнительную задержку моментов излучения фотонов радиolumинесценции, обусловленную локализацией носителей заряда на ловушках. Только в этом случае ускорение процесса рекомбинации носителей заряда, вследствие повышения их концентрации, могло оказать заметное влияние на величину параметра σ , слабо зависящего от условий последующего переноса энергии электронного возбуждения. Расчет глубин ловушек, способных обусловить полученные для ПС значения σ , дает $E_L \leq 0,17$ эВ.

3.4. Экспериментальные исследования быстрой люминесценции жидких сцинтилляционных растворов.

Исследовались двухкомпонентные ЖС на основе толуола, п-ксилола, дитоллилметана и изопропилдифенила (вязкости 0,55, 0,65, 4,98 и 14,02 сПз, соответственно), содержащие молекулы люминесцентной добавки, а также трехкомпонентные ЖС, в которые вводились еще и молекулы ацетофенона (тушащая добавка). Для всех ЖС форма быстрого компонента импульсов радиolumинесценции соответствовала описанию (1) с $f(t)$ в виде (3) где

$$\tau_1^{-1} = \tau_0^{-1} + \omega. \quad (6)$$

Значения τ (1), τ_1 (5), J зависели от условий переноса и опреде-

лялись концентрацией добавок. Расчет τ_0 - времен затухания люминесценции толуола, в отсутствие переноса ($\omega \rightarrow 0$), проведенный по результатам измерений кинетики фронтов разгорания сцинтилляторов, дает $\tau_0 = 1,63$ нс, что хорошо согласуется с результатами прямых люминесцентных исследований толуола ($\tau_0 = 1,7$ нс [11]). Для ЖС на основе более вязких растворителей наблюдалось небольшое отклонение от описанной выше кинетики, проявлявшееся в тенденции к появлению быстрого начального участка нарастания.

Сравнение экспериментальных результатов с результатами моделирования на э. в. м. кинетики радиolumинесценции сцинтилляторов с одинаковым τ (1) показывает, что относительно кинетики люминесценции ЖС, свечение твердотельных сцинтилляторов характеризуется наличием дополнительной задержки моментов излучения фотонов радиolumинесценции. Этот крайне интересный физический результат, свидетельствующий о корреляции молекулярной упорядоченности объекта и его быстродействия, требует специального анализа, проведенного в § 6.1 диссертации. Вместе с тем, результаты, полученные в главе 3, позволяют сделать вывод о том что, в задачах, где необходимо высокое быстродействие, вопреки существовавшим представлениям [1-3], более перспективны ЖС. Практической реализацией этого вывода явилось создание, впервые в мировой практике, пригодных к промышленному выпуску, ЖС с субнаносекундным быстродействием.

4. Замедленная радиolumинесценция.

4.1. Радиolumинесценция, возбуждаемая в областях высокой плотности активации.

Рассмотрена люминесценция молекулярной системы, возбуждаемой в триплетные (Т) состояния при рекомбинации носителей заряда, образующихся в зонах высокой плотности активации (треки, вкрапления, следы). Задача сводится к решению системы кинетических уравнений, описывающих изменение в процессе Т-Т -аннигиляции

$$T_1 + T_1 \rightarrow \begin{cases} S_1 + S_0 \rightarrow h\nu + 2 S_0 \\ T_1 + S_0 \\ \dots \end{cases} \quad (7)$$

низших триплетных возбужденных состояний - T_1 , а также низших синглетных возбужденных состояний - S_1 для системы, у которой основное состояние - S_0 - синглетное. У такой системы переход $T_1 \rightarrow S_0$ запрещен по мультиплетности и поэтому взаимодействия, опи-

сываемые (7) могут проходить лишь по обменно - резонансному механизму. Возможны два случая. Концентрация T_1 - состояний очень велика, и среднее расстояние между ними удовлетворяет условиям возникновения обменного взаимодействия. Слияние T_1 - состояний происходит вследствие их диффузии ("диффузионное приближение"). Во втором случае синглетный канал (7) приведет к излучению фотонов с той же энергией $h\nu$, что и для быстрой люминесценции, но с задержкой во времени, обусловленной длительностью процесса сближения T_1 - состояний, т.е. к появлению замедленной люминесценции [2,4]. Анализ результатов исследований интенсивности и кинетики замедленной радиoluminesценции органических сцинтилляторов позволил определить, что "диффузионное приближение" справедливо для $t > 50$ нс. Попытки проводить аппроксимацию для более ранних моментов времени t (как это делалось в [2]) могут привести к существенным ошибкам. В результате решения кинетических уравнений получено, что форма импульса замедленной радиoluminesценции может быть представлена в виде

$$I(t) = M(t) \cdot \exp(-2\beta t) \cdot (1 + t/t_D)^{-1/2}, \quad (8)$$

где β - константа скорости мономолекулярного тушения люминесценции, для $t < 50$ нс $M(t) = M = \text{const}$,

$$t_D = r_0^2 / 4D_T, \quad (9)$$

r_0 - характерный радиус поперечного сечения области высокой плотности активации, D_T - коэффициент диффузии триплетных возбуждений. В (8) l определяется наименьшей из двух величин - размерности диффузии l_1 ($l_1 < 3$ для оптически анизотропных систем), и размерности возбуждения l_2 . Значение l_2 определяется dE/dx ионизирующей частицы. Для $dE/dx > 10^0$ МэВ/см образуются треки - области с цилиндрической симметрией ($l_2 = 2$), а для $dE/dx < 10^0$ МэВ/см следы со сферической симметрией ($l_2 = 3$).

Анализ физических процессов, определяющих значения величин, входящих в (9), позволил предложить метод определения r_0 , основанный на сравнении результатов экспериментов по исследованию радио- и фотoluminesценции. Значения D_T не зависят от типа возбуждения и определяются условиями переноса энергии T - возбуждения в исследуемом объекте. Значения r_0 определяются процессом взаимодействия первичного излучения с веществом и не зависят от условий последующего переноса энергии электронного возбуждения в

нем. При данном типе возбуждения γ_0 , в конечном счете, определяется величиной эффективного атомного номера вещества, который, как показывает расчет (§ 1.1), для органических молекулярных конденсированных сред, используемых в качестве сцинтилляторов, отличается менее чем на 5 %. Поэтому, для объектов, у которых определено D_T в экспериментах при фотовозбуждении, по кинетике замедленной радиолуминесценции можно определить t_D (8) и, следовательно, γ_0 (9). Используя γ_0 , полученное для измерений с тем же источником, можно определять D_T для других объектов и иной геометрии облучения.

4.2. Экспериментальные исследования замедленной люминесценции органических кристаллов.

Исследовались ОМ стильбена с различной степенью структурного совершенства, паратерфенила, как неактивированные, так и активированные дифенилбутадиеном, а также ОМ антрацена. Образцы имели форму параллелепипеда, оси которого ориентировались относительно кристаллографических осей a , b и c' . Для всех ОМ кинетика свечения в диапазоне $t = 50 + 2000$ нс хорошо описывалась зависимостями вида (8). При описании с $\beta = 0$ ухудшение степени структурного совершенства ОМ приводило к уменьшению вклада импульса замедленной люминесценции M (до двух - трех раз) в общую интенсивность свечения и увеличению t_D . Эти же кривые удается описать с неизменным M , но увеличивающимся β . Возможность двойного подхода в описании формы замедленной люминесценции обусловлена небольшим диапазоном изменения концентрации рассматриваемых центров. Увеличение t_D свидетельствует о том, что влияние центров захвата на форму замедленной люминесценции можно описать как ограничение на длину диффузии T - экситонов.

В экспериментах с ОМ антрацена были получены значения γ_0 для выбранных источников ионизирующего излучения. Использовался известный результат, что при фотовозбуждении для коэффициентов диффузии T - экситонов в кристаллографической плоскости ab , $D_T \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с [2 - 4, 8]. Значения D_T для других ориентаций трека частиц относительно кристаллографических осей ОМ антрацена и стильбена находились в хорошем соответствии с имеющимися литературными данными. Эти значения были рассчитаны согласно (9) на основании результатов исследования кинетики замедленной люминесценции (t_D) величины γ_0 , полученной для данного типа возбужде-

ния. Вопреки ранее принимавшимся оценкам ($\tau_0 \sim 10$ нс не зависимо от условий возбуждения [2]), значения τ_0 уменьшались с увеличением dE/dx первичного излучения и находились в пределах $50 + 100$ нс для $dE/dx = 10^4 + 10^{-2}$ Мэв/см. Подобные оценки (в отличие от [2]) согласуются с представлениями, полученными в 70-е, 80-е годы при изучении органических трековых детекторов [5]. Они указывают на то, что основной вклад в генерацию T- состояний вносят взаимодействия зарядовых состояний, происходящие не в обедненной ими области ядра трека, а в области его ореола (halo [5]), где их концентрация, непосредственно после возбуждения, максимальна.

Для всех исследованных однокомпонентных ОМ наблюдалась анизотропия значений t_D , а следовательно, и D_T (9) при облучении нейтронами и α - частицами ($dE/dx \geq 10^1$ Мэв/см). У легированных ОМ п-терфенила с ростом концентрации молекул люминесцентной добавки эта анизотропия уменьшалась.

Полученные результаты хорошо согласуются с тем фактом, что при комнатной температуре перенос энергии T- возбуждений в ОМ обусловлен механизмом миграции локализованных молекулярных T- экситонов. Наличие центров захвата приведет к повышению вероятности протекания процесса (7) на них, когда захват одного из экситонов будет предшествовать приходу второго и их аннигиляции. Максимальная концентрация T- экситонов достигалась при облучении α - частицами ($dE/dx \sim 10^4$ Мэв/см). Даже для этого случая, она для $t \geq 50$ нс не превышает $(3+5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, или один T- экситон на 10^5 молекул ОМ, что значительно меньше концентрации ловушек, возникающих в местах искажений решетки, связанных с введением молекул добавки (0,05+1%), наличием границ блоков в несовершенных ОМ и т. д. Поэтому кинетика замедленной люминесценции, зависящая от условий протекания процесса (7) на этих центрах, чувствительна к наличию подобного рода искажений решетки ОМ.

4.3. Экспериментальные исследования замедленной люминесценции жидких сцинтилляторов.

Исследовались двух-, трех- и четырехкомпонентные составы на основе α - метилнафталина, п- ксилола и ряда других основ. В качестве вторичного растворителя в ксилольные ЖС вводился нафталин (8,4 мол. %). Составы содержали люминесцентные добавки, а некоторые из них и молекулы добавок - сместителей спектра. Для уменьшения влияния тушащего действия кислорода на замедленную люми-

несценцию ЖС они помещались в отпаянную стеклянную кювету и предварительно обескислороживались.

Медленный компонент импульса радиolumинесценции хорошо описывался функциями вида (8). В отличие от ОМ, не наблюдалась анизотропия в значениях t_D не только при облучении фотонами γ -излучения, но и нейтронами. Значения t_D , а следовательно, и D_T не зависели от типа и концентрации добавок и отличались лишь для ЖС, имеющих разную основу. Вклад медленного компонента импульса радиolumинесценции существенно зависел от типа используемой добавки. Для составов, где вероятность переноса энергии синглетного возбуждения от молекул основы к молекулам добавки была выше, интенсивность замедленной люминесценции увеличивалась. Следовательно, формирование импульсов замедленной радиolumинесценции определяется аннигиляцией (7) T- возбуждений молекул основы. Энергия нижнего T- состояния нафталина меньше, чем у ксилола и поэтому для ЖС на основе ксилола процесс (7) должен происходить между триплетно - возбужденными молекулами нафталина. Значения D_T колебались в пределах $(0,6 \div 0,9) \times 10^{-5}$ см²/с и $(1,7 \div 2,0) \times 10^{-5}$ см²/с для ЖС на основе α - метилнафталина и п- ксилола, содержащего нафталин, соответственно. Расчет коэффициентов диффузии D молекул α - метилнафталина в α - метилнафталине и нафталина в п- ксилоле дает $0,4 \cdot 10^{-5}$ см²/с (т.е. $\sim 2D_T$) и $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с ($\sim D_T$), соответственно. Соотношение $D_T \simeq D$ для ЖС на основе ксилола обусловлено тем, что концентрация нафталина в них много меньше концентрации ксилола. Следовательно, возможен лишь диффузионно - контролируемый обмен энергии T- возбужденных молекул нафталина. Из соотношения $D_T \simeq 2D$, полученного для ЖС на основе α - метилнафталина, следует, что влияние материального и безызлучательного переноса энергии T- возбуждения молекул основы на процесс формирования импульса замедленной люминесценции сравнимы. Таким образом, помимо возможности безызлучательного переноса энергии T - возбуждения по молекулам основы, определяемого высокой вероятностью обменных взаимодействий в столкновениях между ними [4], для ЖС существует не менее высокая вероятность переноса, обусловленная материальной диффузией T- возбужденных молекул основы.

4.4. Экспериментальные исследования замедленной люминесценции пластмассовых сцинтилляторов.

Исследовались ПС на основе полистирола, а также сополимеров

стирола и этиленгликольдиметакрилата, содержавшие одинаковые люминесцентные добавки. Во втором случае полимерные макромолекулы "сшивались" промежуточными цепочками, образуя сетчатый полимер, у которого среднее расстояние l между двумя сшивающими мостиками удавалось менять от 22 до 11 нм. Для случаев α - и нейтронного возбуждения среднее расстояние между двумя T- состояниями в треке $R_T \sim 30$ и 50 нм, соответственно.

Аппроксимировать результаты измерений кинетики медленного компонента импульса радиolumинесценции функцией (8) удавалось лишь для сетчатых полимеров при α -возбуждении ($t_D = 45$ нс) и нейтронном ($t_D \sim 10$ нс). С увеличением $R_T \cdot l$ вклад медленного компонента свечения уменьшался. Для случая γ -возбуждения и во всех экспериментах с ПС на основе стирола вклад медленного компонента не превышал долей процента, т.е. интенсивности набора фоновых событий. Изменение концентрации и вида люминесцентной добавки для "сшитых" полимеров, как и в случае ЖС, оказывало влияние на формирование замедленной люминесценции лишь в той степени, в какой оно влияло на условия переноса энергии синглетного возбуждения молекул основы к молекулам добавки. Значение $t_D = 45$ нс (при $r_0 \sim 50$ нм для α -возбуждения) дает $D_T \sim 1,4 \cdot 10^{-4}$ см²/с, что близко к $D_T \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с, полученному для случая диффузии T- экситонов в плоскости ab OM p-терфенила. Эти данные согласуются с представлениями о миграции локализованных T- экситонов в двумерной полимерной шивке, трансляционная симметрия которой обуславливается сшивающими цепями. При нейтронном возбуждении полученное значение t_D приводит к D_T на порядок выше, что не может быть объяснено с позиций распространения локализованных T- экситонов в органических молекулярных системах. Непротиворечиво данный результат удастся интерпретировать лишь следующим образом. При облучении нейтронами размер "сшитой" области становится меньше характерных размеров трека. Возбуждения, возникающие в пределах одного трека, попадают в соседние "сшитые" области, либо между ними и не могут сблизиться до расстояний обменного взаимодействия. Эффективность процесса (7) резко падает. Описание формы импульсов замедленной люминесценции (8) с $\beta = 0$ становится несправедливым. Подобное представление подтверждается наблюдаемым уменьшением интенсивности замедленной люминесценции с увеличением $R_T \cdot l$. Следует отметить, что те же кривые удовлетво-

рительно описывались (8) с $t_D = 45$ нс и с β , увеличивающимся с ростом $R_T \cdot l$. Если данное описание справедливо, то при γ -возбуждении интенсивность медленного компонента должна упасть еще сильнее. Это наблюдалось в эксперименте.

5. Светособирание и реабсорбция.

5.1. Искажения сигнала радиolumинесценции, проходящего через сцинтиллятор.

Сенсибилизированный характер явления радиolumинесценции в сложных системах определяет тот факт, что спектр их люминесценции - это спектр свечения молекул добавки. Поэтому такое свечение наблюдается в диапазоне длин волн, где закон дисперсии для основного вещества сцинтиллятора нормальный. Для самих же молекул добавки, обычно обладающих нормальным стоксовым сдвигом, этот диапазон соответствует аномальному закону дисперсии. Отражение света на поверхности сцинтиллятора может носить как зеркальный, так и диффузный характер [10]. Поэтому искажения формы сигнала и уменьшение его интенсивности, возникающие при прохождении импульса радиolumинесценции через сцинтиллятор, связаны, как минимум, с двумя группами причин: реабсорбцией света в его объеме и отражением на поверхности. Для описания процессов в такой системе необходимы два независимых условия. Ими могут быть число фотонов J_1 , выходящих из образца, и вероятность $i_1(t)$ того, что в момент времени t после возбуждения в выходном окне сцинтиллятора будет зарегистрирован фотон радиolumинесценции (кинетика свечения). Влияние процессов светособирания и реабсорбции на процесс формирования светового сигнала тем больше, чем больше длина пути света в образце, поэтому их влияние будет пренебрежимо малым лишь для образцов малых размеров. Величину J_1 обычно определяют по току фотоприемника, регистрирующего свет сцинтиллятора.

$$J_1 = J \cdot \theta, \quad (10)$$

где J - значение интенсивности свечения для образца малых размеров, θ - величина, определяющая ослабление света при его прохождении через сцинтиллятор. С учетом конечного быстрогодействия аппаратуры, описываемого аппаратной функцией $f_{ан}(t)$, $i_1(t)$ представляется уравнением (11), содержащим свертку нескольких функций

$$i_1(t) = i(t) * f(t) * f_{\text{ан}}(t) \quad (11)$$

где $f(t)$ - описывает влияние светособирания и реабсорбции на форму сцинтилляционной вспышки, $i(t)$ - функция, описывающая ее форму для образца малых размеров. Изучить механизм влияния светособирания и реабсорбции на формирование сигнала в сцинтилляторе можно моделируя его методом Монте - Карло, варьируя соответствующие параметры при сравнении результатов расчета и эксперимента. Если такое моделирование для параметра θ (10) представляет реальную задачу [10], то подобная процедура для $f(t)$, вряд ли может считаться целесообразной. Моделирование $f(t)$, входящего в многократную свертку функций ($i(t)$ - сама представляется в виде свертки), требует при подборе параметров многократного построения $i_1(t)$.

Рассмотрена задача о прохождении δ -образной вспышки (N_0 - фотонов в момент времени $t = 0$) через сцинтиллятор. Если $\beta(\lambda)$ - вероятность выхода фотонов с длиной волны λ , определяемая потерями света в сцинтилляторе, слабо меняется для исследуемого спектрального диапазона, то влияние процессов светособирания и реабсорбции на форму световой вспышки можно описать экспоненциальной функцией плотности вероятности

$$f(t) \sim \exp(-t/\sigma), \quad (12)$$

где σ^{-1} - среднее значение β для рассматриваемого диапазона длин волн. В случае, когда для каждого из n участков спектра справедливо данное утверждение, но σ_i ($i = 1, \dots, n$) не равны между собой, для оптически изотропных систем

$$\sigma^{-1} = \sum_{p=1}^n \sigma_p^{-1} \quad (13)$$

Такой подход позволяет, задав в $f(t)$ (11) в аналитическом виде (12), рассчитать по данным эксперимента значения σ , а затем сравнивать функции (12) с результатами моделирования методом Монте-Карло. Это сокращает время расчета параметров на несколько порядков, делая тем самым подобную задачу реальной. Для наиболее важных, с практической точки зрения, конфигураций образцов (цилиндр и брусок) предложен модифицированный метод Монте - Карло, позволяющий сократить время расчета еще в несколько раз.

5.2. Экспериментальные исследования влияния светособирания и реабсорбции на форму импульса радиolumинесценции быстродействующих сцинтилляторов.

Исследованы быстродействующие ПС и ЖС. Показано, что для образцов малых размеров (для цилиндров высотой до 10 мм и диаметром основания до 25 мм) влиянием процессов светособирания и реабсорбции на форму световой вспышки можно пренебречь. Важный, с практической точки зрения, результат был получен при использовании тонких (≤ 4 мм) быстродействующих ЖС и ПС в качестве конверторов ультрафиолетового излучения неорганических монокристаллов BaF_2 . Излучение конвертировалось из спектрального диапазона $170 + 250$ нм в диапазон длин волн с максимумом в районе $390 + 420$ нм. Времена свечения такой системы менялись от 1,2 до 0,8 нс, при изменении отражающего покрытия (фторопласт либо черный эбонит, соответственно). Собственное время высвечивания $BaF_2 \approx 0,7$ нс. Энергетическое разрешение на γ - линии ^{137}Cs (661 кэВ), вследствие применения таких конверторов, ухудшалось с 18% до 21%. Результаты, полученные с ПС и ЖС полностью определялись их собственным быстродействием и эффективностью, а не процессами светособирания и реабсорбции.

5.3. Экспериментальные исследования пластмассовых сцинтилляторов большого размера.

Исследовались двух- (содержали люминесцентную добавку) и трехкомпонентные (содержали люминесцентную и спектросмещающую добавки) системы на основе полистирола и поливинилсилола. Образцы имели форму цилиндров и параллелепипедов (брусков). Исследования проводились для ПС с зачерненной боковой поверхностью, покрытой зеркальным (полированный алюминий) и диффузным (эмаль ВЛ-548) отражателем. Коэффициенты отражения ρ измерялись на шаровом фотометре ФМШ-56, коэффициенты преломления n на рефрактометре ИРФ-22.

Исследования кинетики радиolumинесценции для цилиндрических ПС показали, что форма вспышки хорошо аппроксимировалась функциями вида (11) с $f(t)$ (12) и

$$\sigma^{-1} = \sigma_{cc}^{-1} + \sigma_p^{-1} = \frac{V}{\alpha L} - \frac{\Delta V}{\alpha_d L}, \quad (14)$$

где V - скорость света для материала сцинтиллятора ($V = c/n$), L -

длина образца, α - безразмерный параметр аппроксимации, α_d - это α , получаемое для диффузного характера отражения фотонов на боковой поверхности, σ_{cc} - значения σ , определяемые лишь процессом светособирания. В отсутствие реабсорбции $\sigma = \sigma_{cc}$. Для полистирола $V = 1,91 \cdot 10^{10}$ см/с, а для поливинилсилола $1,88 \cdot 10^{10}$ см/с. Величина ΔV не зависела от L , типа полимерной основы и характера отражения света на боковой поверхности. Значения α зависели от ρ и характера отражения света и не зависели от вида полимерной основы. Для сцинтилляторов небольших размеров ($L \leq 50$ мм) наблюдалось незначительное уменьшение α с ростом L и коррелирующее с ним смещение спектра люминесценции в более длинноволновую область за счет реабсорбции. Величина $\alpha+1$ показывает, во сколько раз скорость распространения импульса радиolumинесценции меньше скорости пролета фотонами сцинтиллятора без перепоглощений, рассеиваний и отражений. Для полистирола $\alpha+1$ равнялось 4,8 и 1,5, а для поливинилсилола 3,1 и 1,2 при диффузном и зеркальном характере отражений, соответственно. Экспериментально полученные значения $\sigma_p < 0$ обусловлены тем, что слагаемое σ_p^{-1} в (14) описывает ситуацию, характерную для аномального закона дисперсии. Наличие в нем α_d указывает на то, что влияние на форму импульса радиolumинесценции реабсорбции, в оптически изотропных объектах (ПС), эквивалентно влиянию светособирания в дополнительном световоде с диффузным характером отражения света на его поверхности. Подобная ситуация физически обусловлена равной вероятностью испускания во всех направлениях молекулами добавки поглощенных фотонов люминесценции.

Исследования кинетики радиolumинесценции и прозрачности сцинтилляторов к собственному излучению позволили получить необходимые данные для моделирования процесса формирования импульса радиolumинесценции под действием светособирания и реабсорбции. Экспериментальная проверка полученных результатов проводилась на полистирольных ПС в виде цилиндров и брусков. Расчет методом Монте - Карло по модифицированной методике проводился для 10^4 и 10^5 фотонов (для э. в. м. ЕС-1033 время расчета 260 с и 2470 с, соответственно). Точность описания $f(t)$ определялась по невязке

$$\varepsilon = N^{-1} \cdot \left\{ \sum_{n=1}^N [f_1(t_n) - f_2(t_n)]^2 \right\}^{1/2} \quad (15)$$

где $f_1(t)$ - это $f(t)$ из (12) с σ , определяемым при аппроксимации

экспериментальных кривых выражением (11), а $f_2(t)$ - это $f(t)$, рассчитанное методом Монте-Карло, n - номер канала многоканального анализатора импульсов, накапливающего информацию в N каналах. С ростом L от 25 до 300 мм ϵ падало от 1,96 до 1,98 (для расчета с 10^5 фотонов), что связано с сужением спектра радиolumинесценции при прохождении света через сцинтиллятор. Это не учитывается в расчетах методом Монте-Карло.

6. Процессы, обуславливающие механизм радиolumинесценции органических конденсированных сред.

6.1. Особенности механизма явлений, определяющих радиolumинесценцию органических конденсированных сред.

Полученные в диссертационной работе результаты позволили обосновать новый подход к описанию процесса радиolumинесценции органических молекулярных конденсированных сред. Он основан на учете физических механизмов, определяющих специфику процесса люминесценции подобных систем, возникающей под действием ионизирующего излучения. К таким особенностям, в первую очередь, следует отнести наибольшую вероятность генерации возбуждений в процессе рекомбинации зарядовых состояний (природа которых обсуждается ниже), различие условий возникновения последних, их рекомбинации для случаев возбуждения вещества излучением с разным dE/dx , немонохроматичность спектров радиolumинесценции, смешанный характер отражения ее фотонов на границах исследуемого образца при их распространении. Этот новый подход основан на анализе литературных данных, физических результатов, полученных в диссертационной работе, и, сделанных на их основе, новых оценках относительного вклада процессов в формирование светового сигнала в сцинтилляторе. Он позволил снять противоречия экспериментального материала с более ранними теоретическими представлениями.

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом приводит к образованию вторичных носителей заряда. В зависимости от их энергии они теряют ее во взаимодействиях вблизи точек их возникновения, создавая зоны высокой плотности активации, либо достаточно далеко от траектории первичной частицы, возбуждая и ионизируя молекулы вещества в зонах низкой плотности активации. Экспериментальные результаты, полученные в диссертационной работе, позволяют уточнить соотношение энергий, теряемых в этих зо-

нах, и характер их размена для случаев различных dE/dx . Процессы генерации возбужденных состояний в этих областях обладают своей различающейся спецификой. В зонах низкой плотности активации ситуация может быть описана в рамках "оптического" приближения. Возникает быстрая люминесценция. В зонах высокой плотности активации взаимодействие термализовавшихся зарядовых состояний (которые можно описать как дублетные либо квинтетные состояния) приводит к преимущественной генерации T- возбуждений, переход в которые в случае фотовозбуждения запрещен по мультиплетности. Анализ условий возбуждения молекул вещества под действием ионизирующего излучения позволил объяснить экспериментально - наблюдаемый низкий выход радиolumинесценции (обычно, на несколько порядков меньше, чем при фотовозбуждении). Основные энергетические потери происходят за времена $\leq 10^{-11}$ с после возбуждения вследствие бимолекулярных, концентрационно - контролируемых процессов (7).

Длительность диффузионно - контролируемого процесса формирования импульса замедленной радиolumинесценции - $10^{-6} + 10^{-7}$ с и поэтому промежуточная локализация носителей заряда на мелких ловушках не оказывает на нее ощутимого влияния. На формирование импульса быстрой радиolumинесценции этот процесс оказывает существенное влияние. Эффект дополнительной задержки моментов излучения фотонов радиolumинесценции, описанный в главе 3, может обуславливаться ловушками глубиной $E_t \leq 0,17$ эВ. Исследование их природы показывает, что это ловушки поляризационного происхождения. Действительно, для твердотельных систем результат взаимодействия локализовавшегося носителя заряда с индуцированными на соседних молекулах диполями можно представить в виде углубления ловушки на величину δE_t . Ее значение слабо различается для исследуемых систем ($\delta E_t \sim 0,1$ эВ [7]). Поэтому глубина исходной ловушки $E_t - \delta E_t \leq 0,07$ эВ. Таким образом, наличие очень мелких ловушек носителей заряда, большинство из которых может быть создано за счет температурно - активируемых колебаний решетки ОМ или фрагментов макромолекул ПС, вполне объясняет возникновение дополнительной задержки моментов излучения фотонов радиolumинесценции, описываемой (4). Теория радиolumинесценции должна базироваться на учете образования молекулярных поляронов в органических твердых телах. Это объясняет и экспериментально обнару-

женное соответствие формы сцинтилляционной вспышки для ЖС описанию (1) с $f(t)$ (3). Для ЖС, вследствие эффективных диффузионных процессов, возникновение устойчивого поляризационного окружения иона возможно лишь на расстояниях ≤ 1 нм, т.е. сравнимых с размером молекулы. Следовательно, длительность процесса рекомбинации будет определяться характерной частотой столкновений молекул ($\sim 10^{12}$ с $^{-1}$). При достаточно высоких плотностях возбуждения скорость процесса рекомбинации носителей заряда определяется их концентрацией. Согласно полученным результатам, в отличие от представлений, развитых в [6], такой процесс не должен иметь каких-либо особых, не зависящих от условий возбуждения ограничений, в том числе и для твердого тела. Поэтому, длительность процессов, описываемых (4), может уменьшаться с увеличением плотности возбуждения.

Специфика процессов светособирания и реабсорбции, в случае радиolumинесценции, связана с широким спектральным диапазоном длин волн ее света и ее сенсibilизированным характером. Реально используемые сцинтилляционные системы, где вклад этих процессов в формирование светового сигнала существенен (ПС и ЖС) - оптически изотропны. Для них влияние реабсорбции эквивалентно влиянию на форму импульса радиolumинесценции светособирания в дополнительном световоде с диффузным характером отражения света на поверхности. Скорость распространения импульса радиolumинесценции $V_{эф}$ через сцинтиллятор, даже для образцов с не очень сложной геометрией (цилиндр, брусок), может быть в два, три раза меньше скорости V пролета фотона света через сцинтиллятор без отражений и перепоглощений. Наиболее сильный эффект на уменьшение $V_{эф}$ оказывает диффузное отражение и перепоглощение фотонов. В их отсутствие для образцов той же геометрии $V = (1,2 + 1,5) V_{эф}$.

6.2. Возможности радиolumинесцентных исследований оптических и полупроводниковых свойств органических конденсированных сред.

Полученные в диссертации новые представления о механизме радиolumинесценции органических конденсированных сред позволяют не только устранить противоречия накопленного экспериментального материала с более ранними теоретическими представлениями, но и закладывают основу для дальнейших, более масштабных исследований радиolumинесценции этих объектов. Специфика возбуждения люминес-

ценции органических молекулярных сред ионизирующим излучением обусловлена процессами размена энергии, как возбужденных, так и зарядовых состояний. Кажущаяся сложность картины облегчается тем, что, как следует из приведенных в работе результатов, различные параметры импульса радиolumинесценции определяются различными свойствами люминесцирующего объекта. Анализ зависимостей, приведенных в работе показывает, что параметры кинетики разгорания импульсов радиolumинесценции определяются системой мелких ловушек, а спад медленного компонента - системой глубоких ловушек носителей заряда органических твердых тел. Результаты исследования кинетики и интенсивности свечения коррелируют с их спектральными характеристиками, наличием центров захвата носителей заряда и возбуждения в них, а для твердых тел - и с их структурным совершенством. Существующие достижения в физике твердого тела органического вещества позволяют связывать наличие подобных центров со структурными особенностями объекта [7]. Использование подобного подхода позволило оценивать структурное совершенство ОМ и размеры "сшитых" областей ПС. Особое место радиolumинесцентный метод может занять в задачах, где необходимо исследование нестационарных состояний (например, ловушки носителей заряда поляризационного происхождения). Большие возможности в варьировании структурой объектов позволяют использовать их как модельные. Наряду с результатами исследований процессов светособирания и реабсорбции подобная информация позволяет прогнозировать люминесцентные свойства создаваемых систем. Так, были впервые созданы ЖС с субнаносекундным быстродействием, быстродействующие органические конверторы излучения монокристаллов BaF_2 , получены параметры радиolumинесценции для ПС больших размеров, позволяющие рассчитывать их необходимые размеры и конфигурацию, в зависимости от конкретных условий задачи.

Полученное описание процесса радиolumинесценции и основанные на нем методические приемы исследования позволяют:

- распространить их на изучение процессов переноса энергии возбуждения в более сложных органических структурах, а затем использовать эти результаты при исследовании биологических систем;
- изучать механизм процессов, происходящих в органическом твердом теле, при генерации динамических ловушек носителей заряда;

- в задачах радиобиологии и радиомедицины моделировать и непосредственно изучать процессы, возникающие в областях высокой плотности активации (треки, следы, вкрапления) сложных органических объектов;
- создать банк данных для расчета современных, сложных детектирующих систем большого объема, используемых в ядерной физике и физике элементарных частиц, систем, потребность в которых определяется на сегодняшний день сотнями, тысячами тонн.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Изучение радиолюминесценции органических молекулярных конденсированных сред, основанное на исследовании процессов, характерных для радиационного возбуждения, привело к получению новых физических результатов.

1. Впервые сделан вывод об определяющем влиянии процесса размена энергии зарядовых состояний на кинетику формирования световой вспышки в органических твердых телах. Влияние подобного процесса на форму импульса радиолюминесценции в вязких жидкостях пренебрежимо мало.

2. Впервые показано, что дополнительная задержка моментов излучения фотонов радиолюминесценции в ОМ и ПС определяется длительностью процессов локализации носителей заряда на мелких ловушках поляризационного происхождения.

3. Оценка глубин ловушек, локализация носителей заряда на которых определяет дополнительную задержку моментов излучения фотонов радиолюминесценции, показывает, что их формирование может быть обусловлено даже температурно - активируемыми колебаниями решетки ОМ, либо фрагментов макромолекул ПС.

4. Впервые определена тенденция к уменьшению поперечных размеров (r_0) областей высокой плотности активации, а, следовательно, и к нелинейности увеличения плотности возбуждения в них с ростом dE/dx .

5. Доказано, что механизм энергетических потерь, определяющий низкий выход радиолюминесценции, основан на концентрационно - контролируемом процессе триплет - триплетной аннигиляции, происходящем между триплетно - возбужденными молекулами вещества в областях треков первичных частиц.

6. Определены пределы применения "диффузионного" приближе-

ния в описании механизма формирования импульса замедленной радиолюминесценции и особенности протекания этого процесса в твердых и жидких органических молекулярных системах.

7. Впервые обнаружено влияние глубоких ловушек носителей заряда и экситонов на форму медленного компонента импульса радиолюминесценции органических твердых тел.

8. Разработан новый подход к описанию влияния процессов светособирания и реабсорбции на формирование светового сигнала в сцинтилляторе, основанный на его представлении с помощью экспоненциальных функций плотности вероятности.

Полученные результаты послужили основой для создания новых представлений о механизме процесса радиолюминесценции. Этот новый подход к описанию исследуемого процесса позволил снять противоречия накопленного экспериментального материала [5-7, 9] с более ранними теоретическими представлениями [1-3]. Новые представления о механизме радиолюминесценции органических конденсированных сред обосновывают целесообразность дальнейшего более широкого проведения работ в этой области, использования полученных результатов для моделирования процессов в биологических системах, изучения динамических ловушек носителей заряда, исследования процессов в треках ионизирующих излучений в органическом веществе, моделирования сложных детектирующих устройств для ядерной физики и физики элементарных частиц.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Галунов Н.З. Особенности механизма формирования импульсов света сцинтилляций в быстродействующих органических сцинтилляторах. // Журнал прикл. спектроскопии. - 1983, т. 39, № 4. С. 659 - 663.
2. Галунов Н.З., Ген Н.С., Кристаль Е.Е., Цирлин Ю.А. Установка для исследования формы импульсов света сцинтилляций тонких сцинтилляторов методом счета отдельных фотонов // Приборы и техника эксперимента. - 1983. - № 3. - С. 49 - 51.
3. Галунов Н.З., Копина И.В., Мицай Л.И., Цирлин Ю.А. Исследование диффузии света сцинтилляции на форму сцинтилляционного импульса в пластмассовых цилиндрических сцинтилляторах. // Приборы и техника эксперимента. 1983. - № 4. - С. 81 - 83.
4. Красовицкий Б.М., Галунов Н.З., Лысова И.В., Афанасиади Л.Ш., Цирлин Ю.А. Жидкий сцинтиллятор Ас. № 1163625 1985.

5. Будаковский С.В., Галунов Н.З., Крайнов И.П., Мнацаканова Т.Р. Влияние контролируемых электроакцепторных примесей на радиoluminesценцию монокристаллов стильбена // Журнал прикл. спектроскопии. - 1986. - Т. 44, № 6. - С.1012 - 1015.
6. Галунов Н.З., Цирлин Ю.А. Некоторые особенности процесса формирования импульсов радиoluminesценции в органических монокристаллах и химически чистых жидких сцинтилляционных растворах и их способность к отдельной регистрации ионизирующих излучений. М.: НИИТЭХИМ, 1987. - 43 С.
7. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Цирлин Ю.А. Исследование формы сцинтилляционных импульсов быстродействующих жидких сцинтилляторов // Приборы и техника эксперимента. - 1988. - № 5. - С.62 - 64.
8. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Цирлин Ю.А., Шишов Н.И. Определение коэффициентов диффузии триплетного возбуждения в органических молекулярных системах на основе невязких растворителей // Журнал прикл. спектроскопии. - 1988. - Т. 49, № 6. - С.994 - 997.
9. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Лысова И.В., Цирлин Ю.А., Шишов Н.И. Жидкие сцинтилляторы с высокой $n-\gamma$ разделяющей способностью // Приборы и техника эксперимента. - 1988. - № 6. - С.58 - 60.
10. Будаковский С.В., Галунов Н.З., Крайнов И.П., Семиноженко В.П. Особенности структуры и радиoluminesцентных характеристик монокристаллов стильбена, выращенных из расплава, содержащего электроакцепторные примеси // ДАН УССР, Сер. А (Физические и техн. науки) 1989. - № 1. - С.46 - 48.
11. Krainov I.P., Galunov N.Z., Budakovsky S.V. The influence of controlled electron - seeking addition agents of the melt on stilbene single crystal structure and radioluminescence properties // Crystal Research and Technology 1989. - Vol. 24, No.2. - P. 193-197.
12. Афанасиади Л.Ш., Валбис Я.А., Галунов Н.З., Лысова И.В., Цирлин Ю.А. Быстродействующий жидкий сцинтиллятор - конвертор излучения $Ba F_2$ // Приборы и техника эксперимента. - 1989. - № 1. - С.77 - 79.
13. Будаковский С.В., Галунов Н.З., Мнацаканова Т.Р., Цирлин Ю.А., Шишов Н.И. Определение анизотропии коэффициентов

- диффузии триплетных экситонов в смешанных монокристаллах на основе паратерфенила // В кн. Динамика возбуджений в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка. 1989. - С. 83 - 87.
14. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Цирлин Ю.А., Шишов Н.И. Некоторые особенности триплет - триплетной аннигиляции в жидких сцинтилляторах // В кн. Динамика возбуджений в молекулярных кристаллах. Киев: Наукова думка. 1989. - С. 105 - 109.
 15. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Кузнеценко А.В., Лебедев В.Н., Лысова И.В., Шишов Н.И. Временное и энергетическое разрешение сцинтиллятора BaF_2 с конвертором излучения // Приборы и техника эксперимента. - 1989. - № 5. - С. 85 - 86.
 16. Копина И.В., Галунов Н.З., Гундер О.А., Лысова И.В., Цирлин Ю.А., Афанасиади Л.Ш., Красовицкий Б.М. Пластмассовый сцинтиллятор Ас. № 1508558 1989.
 17. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З. Некоторые аспекты использования органических люминофоров в жидких сцинтилляторах. // Органические люминесцентные материалы. Харьков: ВИИИ монокристаллов. 1989. - № 24. - С. 115. - 125.
 18. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Krainov I.P. Some features of stilbene single crystal growth from the melt containing electron - seeking addition agents // SGK Newsletter 1990. - No. 24. - P. 15 - 16.
 19. Галунов Н.З., Цыганко Т.А. Влияние светосбора на быстродействие органических сцинтилляторов // Приборы и техника эксперимента. - 1990. - № 1. - С. 97 - 100.
 20. Галунов Н.З., Коваль Л.П., Соломонов В.М., Шишов Н.И. Особенности миграции энергии триплетного возбуждения в органических молекулярных системах, находящихся в различных агрегатных состояниях // Известия АН СССР, Сер. физическая 1990. - Т. 54, № 3. - С. 485 - 488.
 21. Афанасиади Л.Ш., Витухновский А.Г., Галунов Н.З., Лысова И.В., Случ М.И. Некоторые особенности кинетики радио- и фотолюминесценции жидких органических молекулярных систем на основе невязких растворителей // Краткие сообщения по физике 1990. - № 6. - С. 9 - 11.
 22. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Krainov I.P. The influence of energy exchange process of charge states on radiolumines-

- cence pulse shape rise in organic solids // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1990. - Vol. 186. - P. 151-157.
23. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Krainov I.P. The growth of stilbene single crystals with high structural perfection // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1990. - Vol. 186. - P. 159 - 166.
 24. Галунов Н.З., Шишов Н.И. Кинетика замедленной радиолуминесценции в органических молекулярных системах. М.: Университет дружбы народов. 1991. - 29 С.
 25. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Эволинский В.П., Шишов Н.И. Сцинтилляционный процесс и свойства жидких сцинтилляторов М.: Российский университет дружбы народов. 1992. - 87 С.
 26. Афанасиади Л.Ш., Галунов Н.З., Лысова И.В., Прокуронов М.В., Шишов Н.И. Новые жидкие сцинтилляторы для задач раздельной регистрации ионизирующих излучений по форме сцинтилляционного импульса // *Приборы и техника эксперимента*. - 1993. - № 3. - С. 70 -73.
 27. Galunov N.Z. The radioluminescence study as a method for investigation of structure features of organic molecular solids // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1993. - Vol. 236. - P. 121 - 126.
 28. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Krainov I.P. The properties of molecular crystals growing from the melt containing electron - seeking addition agents // *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 1993. - Vol. 236. - P. 127 - 132 .
 29. Галунов Н.З. К вопросу о механизме радиолуминесценции органических конденсированных сред // *Письма в ЖЭТФ*. - 1993. - Т. 57, № 9. - С. 553 - 556.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Birks J.B. The theory and practice of scintillation counting - L.: Pergamon press. 1964. - 663 P.
2. King T.A., Voltz R. The time dependence of scintillation intensity in aromatic materials. // *Proceeding of the Royal Society*. 1966. - Vol. A289, No.1418. - P.424 - 439.
3. Brooks F.D. Development of organic scintillators. // *Nucl. Instrum. and Methods*. 1979. - Vol.162, No.3. - P.477 - 505.
4. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения.

Л.: Наука. 1977 - 311 с.

5. Fisher E. B., Spohr R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. // Reviews of Modern Physics, 1983. - Vol. 55, No. 4. - P. 907-948.
6. Bengston B., Moszynski M. Study of primary energy transfer process in ultrafast plastic scintillators. // Nucl. Instrum. and Methods. 1978. - Vol. 155, No. 1. - P. 221 - 231.
7. Андреев А. А., Курик В. М., Нешпурек С., Силиньш Э. А., Сугаков В. И., Тауре Л. Ф., Франкевич Е. Л., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Перенос, захват, спиновые эффекты. 1992. - 363 С.
8. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. - М.: Наука. 1978. - 384 С.
9. Galligaris F., Guite P., Gabrielle J., Gracomich R. On the timing characteristics of low - yield fast scintillators. // Nucl. Instrum. and Methods. 1980. - Vol. 171, No. 3. - P. 617 - 619.
10. Цирлин Ю. А. Светособирание в сцинтилляционных счетчиках. - М.: Атомиздат. 1975. - 264 С.

Подписано к печати 07.02.94 г.
Формат 60x84 1/16 Уч. - изд. л. 2,0
Тираж 100. Зак. 33. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов
Харьков, пр. Ленина, 60
30-70-97

469 787

AB 29.956

AB 29.956