

## РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРАХ

*Н.И. Воронкина<sup>1</sup>, В.Г. Сенчишин<sup>1</sup>, В.К. Милинчук<sup>2</sup>, В.Б. Тарабан<sup>2</sup>,  
Ю.Г. Залеский<sup>3</sup>, В.И. Скибин<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины*

*г. Харьков, Украина;*

<sup>2</sup>*Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск, Россия;*

<sup>3</sup>*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина*

Рекомбинационную люминесценцию в  $\gamma$ -облученных полистироле и сцинтилляторах на его основе изучали при 77 К, возбуждая светом в полосу поглощения захваченных межмолекулярными ловушками электронов ( $\lambda \geq 940$  нм). Показано, что в результате рекомбинации свободных электронов с положительно заряженными центрами возникает люминесценция компонентов с наиболее низко расположенными уровнями возбуждения, что экспериментально подтверждает защитный эффект длинноволновой люминесцирующей добавки в пластмассовых сцинтилляторах.

Целью работы было исследование спектров люминесценции, появляющихся в многокомпонентных пластмассовых сцинтилляторах при рекомбинации высвободившихся из ловушек электронов с положительно заряженными центрами.

Исследования проводили на образцах диаметром 16 мм и высотой 1 мм следующих составов: 1) полистирол, содержащий 2 мас.% РТ (пара-терфенил) и 0,1 мас.% РОРОР (1,4-ди/2-(5-фенилоксазолил)-бензол (ПС); 2)) полистирол с одной люминесцирующей добавкой (ЛД) (2 мас.% РТ); 3) полистирол без люминесцирующих добавок. Облучение образцов осуществляли на источнике  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  активностью 60000 г-экв. радия, мощность поглощенной дозы в проведенных экспериментах 3 Гр/с. Образцы облучали в различных условиях. Измерения спектров люминесценции проводили на спектрофотометре СДЛ-2 (ЛМО) при 77 К с использованием специальной кюветы.

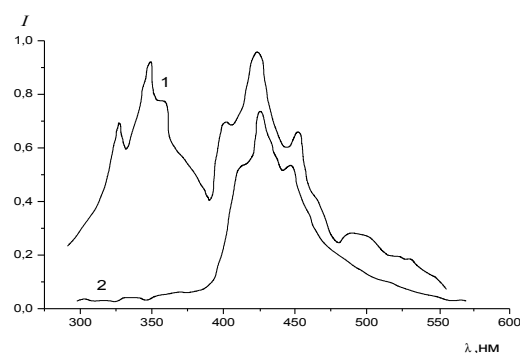
Как известно, при взаимодействии полимеров с ионизирующим излучением (ИИ), в них при 77 К стабилизируются катион- и анион-радикалы, свободные радикалы, захваченные электроны [1]. Захваченные межмолекулярными ловушками вторичные электроны регистрируются по появлению в спектрах ЭПР характерного узкого сигнала и по широкой полосе с максимумом около 1000 нм в спектрах поглощения. Под воздействием внешних факторов (тепла, света) происходит освобождение электронов из ловушек с последующей рекомбинацией с катионами и катион-радикалами. При этом энергия, выделившаяся при рекомбинации, расходуется на создание электронно-возбужденных состояний макромолекул и молекул примесей с последующей излучательной или безызлучательной дезактивацией.

Ранее нами было показано [2], что при радиоллизе в ПС образуются заряженные и свободные радикалы не только полимерной матрицы, но и люминесцирующих добавок; зарегистрированы и идентифицированы спектры поглощения катион- и анион-радикалов полистирола, РТ, РОРОР и захва-

ченных электронов. Катион-радикалы полистирола характеризуются двумя полосами поглощения при 480 и 525 нм. В РТ обнаружено поглощение катион-радикалов при 940 нм, в РОРОР – 425 и 526 нм. Спектры поглощения полистирола, РТ и РОРОР в основном состоянии имеют максимумы при 250, 280 и 350 нм соответственно.

При возбуждении облученных ИИ образцов светом на длине волны поглощения захваченных электронов ( $\lambda=940$  нм) наблюдали возникновение люминесценции в видимой области спектра.

На рис. 1 приведены спектры люминесценции облученных до дозы  $D=20$  кГр образцов ПС.



*Рис. 1. Спектры люминесценции облученных при 77 К ПС: 1 –  $\lambda_{\text{возб.}}=260$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{возб.}}=940$  нм*

Как видно, возбуждение в матрицу ( $\lambda_{\text{макс}}=260$  нм) вызывает свечение как первичной, так и вторичной ЛД, а при возбуждении ИК-светом наблюдается интенсивная рекомбинационная люминесценция (РЛ), спектр которой совпадает со спектром флуоресценции вторичной люминесцирующей добавки – РОРОР. Наблюдаемая РЛ в данном случае возникает, вероятно, как при взаимодействии электронов с катион-радикалами РОРОР, так и вследствие переноса на ЛД энергии возбуждения, возникающей при рекомбинации электронов с катион-ра-

дикалами первичной ЛД и макромолекул полистирола.

В полистироле с одной добавкой (РТ) рекомбинационная люминесценция состоит из двух спектров: с максимумом при 350 нм, принадлежащим РТ, и широкой полосы в области 390...520 нм.

Такие же спектры РЛ в области 390...520 нм наблюдали и в полистироле без люминесцирующих добавок (рис. 2). Спектры с максимумами при 420...424 нм принадлежат низкомолекулярным примесям типа бензальдегидов и кетонов – продуктам окисления мономера [3]. Спектр с максимумом 456 нм возникает только в предварительно облученном при 300 К полистироле и принадлежит продуктам окисления макромолекул.

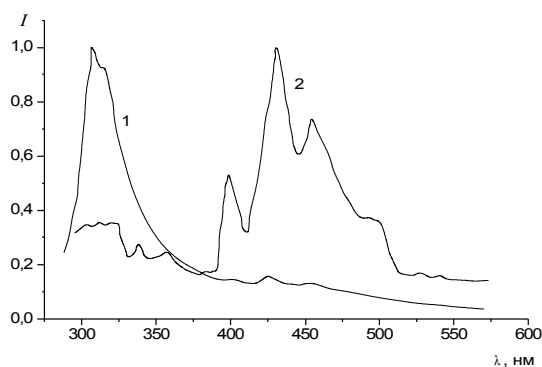


Рис. 2. Спектры флюоресценции (1) ( $\lambda_{\text{возб.}}=260$  нм) и рекомбинационной люминесценции (2) ( $\lambda_{\text{возб.}}=940$  нм)  $\gamma$ -облученного при 77 К полистирола

Как видно из приведенного рисунка, соотношение интенсивностей флюоресценции матрицы и молекул примеси различное для рекомбинационной люминесценции и при возбуждении в полимерную матрицу.

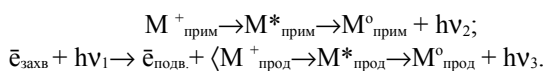
Можно предположить:



где  $M^+$  – в основном катион-радикал молекул примеси и в меньшей степени – катион-радикал матрицы.

С целью подтверждения правильности отнесения наблюдаемых спектров к люминесценции кислородсодержащих продуктов мы исследовали спектры РЛ, предварительно облученных при 77 К и разогретых до комнатной температуры (10 мин) и вновь облученных при 77 К образцов полистирола. В процессе такого эксперимента образующиеся в момент облучения макрорадикалы при разогреве реагировали с молекулярным кислородом, растворенным в полимерной матрице. Как видно из рис. 3, интенсивность полос РЛ увеличивалась от поглощенной дозы облучения, т.е. с увеличением количества кислородсодержащих продуктов радиолитического распада.

Вероятно, рекомбинационная люминесценция возникает вследствие следующих фотоиницированных реакций:



В обескислороженных путем длительного выдерживания в вакууме образцах полистирола РЛ состоит из спектров низкомолекулярных кислородсодержащих примесей, образующихся в процессе полимеризации и срединных макрорадикалов, флюоресцирующих с  $\lambda_{\text{макс}}=471$  нм [4] (рис. 4).

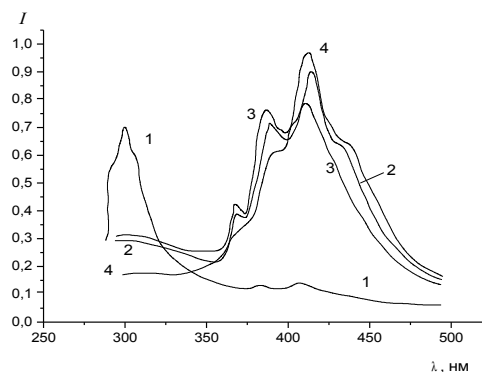


Рис. 3. Спектры рекомбинационной флюоресценции кислородсодержащих продуктов радиолитического распада в предварительно облученных и разогретых образцах полистирола. Спектры зарегистрированы после повторного  $\gamma$ -облучения  $D = 20$  кГр при 77 К:

- 1 –  $\lambda_{\text{возб.}} = 260$  нм (предварительно облученный  $D = 20$  кГр);
- 2 –  $\lambda_{\text{возб.}} = 940$  нм (предварительно облученный  $D = 20$  кГр);
- 3 –  $\lambda_{\text{возб.}} = 940$  нм (предварительно облученный  $D = 10$  кГр);
- 4 –  $\lambda_{\text{возб.}} = 940$  нм (предварительно облученный  $D = 40$  кГр)

Можно предположить, что передача энергии на макрорадикал происходит с триплетного уровня полимерной матрицы (420 нм) или с эксимерных центров.

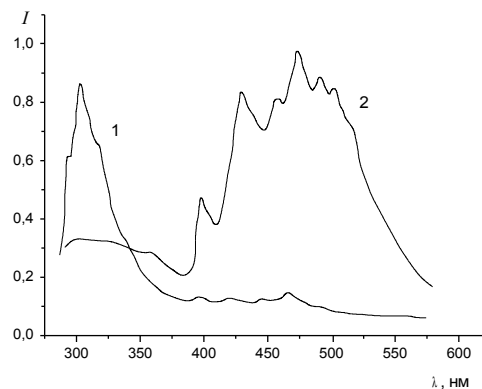


Рис. 4. Спектры рекомбинационной флюоресценции  $\gamma$ -облученного  $D = 20$  кГр полистирола, предвари-

тельно выдержанного на протяжении 10 сут в вакууме (толщина образца 1 мм): 1 –  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{возб}} = 940$  нм. Запись при 77 К

Для того чтобы выделить спектры, принадлежащие макрорадикалам, обученные образцы возбуждали в полосу поглощения концевых макрорадикалов ( $\lambda = 344$  нм) [4]. При этом кислородсодержащие продукты не люминесцируют, а наблюдается только свечение срединных ( $\lambda_{\text{макс}} = 471$  нм) и концевых ( $\lambda_{\text{макс}} = 525$  нм) макрорадикалов.

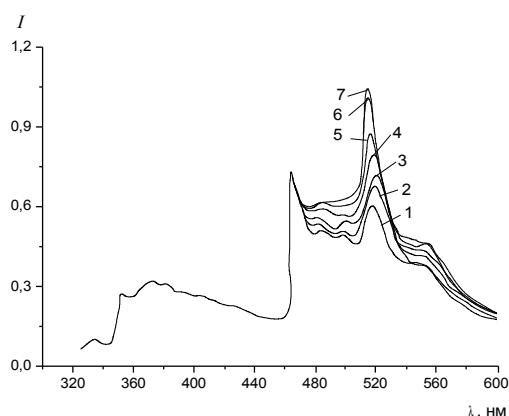
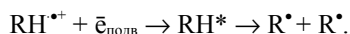


Рис. 5. Спектры флюоресценции макрорадикалов  $\gamma$ -облученного  $D=70$  кГр при 77 К полистирола после дополнительного облучения при  $\lambda = 1000$  нм: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 45; 6 – 70; 7 – 100

На рис. 5 показано изменение спектров люминесценции концевых макрорадикалов с увеличением времени облучения полистирола ИК-светом.

Как видно, рекомбинация электронов с положительно заряженными центрами полистирола приво-

дит к образованию макрорадикалов, т.е. к деструкции полимера:



В сцинтилляционных композициях поглощенная энергия ионизирующего излучения переходит в световое излучение в результате испускания света возбужденными молекулами, образующимися в результате непосредственного возбуждения (радиолюминесценция) или при нейтрализации заряженных центров (рекомбинационная люминесценция). Время рекомбинационной люминесценции 1...2 с, что связано с пространственным распределением зарядов в полимере.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что РЛ возникает при взаимодействии свободных электронов с катион-радикалами компонентов, имеющими наиболее низкий уровень возбуждения, а также вследствие переноса энергии электронного возбуждения с макромолекул, что лежит в основе защитного действия добавок, предохраняющих полимеры от разрушения под действием ионизирующего излучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, С.Я. Пшежецкий. *Макрорадикалы*. М.: «Химия», 1980, 264 с.
2. N.I. Voronkina, O.A. Gunder, G.S. Zhdanov, V.K. Milinchuk. Radiation and photoradiation processes in methyl derivatives of polystyrene and in scintillation compositions based on them // *Functional materials*. 1994, N1, p. 118–127.
3. L.M. Kutsyna, V.M. Golovenko, L.D. Kornilovskaya // *Zh. Prikl. Spectr.* 1971, v. 15, p. 466.
4. V.B. Taraban, I.P. Shelukhov, G.S. Zhdanov, N.I. Voronkina. The role of macroradicals in the decreasing of the plastic scintillators radiation resistance // *Radiat. Phys. Chem.* (46). 1995, N 4-6, p. 1321–1324.

### РЕКОМБІНАЦІЙНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В ПЛАСТМАСОВИХ СЦИНТИЛЯТОРАХ

*Н.І. Воронкіна, В.Г. Сенчишин, В.К. Мілінчук, В.Б. Тарабан, Ю.Г. Залеський, В.І. Скібін*

Рекомбінаційну люмінесценцію в  $\gamma$ -опромінених полістиролі та сцинтиляторах на його основі вивчали при 77 К збуджуючи світлом в полосу поглинання захвачених міжмолекулярними пастками електронів ( $\lambda \geq 940$  нм). Показано, що у результаті рекомбінації вільних електронів з позитивно зарядженими центрами виникає люмінесценція компонентів з найбільш низьким рівнем збудження, що експериментально підтверджує захисний ефект довгохвильової люмінесцентної домішки у пластмасових сцинтиляторах.

### RECOMBINATIONAL LUMINESCENCE IN PLASTIC SCINTILLATORS

*N.I. Voronkina, V.G. Senchyshyn, V.K. Milinchuk, V.B. Taraban, Yu.G. Zaleskiy, V.I. Skibin*

Recombinational luminescence in  $\gamma$ -irradiated polystyrene and scintillators on its basis has been studied at 77 K by raising light in a strip of absorption of seized with intermolecular traps electrons ( $\lambda \geq 940$  nm). It is shown that as a result of recombination of the free electrons with positively charged centers there is a luminescence of components with the lowest located levels of excitation, that is experimentally confirmed the protective effect of the long-wave luminescing additive in plastic scintillators.