

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ ЯК ТВЕРДОТІЛЬНИХ ТРЕКОВИХ ДЕТЕКТОРІВ ЯДЕРНИХ ЧАСТИНОК

С. Юрченко¹, Ю. Оніщук¹, В.Ящук¹, С. Репецький¹,
К. Кушнір¹, Ю. Пирятинський²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64, Київ 01033
e-mail: yurchenko@univ.kiev.ua

² Інститут фізики НАН України, Проспект Науки, 46, Київ 03028

Представлено результати експериментальних досліджень фізичних властивостей полімерів поліалілдигліколькарбонату (ПАДК) та поліепоксипропілкарбазолу (ПЕПК), опромінених альфа-частинками. Локальні характеристики треків вивчалися за допомогою методів спектролюмінесцентного аналізу. З цією метою знімалися спектри поглинання, фосфоресценції та флюоресценції. Полімери досліджувались у вигляді розчинів у толуолі та діоксані, тонких плівок, отриманих шляхом випаровування розчинів. Запропоновано способи подальших експериментальних досліджень фізичних властивостей ПЕПК та ПАДК для застосування їх в ідентифікації типу частинок ядерного випромінювання.

Вступ

Зростання кількості робіт з дослідження електронних процесів у полімерах, що спостерігається останнім часом, стимульоване прискореним розвитком наукомістких технологій, пов'язаних з реєстрацією іонізуючих випромінювань, записом інформації, використанням електролюмінесцентних властивостей полімерів, створенням функціональних макромолекул для оптоелектроніки, наноелектроніки та сенсорних пристроїв. Важливим є також той факт, що електронні процеси, які протікають у синтетичних макромолекулах, мають багато спільного з тими процесами, що мають місце в життєво важливих біологічних об'єктах, наприклад, ДНК та РНК, деяких білках.

За останні кілька десятиріч років нагромаджено величезний експериментальний і теоретичний матеріал в галузі досліджень властивостей полімерних матеріалів у різних агрегатних станах. Для з'я-

сування особливостей просторової і енергетичної структури полімерних макромолекул досліджувалися так звані низькомолекулярні аналоги – молекули, що моделюють елементарні ланки полімерів.

У дослідженнях застосовувалися спектрофотометричні та спектролюмінесцентні методи. Що стосується спектролюмінесцентних методів, для їх реалізації застосовувалось обладнання, що давало можливість розділяти випромінювання не лише спектрально, а й за часом (спектри флюоресценції центрів з різним часом затухання, спектри фосфоресценції, спектри затриманої флюоресценції) та поляризацією.

Експериментально досліджувався вплив іонізуючого випромінювання на властивості фотолімінесценції для полімерів поліепоксипропілкарбазолу (ПЕПК) і поліалілдигліколькарбонату (ПАДК) типу CR-39 двох торгових марок – Tastrak і Intercast.

Головна особливість досліджуваних матеріалів – висока ефективність перетворення лазерного випромінювання у видиме світло за допомогою фотолюмінесцентного збудження. Спектрофотометричні і спектролюмінесцентні методи ґрунтувались на використанні експериментального обладнання, що давало можливість відокремлювати процеси люмінесценції за допомогою а) фотонних спектрів; б) часу висвітлювання (спектри флюоресценції з різними періодами напіврозпаду, спектри фосфоресценції і спектри затриманої флюоресценції); в) поляризації фотонів.

Експериментальні дослідження пластиків

Як джерело α -частинок використовувався ^{238}Pu . Флюенс частинок випромінювання змінювався від 10^{11} см^{-2} до 10^{12} см^{-2} . Дослідження зразків виконувалися в межах температурного інтервалу 4,2–300 К.

На рис. 1 наведено спектри флюоресценції толуольного розчину неопроміненого ПЕПК при температурах 4,2–300 К. Криву 1 виміряно з розділенням у часі, криву 2 – інтегрально. При зміні часу затримки від $t_z = t_{max}$ до $t_z = t_{max} + 15$ нс спектри флюоресценції суттєво не змінюються. Для довжин хвиль $\lambda < 400$ нм інтегральний і розділений у часі спектри (криві 1 і 2) збігаються. Для $\lambda > 400$ нм крива 2 являє собою суперпозицію спектрів фосфоресценції та флюоресценції.

У спектрах можна виділити смуги з максимумами при 350, 367 і 386 нм, зумовлені свіченням мономерних ланок ПЕПК, що узгоджується з даними робіт [1, 2]. При 4,2 К спектри флюоресценції розчинів ПЕПК і вінілкарбазолу (ВК), як і для інших низькомолекулярних аналогів, збігаються. З цієї причини свічення ПЕПК при 4,2 К можна вважати мономерним, де смуга 350 нм відповідає чисто електронному переходу в карбазольному фрагменті. Смуги 367 і 386 нм можна зв'язати з вібронними переходами. Цим переходам

відповідають енергії внутрішньомолекулярних коливань 1320 і 1350 см^{-1} .

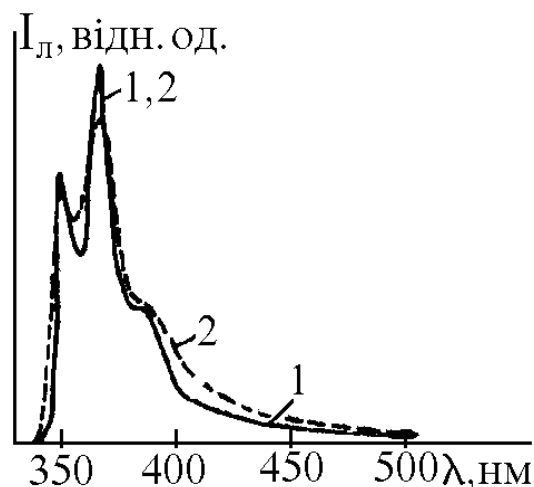


Рис. 1. Спектри флюоресценції розчину ПЕПК в толуолі, виміряні з різним часовим розділенням: 1 – з затримкою на 15 нс ($T=4,2 \text{ К}$), 2 – без затримки ($T=300 \text{ К}$).

При збільшенні температури до 300 К (крива 2) смуги флюоресценції розширюються в довгохвильовий бік. Така тенденція може бути пов'язана з проявом взаємодії сусідніх збудженої і незбудженої молекул карбазолу. Час життя флюоресценції розчинів ПЕПК і ВК при 4,2 К становив 11 нс. При збільшенні температури до 300 К час життя розчинів ПЕПК падав до 8,4 нс.

Зауважимо, що структура спектрів флюоресценції плівок ПЕПК залежить від способу приготування. Для плівок, отриманих шляхом випаровування розчинів, нанесених на кварцову підкладку, в спектрах флюоресценції спостерігаються смуги, які за рядом ознак характерні для мономерного і ексимерного свічень. Можна припустити, що з випаровуванням розчинника в шарі зростає концентрація ексимероутворюючих центрів. Такі ексимероутворюючі центри являють собою переддиммерні стани з різним перекриттям π -електронних систем двох сусідніх карбазольних фрагментів. У основному стані потенціали міжмолекулярної попарної взаємодії переддиммерних станів є відштовхувальними, тоді як у збудженому стані

вони мають мінімум при міжплощинній відстані ексимероутворюючих молекул 3-3.5 Å.

У спектрах поглинання розчинів та плівок ПЕПК смуг поглинання домішkových молекул не виявлено. В той же час у спектрах флюоресценції проявляються інтенсивні смуги випромінювання антрацену. Це свідчить про високу інтенсивність міграції синглетних електронних збуджень у плівках ПЕПК і про захоплення їх молекулами антрацену. ПЕПК – олігомер з малою молекулярною масою, його макромолекули мають форму "таблетки" [3], у той час як плівки ПЕПК аморфні. Тому можна вважати, що перенесення електронних збуджень у твердому ПЕПК має ізотропно тривимірний характер. Як можна побачити з представлених часових характеристик (рис. 2), синглетні збудження в основному досягають молекул антрацену за 2,5 нс. Якщо скористатися значенням коефіцієнта дифузії ($D=3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), отриманим для ВК у [4], можна оцінити довжину дифузійного зміщення екситонів при 77 К, коли ексимерні пастки в основному "заморожені", $\sim 30 \text{ нм}$.

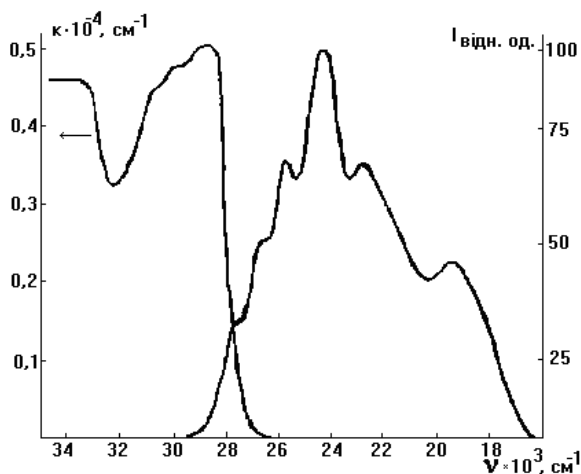


Рис. 2. Спектри поглинання та флюоресценції плівок ПЕПК (а) (фотозбудження, $\lambda_{36} = 313 \text{ нм}$) та флюоресценції розчинів ПЕПК у діоксані (б) (1 – фотозбудження, 2 – рентгенівське збудження).

На рис. 3 показано вплив опромінення плівок ПЕПК α -частинками на спектр флюоресценції. Ці зразки характеризу-

ються зростанням внеску широкої смуги в області 520 нм.

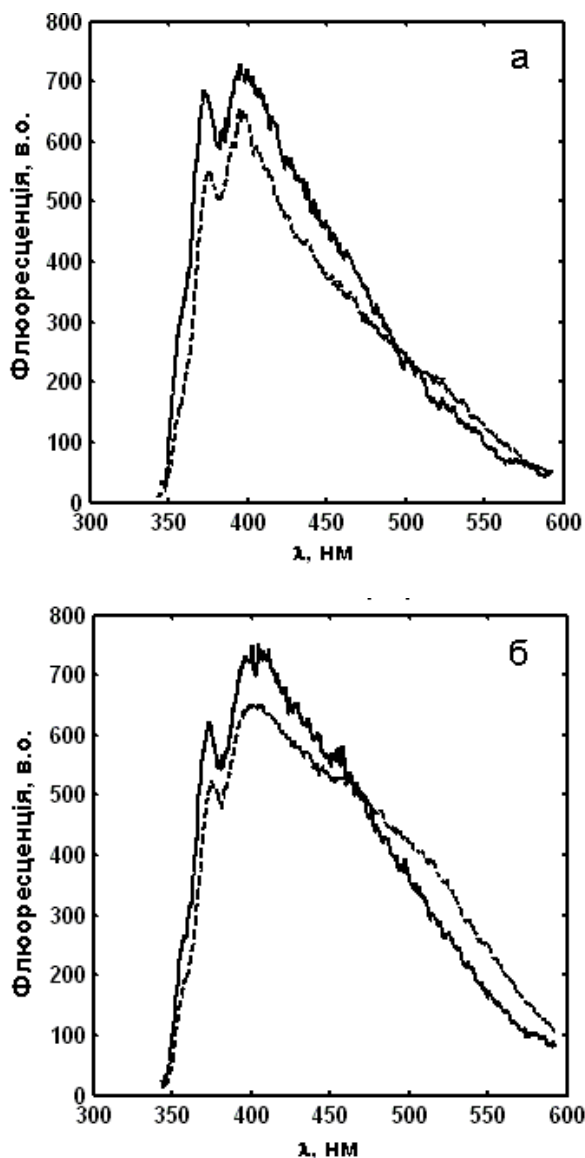


Рис. 3. Спектри флюоресценції плівок ПЕПК, опромінені α -частинками з енергією 5 МеВ: (а) швидка флюоресценція (0–0.1 нс по відношенню до максимуму випромінювання лазера); (б) інтегральна флюоресценція. Суцільна лінія – вихідний зразок; пунктирна – опромінена плівка (флюоенс – 10^{11} см^{-2}). $\lambda_{36} = 337 \text{ нм}$.

У спектрах фосфоресценції розчину ПЕПК при 4,2 К можна виділити дві інтенсивні смуги з максимумами при 412 і 441 нм, а також менш інтенсивні смуги 425, 431, 456 і 473 нм. Смуга при 412 нм за своїм розташуванням близька до S_0-T_1 переходу в молекулах низькомолекуляр-

них аналогів: ізопілкарбазолу [5] і карбазолу [6].

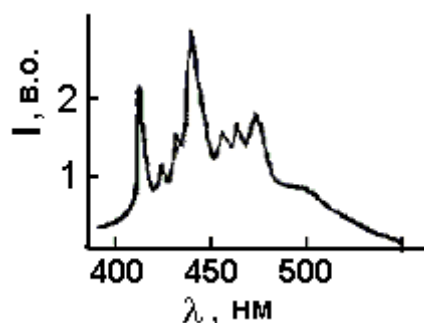


Рис. 4. Фосфоресценція плівок ПЕПК при 4,2 К, $\lambda_{36} = 337$ нм.

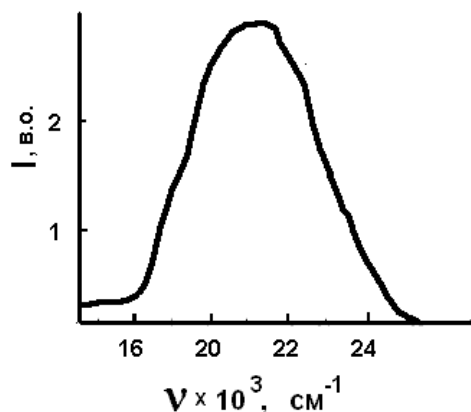


Рис. 5. Фосфоресценція порошку ПЕПК при 77 К, $\lambda_{36} = 337$ нм.

Фосфоресценція плівок ПЕПК при 4,2 К (рис. 4), як і для полівінілкарбазолу, за структурою спектру близька до фосфоресценції розчинів, однак виявляє значний (~ 7 нм) довгохвильовий зсув, що, ймовірно, пов'язано як з посиленням міжхроміформної взаємодії, так і з тим, що при низьких температурах фосфоресценція "відбувається" із пасток "мономерного" типу. Зростання температури від 4,2 К до 30–40 К призводить до делокалізації триплетних збуджень і подальшого їх захоплення на глибокі пастки, які пов'язані з продуктами фотоокислення. Спектр фосфоресценції цих центрів при 77 К являє собою широку безструктурну смугу з максимумом при 500–550 нм (рис. 5). При нормальному тиску та 293 К спостерігається дуже слабка фосфоресценція.

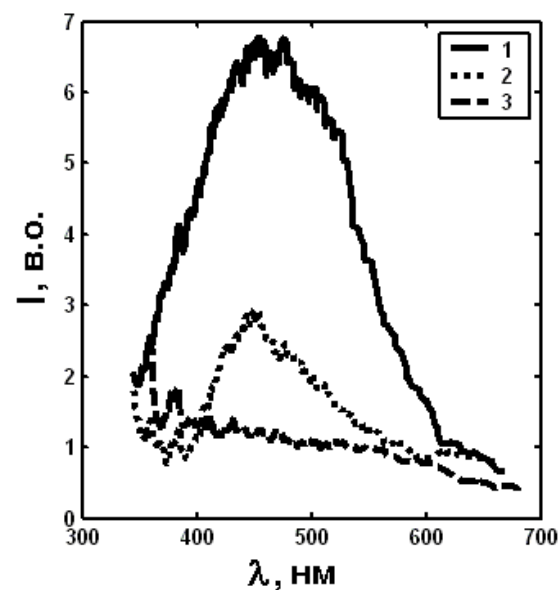
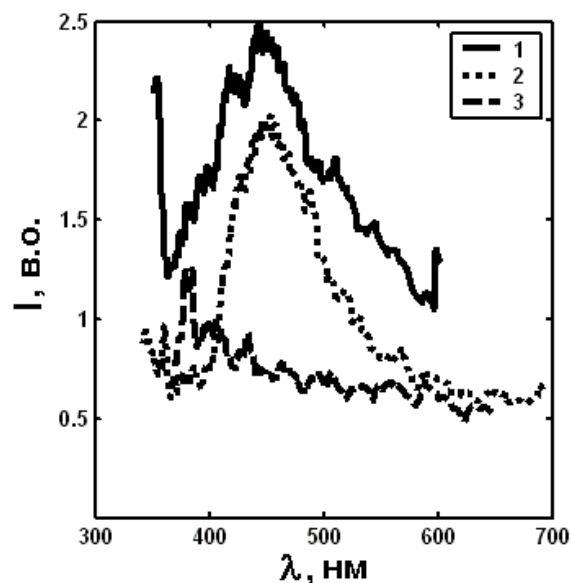


Рис. 6. Спектри флюоресценції ($\lambda_{36} = 337$ нм) плівок CR-39 Tastrak (а) і Intercast (б), опромінених α -частинками з енергією 5 МеВ при величинах флюенсу 0 (крива 1); 10^{11} cm^{-2} (2); 10^{12} cm^{-2} (3).

Спектри флюоресценції плівок CR-39 (Tastrak і Intercast), опромінених α -частинками з енергією 5 МеВ, показано на рис. 6. Спостерігаються дві головні особливості: 1) зменшення широкої смуги, і 2) поява вузьких піків в інтервалі довжин хвиль 350–400 нм. У той же час спектри фосфоресценції вихідних і опромінених

зразків при температурі 77 К дуже подібні. Опромінення не вносило суттєвих змін у форму зі збільшенням флюенсу (рис. 7).

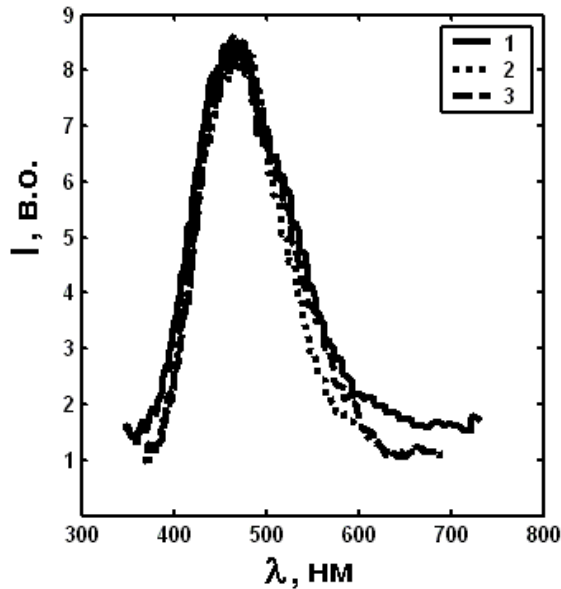


Рис. 7. Спектри фосфоресценції при температурі 77 К плівок CR-39 (Intercast), опромінені α -частинками з енергією 5 MeV при величинах флюенсу 0 (крива 1); 10^{11} см $^{-2}$ (2); 10^{12} см $^{-2}$ (3).

Висновки

У даній роботі наведено результати експериментальних досліджень, які дуже перспективно застосовувати, по-перше, для вивчення латентних треків в опроміненіх традиційних пластичних матеріалах, що застосовуються для детектування ядерних частинок, наприклад, ПАДК типу CR-39, а, по-друге, для аналізу придатності застосування інших полімерів, оптичні властивості яких добре вивчено, для детектування й ідентифікації ядерних частинок.

Процеси фотолюмінесценції досить чутливі до присутності домішок, що утворюються у пластиках під дією ядерних частинок. При цьому аналіз часових кінетичних параметрів, що описують флюоресценцію, затриману флюоресценцію та фосфоресценцію, у широкому діапазоні температур дає можливість оцінювати концентрацію ексимерних пасток (домішок) у межах областей латентних треків, утворених при руйнуванні полімерних структур.

Література

1. R. V. Fox, T. R. Price, R. P. Cozzens, J. R. McDonald, J. Chem. Phys. 57, 534 (1972).
2. Г.И. Лашков, В.Л. Ермолаев, Опт. и спектр. 22, 848 (1967).
3. W. Liptay, W. Eberlein, H. Weidenberg, O. Elflein, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 71, 548 (1967).
4. А.Н. Файдыш, В.Н. Ящук, В.Я. Починок, Л.Н. Федорова, УФЖ 21, 1528 (1976).
5. М.В. Алфимов, Ю.Б. Шекк, Химия высоких энергий 1, 235, (1967).
6. J. Sanetra, S. Niziol, J. Pielichowski, Abstr. 5th Int. Conf. on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (Poznan, Poland, 1999).– P. 117.

PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS AS SOLID-STATE NUCLEAR TRACK DETECTORS

**S. Yurchenko¹, Yu. Onishchuk¹, V. Yashchuk¹,
S. Repetsky¹, Yu. Piryatinski²**

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Volodymyrska Str. 64, Kyiv 01033
e-mail: yurchenko@univ.kiev.ua

² Institute of Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Prosp Nauky. 46, Kyiv 03028

The results of studies of the physical properties of polyalyldiglicol-carbonate (PADC) and polyepoxypropyl-carbazole (PEPC) polymers irradiated with alpha-particles are presented. Local characteristics of tracks were studied by luminescence spectroscopic technique. Absorption, phosphorescence and fluorescence spectra were measured. The polymers were investigated in the form of solutions in toluene and dioxane, thin plates and films, obtained by evaporation of the solutions. Further experimental studies of PEPC and PADC aimed at their application for identification of the type of nuclear radiation are discussed.