

В.Я. ДЕГОДА, І.М. МОРОЗ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Глушкова 4, Київ 01601; e-mail: inna.moroz1990@gmail.com)

КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОСТОРОВОГО РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В РІДИННИХ ЛЮМІНОФОРАХ

УДК 539

Для рідинних люмінофорів запропонована модель рентгенолюмінесценції при поглинанні одного рентгенівського кванта. Для такої моделі одержано просторовий розподіл генерації електронних збуджень та локального нагрівання, які описуються гаусіанами з параметрами, що визначаються енергією рентгенівського кванта та характеристиками середовища. Робота присвячена вивченню процесів, які зумовлюють низький квантовий вихід люмінесценції при рентгенівському збудженні в рідинних люмінофорах, в той час, як ці люмінофори мають близький до одиниці квантовий вихід при фотозбудженні. Встановлено, що основні втрати згенерованих збуджень при рентгенівському опроміненні відбуваються на етапі міграції електронних збуджень від розчинника до молекул люмінофора.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, фотолімінесценція, просторовий розподіл електронних збуджень, рідинні люмінофори.

1. Вступ

Сцинтиляторами називають люмінофори, в яких під дією іонізуючого випромінювання виникають спалахи світла – сцинтиляції. Розрізняють два типи люмінофорів: органічні (органолімінофори) та неорганічні (кристаллофосфори) [1, 2]. В ролі рідинних сцинтиляторів використовують розчинники з первинною добавкою (люмінесцентна добавка) та вторинною добавкою (shifter), що зміщують свічення в область більш довгих довжин хвиль. Типовими люмінесцентними добавками в сцинтиляторах є *n*-терфеніл ($C_{18}H_{14}$), PBD ($C_{20}H_{14}N_{20}$), бутіл PBD ($C_{24}H_{22}N_{20}$), PPO ($C_{15}H_{11}NO$), а для вторинної добавки використовують POPOP ($C_{24}H_{16}N_{20}$) та інші. Поширеними розчинниками для рідинних сцинтиляторів є толуол, ксилол, бензол, фенілциклогексан, тріетілбензол і декалін [3]. Особливістю рідинних сцинтиляторів є малий час

висвічування (порядку десятків наносекунд). Рідинні сцинтилятори мають ряд переваг у порівнянні з кристалічними: по-перше, в рідинні сцинтилятори можна вводити добавки, чутливі до якогось певного виду випромінювання (рідинні сцинтилятори в ролі лічильників іонізуючого випромінювання [3]); по-друге, рідинні сцинтилятори можна робити будь-якого об'єму та форми, які необхідні для експерименту; по-третє, вони залишаються однорідними навіть при великих розмірах, що практично неможливо для кристалів. Люмінесцентні властивості рідинних сцинтиляторів зумовлені властивостями молекул люмінофора. Концентрації первинної та вторинної добавок набагато менша за концентрацію молекул розчинника (до декілька грамів на літр). Незважаючи на наведені переваги, в рідинних люмінофорах вихід рентгенолюмінесценції завжди менший, ніж в порошках, кераміці, полікристалах та монокристалах [1–4]. Основною задачею роботи є визначення процесів, які зумовлюють низький квантовий вихід люмінесценції

© В.Я. ДЕГОДА, І.М. МОРОЗ, 2016

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2016. Т. 61, № 1

при рентгенівському збудженні в рідинних люмінофорах, враховуючи, що ці люмінофори мають близький до одиниці квантовий вихід при фото-збудженні.

2. Механізми збудження рентгенолюмінесценції в речовині

У загальному випадку, для процесу збудження речовини повинно відбуватись поглинання збуджуючого випромінювання. Залежність поглинання збуджуючого випромінювання описується законом Бугера–Ламберта–Бера [5, 6]:

$$J = J_0 \exp(-\alpha x), \quad (1)$$

де J_0 – інтенсивність падаючого електромагнітного випромінювання, J – інтенсивність збуджуючого випромінювання на глибині (x) в матеріалі, α – сумарний коефіцієнт ослаблення електромагнітної хвилі в речовині. Значення коефіцієнта ослаблення складається з суми коефіцієнтів для кожного із процесів, що відбувається в середовищі. Механізм взаємодії гамма чи рентгенівських квантів із середовищем відрізняється від аналогічного процесу для заряджених частинок, оскільки вони не мають електричного заряду та мають нульову масу спокою. Електромагнітні кванти в речовині можуть лише або поглинатися, або розсіюватися. У всіх процесах взаємодії рентгенівських чи гамма-квантів із середовищем одночасно виконуються закони збереження енергії та імпульсу. Також слід пам'ятати, що імпульс навіть високоенергетичного кванта значно менший за імпульс електрона та атома при його коливальних рухах. Виділяють чотири типи процесів взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною [7, 8], а саме:

- фотопоглинання квантів, який може супроводжуватись Оже ефектом;
- когерентне (релеївське) розсіювання;
- некогерентне (Комптон–ефект) розсіювання;
- утворення електрон–позитронних пар.

Когерентне розсіювання не збуджує рідинного люмінофора. Некогерентне (Комптон–ефект) збуджує, але енергія, яку отримує люмінофор, на порядки менша у порівнянні з фотопоглинанням. Оскільки утворення електрон–позитронних пар має значну порогову енергію, ніж рентгенівське випромінювання, то наведений процес не

буде реалізовуватись. Таким чином, при енергіях збуджуючих квантів для рідинних люмінофоров основний внесок у взаємодію з середовищем дає фотопоглинання, а іншими процесами збудження люмінесценції в рідинних люмінофорах можна знехтувати. При збудженні речовини потоком рентгенівських квантів та враховуючи величини коефіцієнтів поглинання рентгенівських квантів ($<100 \text{ см}^{-1}$) можна переконатись, що навіть при потужному рентгенівському збудженні можна розглядати акти поглинання рентгенівських квантів незалежно один від одного.

В процесі фотопоглинання генерується високоенергетичний фотоелектрон та ще один вільний електрон (ефект Оже) або флуоресцентне характеристичне рентгенівське випромінювання. Цей високоенергетичний фотоелектрон, рухаючись в рідинному люмінофорі, буде втрачати свою енергію генеруючи електронні збудження та тепло. Передача енергії від високоенергетичного електрона до речовини відбувається за рахунок великої кількості його зіткнень з атомами середовища. Ці зіткнення можна розділити на такі типи, в залежності від прицільної відстані налітаючого фотоелектрона на атом [9–12]:

- пружні, які характеризуються малими втратами енергії ΔW фотоелектрона при кожному акті ($\Delta W < I$, де I – потенціал збудження рідинного люмінофора або ширина забороненої зони в напівпровідниках);
- непружні, для яких характерно великі втрати енергії при кожному акті взаємодії ($\Delta W > I$), що супроводжується електронним збудженням молекул речовини.

В обох типах зіткнень високоенергетичного фотоелектрона з атомами чи молекулами середовища відбувається ще й виділення тепла, відповідно до закону збереження енергії.

В ядерній фізиці іонізаційні втрати високоенергетичних частинок при взаємодії з речовиною аналізується із застосуванням рівняння Бете–Блоха, яке в системі СІ [8, 12] має вигляд

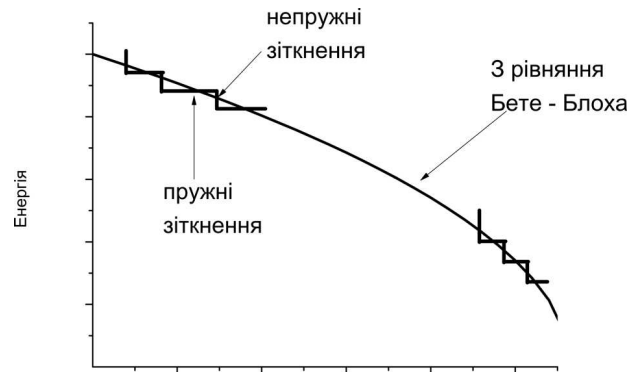
$$-\frac{dE}{dx} = \frac{ne^4}{8\pi\epsilon_0^2 m v^2 B}, \quad (2)$$

$$B = Z \left[\frac{\ln \left(\frac{2mc^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} \right) - \beta^2 - \frac{C}{Z} - \delta \right], \quad (3)$$

де B – коефіцієнт гальмування в середовищі, n – кількість електронів в 1 см^3 , I – середній іоніза-

ційний потенціал (eV), Z – атомний номер середовища, $E = \frac{mv^2}{2}$ – кінетична енергія частинки, ε_0^2 – діелектрична стала та e – заряд електрона та β – релятивістська поправка. Оскільки енергія фотоелектрона в рентгенівському діапазоні невелика, то значенням релятивістської поправки можна знехтувати в рівняннях (2), (3). При малих значеннях енергій також нехтують оболонковими поправками (C/Z) та поляризацією середовища (δ), що значно спрощує рівняння Бете–Блоха.

Основною проблемою при побудові базової моделі кінетичної теорії рентгенолюмінесценції є те, що всі траєкторії високоенергетичних фотоелектронів, які виникають при поглинанні рентгенівських квантів, неоднакові між собою так само, як і траєкторії руху молекул у газі. Для отримання однієї з нескінченної кількості можливих траєкторій фотоелектрона використовують метод Монте-Карло [13], який базується на теорії імовірнісних уявлень розв'язку задач статистичної фізики. Тому для розгляду рентгенівського збудження люмінесценції необхідно ввести узагальнююче поняття “середньостатистичний просторовий розподіл електронних збуджень” для просторового розподілу носіїв заряду та не розглядати траєкторію кожної частинки окремо. В дослідженнях рентгенолюмінесценції завжди бере участь велика кількість рентгенівських квантів ($>10^6$), тому, як наслідок, для люмінесцентних досліджень проводиться усереднення по великій кількості локальних областей збуджень. Саме для такого середньостатистичного просторового розподілу електронних збуджень можна побудувати кінетичну модель. Якщо ця модель дає результати, які узгоджуються з експериментом, то такий підхід є правомірним. Таким чином, не використовуючи метод Монте-Карло можна запропонувати таку схему розрахунку, яка описує характер руху частинки в середовищі (рис. 1). Високоенергетичний електрон, рухаючись в середовищі, час від часу співударяється з атомами або молекулами середовища, що призводить до втрат його кінетичної енергії. Вважаємо, що під час пружних зіткнень частинка майже не втрачає енергії, а непружні зіткнення характеризуються значними втратами енергії. На генерацію одного електронного збудження втрачається $W \sim 3I$ [9, 10, 14] енергії фотоелектрона. Тобто фактично розглядаються рівноімовірні втрати кінетичної енергії фотоелектрона по енергії впро-



Спрямлена довжина пробігу високоенергетичного електрону

Рис. 1. Схематичне зображення зміни енергії фотоелектрона під час руху в речовині

довж всього шляху в речовині. Кількість таких непружних зіткнень $N_0 \gg 1$. Тому початкову кінетичну енергію фотоелектрона можна розділити на N_0 однакових інтервалів. На кожному такому інтервалі фотоелектрон втрачає енергію W і генерується одне електронне збудження.

Для визначення імовірності знаходження фотоелектрона в просторі в моменти втрати енергії W можна використати рівняння дифузії. Це рівняння для однорідного середовища в загальному вигляді має вигляд:

$$\frac{dn(r,t)}{dt} = \nabla [D\nabla n(r,t)], \quad (4)$$

де $n(r,t)$ – концентрація частинок в речовині. Розв'язок рівняння дає значення концентрації частинок в просторі в певний момент часу. Необхідною умовою знаходження розв'язку дифузійного рівняння є початкова умова: при $t = 0$ початкова концентрація визначається залежністю: $n(r,t) = n_0 f(r)$, де n_0 – загальна кількість частинок. Тоді імовірність знаходження однієї частинки в момент часу t на відстані r буде визначатися співвідношенням: $\frac{n(r,t)}{n_0} = p(r,t)$. Таким чином, рівняння дифузії фактично визначає імовірність знаходження однієї частинки в просторі з часом. Вважаємо, що в початковий момент часу (момент поглинання рентгенівського кванта) координата фотоелектрона дорівнює нулю ($r = 0$). Це і буде початковою умовою для рівняння дифузії в сферичній системі координат. Для імовірності знаходження однієї частинки в однорідному середовищі з урахуванням

лише радіального переміщення, маємо:

$$\begin{cases} \frac{dp(r, t)}{dt} = D(t)\Delta p(r, t), \\ p(r, 0) = \delta(r), \end{cases} \quad (5)$$

де r – відстань від точки початку руху в сферичній системі координат, тобто від місця поглинання рентгенівського кванта. Використання рівнянь дифузії (4) та Бете–Блоха (2) дає можливість визначити статистичний просторовий розподіл згерованих фотоелектроном збуджень в рідинному люмінофорі. В результаті термалізації фотоелектрона одержуємо невелику область поблизу поглинання рентгенівського кванта, де відбулася генерація електронних збуджень та тепла, генерація яких відбувається одночасно. Ця локальна область буде охолоджуватись з часом та для опису цього процесу можна використати рівняння теплопровідності, якщо область генерації достатньо велика для застосування макроскопічних параметрів.

Процеси передачі збудження в рідинному люмінофорі зумовлені властивостями його складових, тобто властивостями молекул розчинника та молекул люмінофора. Концентрація останніх в люмінофорі значно менша за концентрацію молекул розчинника. Загалом, процеси міжмолекулярної передачі збуджень описуються теорією Ферстера–Декстера та детально вивчалися в роботах В.М. Аграновича [9, 15–18]. В загальному випадку, збудження люмінофорних молекул може відбуватись за рахунок передачі збудження від розчинника або через пряму передачу збудження при поглинанні оптичного кванта – фотолюмінесценція. Фактично, фотолюмінісцентні дослідження – це пряме збудження люмінофорної молекули, в той час, як в рентгенівських дослідженнях вивчаються процеси передачі збудження від молекул розчинника до молекул люмінофора. Тому завжди необхідно проводити порівняння спектрів рентгенолюмінесценції зі спектрами фотолюмінесценції. Таким чином, послідовний детальний аналіз дозволяє встановити який саме механізм може зумовлювати низький вихід рентгенолюмінесценції при високому квантовому виході при фотозбудженні. Тобто, необхідно розуміти внесок кожного із складових процесів (генерація, міграція, люмінесценція), що відбуваються під час аналізу експериментальних даних досліджень рентгенолюмінесценції.

3. Генерація електронних збуджень

Щоб розрахувати густину імовірності знаходження частинки в певний момент часу t на відстані r , треба спочатку визначити загальну кількість збуджень, що генеруються в середовищі. При поглинанні одного рентгенівського кванта в конденсованому середовищі під час термалізації фотоелектрона генерується N_0 збуджень, кількість яких визначається феноменологічною залежністю [9, 14] і зумовлена енергією рентгенівського кванта ($h\nu_x$) та потенціалом збудження або іонізації (I) молекул розчинника:

$$N_0 = \frac{h\nu_x}{3I}. \quad (6)$$

Маючи загальну середньостатистичну кількість збудження та початкову енергію фотоелектрона, можна отримати в аналітичному вигляді наближений розв'язок рівняння Бете–Блоха (2), який враховуючи теорему про середнє [9] має вигляд

$$\int_0^x dx = \frac{\int_0^E(x) dE}{\frac{e^4 n}{8\pi\epsilon_0^2} \ln \frac{4E}{3I}} \approx \frac{E_0^2 - E(x)^2}{2A}. \quad (7)$$

Для загальної спрямленої довжини пробігу високоенергетичного електрона (x_0) при термалізації фотоелектрона одержуємо:

$$x_0 = \frac{E_0^2 - W_0^2}{2A} \approx \frac{E_0^2}{2A}, \quad A = \frac{e^4 n \ln N_0}{8\pi\epsilon_0^2}, \quad (8)$$

яке збігається з рівнянням Томпсона–Уїдінгтона. Використовуючи наведене співвідношення, запишемо наближену аналітичну залежність зміни енергії фотоелектрона від пройденого шляху:

$$E(x) = E_0 \sqrt{1 - \frac{x}{x_0}}. \quad (9)$$

Останню залежність можна використати для опису зміни кінетичної енергії фотоелектрона при проходженні крізь речовину (див. рис. 1). Оскільки кінетична енергія високоенергетичного електрона поступово зменшується при непружних зіткненнях з молекулами середовища, то коефіцієнт дифузії (D) також буде змінюватись у процесі термалізації. Для термалізації фотоелектрона необхідно врахувати залежність коефіцієнта дифузії від

часу термалізації. Коефіцієнт дифузії в загальному випадку визначається:

$$D = \frac{1}{3}L(t)v(t), \quad (10)$$

де $L(t)$ – довжина вільного пробігу, яка визначається як відстань між двома актами непружного розсіювання (тобто генерації електронного збудження), $v(t)$ – швидкість фотоелектрона, яка в цій моделі стрибкоподібно зменшується у процесі його термалізації, але залишається постійною в цьому інтервалі енергій.

Використовуючи залежність для зміни енергії частинки (9) та формулу для швидкості $v(t) = \sqrt{2E[x(t)]/m}$, можна одержати залежності $x(t)$ та $v(t)$:

$$\begin{aligned} v(x) &= \left(\frac{2E_0}{m}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{1/4}, \\ v(t) &= v_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^{1/4}, \quad \text{де } v_0 = \sqrt{\frac{2E_0}{m}}, \\ t(x) &= \int_0^x \frac{dx}{v(x)} = \frac{4x_0}{3v_0} \left[1 - \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{3/4}\right], \\ x(t) &= x_0 \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^{4/3}\right]. \end{aligned}$$

Загальний час термалізації фотоелектрона (t_0) визначається з умови $x \rightarrow x_0$ і маємо $t_0 = \frac{4x_0}{3v_0}$. Залежність $L(x)$ або $L(t)$ одержуємо з умови, що на цій відстані фотоелектрон втрачає енергію $W \approx 3I$ та генерує одне електронне збудження:

$$\begin{aligned} L(x) &= \frac{2W_0x_0}{E_0} \sqrt{1 - \frac{x}{x_0}}, \\ L(t) &= \frac{2W_0x_0}{E_0} \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^{2/3}, \quad \text{де } L_0 = \frac{2W_0x_0}{E_0} = \frac{2x_0}{N_0}. \end{aligned}$$

Таким чином, для коефіцієнта дифузії маємо аналітичну залежність:

$$\begin{aligned} D(x) &= D_0 \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{3/4}, \\ D(t) &= D_0 \left(1 - \frac{t}{t_0}\right), \quad \text{де } D_0 = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{W_0 E_0^{3/2}}{Am^{1/2}}. \end{aligned}$$

Отриманий вираз для коефіцієнта дифузії ($D(t)$) буде використаний для розв'язку рівняння дифузії (5).

Розв'язок рівняння дифузії отримується за допомогою метода розділення змінних, тобто отримуємо два рівняння для часових та просторових змінних. Загальний розв'язок рівняння дифузії (5) із використанням початкової умови в сферичній системі координат має вигляд

$$\begin{aligned} p(r, t) &= 2\pi D_0 t_0 \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^2\right]^{-3/2} \times \\ &\times \exp\left\{-\frac{r^2}{2\pi D_0 t_0 \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_0}\right)^2\right]}\right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким чином, маємо аналітичне рівняння для густини ймовірності знаходження високоенергетичного електрона від часу в процесі термалізації.

Оскільки при непружному розсіюванні генерується одне електронне збудження, то повний розподіл згенерованих фотоелектроном збуджень в середовищі можна знайти як адитивну суму по i до N_0 функції густини ймовірності знаходження частинки в момент часу t :

$$N_0(r) = \sum_{i=0}^{N_0} p(r, t).$$

Моменти генерації електронних збуджень (t_0) можна знайти з умови, що на кожному проміжку від t_i до t_{i+1} фотоелектрон витрачає енергію W : $E(t_i) = E_0 - iW_0$. Це дозволяє записати $t_i = t_0 [1 - (1 - iW_0/E_0)^{3/2}]$ і для просторового розподілу густини електронних збуджень остаточно маємо:

$$N_0(r) = \sum_{i=0}^{N_0} \frac{\exp\left\{-\frac{r^2}{D_0 t_0 \left[1 - \left(1 - \frac{W_0}{E_0}\right)^3\right]}\right\}}{\left\{2\pi D_0 t_0 \left[1 - \left(1 - \frac{W_0}{E_0}\right)^3\right]\right\}^{3/2}}. \quad (12)$$

Розраховані залежності $N_0(r)$ при поглинанні у воді (H_2O) для різних енергій рентгенівських квантів наведені на рис. 2.

Таким чином, для генераційного етапу кінетичної теорії рентгенолюмінесценції маємо систему розрахунку початкового розподілу густини електронних збуджень $N_0(r)$, які генеруються в речовині при поглинанні одного рентгенівського кванта.

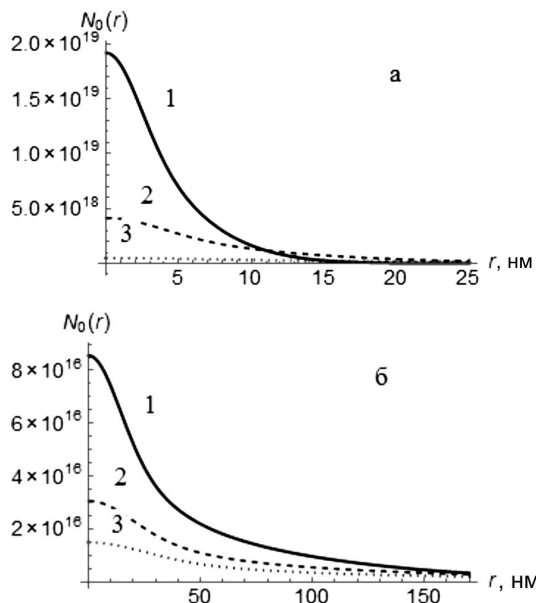


Рис. 2. Просторовий розподіл електронних збуджень для води ($n = 0,334 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$, $I = 12,59 \text{ еВ}$) для різних початкових енергій збудження E_0 : 1 кеВ (1), 2 кеВ (2), 5 кеВ (3) на (а) та 10 кеВ (1), 15 кеВ (2) та 20 кеВ (3) на (б)

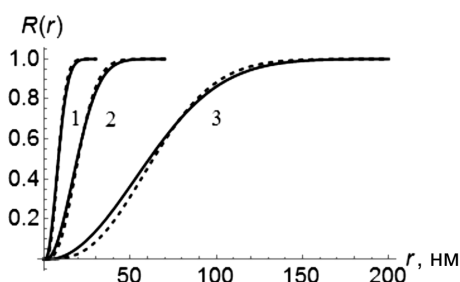


Рис. 3. Розрахований розподіл згенерованих збуджень (суцільна крива) та результат апроксимування (пунктирна лінія) для енергій рентгенівського кванта 1 кеВ (1), 2 кеВ (2) та 5 кеВ (3)

Оскільки сума гаусіанів (12) не є простою аналітичною функцією, то проведемо оцінку об'єму, в якому генеруються електронні збудження. Просторовий розподіл можна характеризувати відносною кількістю збуджень, які генеруються в сфері радіусом r :

$$R(r) = \frac{\int_0^r N_0(r) 4\pi r^2 dr}{N_0} \quad (13)$$

Незважаючи на те, що залежність $N_0(r)$ є сумою гаусіанів, вона непогано описується гаусіаном. Розраховані залежності $R(r)$ та відповідні залежності при апроксимації $N_0(r)$ гаусіаном наведені на рис. 3 для різних енергій рентгенівських квантів:

$$N_0(r) = \frac{N_0}{(2\pi)^{3/2} r_g^3} \exp\left\{-\frac{r^2}{2r_g^2}\right\} \quad (14)$$

Зазначимо, що функціональні залежності функції $N_0(r)$ непогано описуються апроксимованою функцією (14). Наведена функція також підходить і для більш високих значень енергій рентгенівських квантів. Наведена апроксимована функція характеризується параметром r_g , який задається феноменологічною залежністю від параметрів середовища:

$$r_g = \frac{11\pi\epsilon_0^2 \sqrt{h\nu_x^3 I}}{2e^4 n \ln(h\nu_x/3I)} \quad (15)$$

Порівняння одержаного значення r_g для рідинних люмінофорів зі спрямленою довжиною пробігу x_0 показує, що отримана величина радіуса генерації в 20–30 разів менша. Але слід зазначити, що величини $r_g(h\nu_x)$ і $x_0(h\nu_x)$ по-різному залежать від енергії рентгенівських квантів, згідно з (8) та (15) відповідно.

Запропонована система розрахунку дозволяє одержати просторовий розподіл генерації електронних збуджень при поглинанні одного рентгенівського кванта. Модель характеризується лише одним параметром r_g , який визначається характеристиками середовища (концентрацією електронів та потенціалом іонізації), де відбувається генерація, та енергією рентгенівського кванта.

4. Охолодження області збудження

Оскільки при гальмуванні високоенергетичного електрона в речовині одночасно генеруються електронні збудження та тепло, то необхідно встановити релаксацію тепла. Для розрахунку просторового розподілу температури в області збудження та охолодження цієї області було використано умову, що вся енергія збудження рентгенівського кванта перетворюється безпосередньо в тепло. Це тепло виділяється за досить короткий інтервал часу в досить малому об'ємі навколо точки $r = 0$ (місце поглинання рентгенівського кванта).

В дійсності, при гальмуванні (термалізації) високоенергетичного електрона за час генерації розподіл тепла, що виділяється, буде мати дещо випадковий характер у просторі, що зумовлене випадковим характером розсіювання високоенергетичного електрона. Як і для електронних збуджень, будемо визначати середньостатистичний просторовий розподіл температури. Для аналізу та отримання функціональної залежності температури від координати використано рівняння теплопровідності, що розв'язували в сферичній системі координат:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right], \quad (16)$$

де a^2 – коефіцієнт температуропровідності ($a^2 = \frac{\lambda}{c\rho}$, де λ – коефіцієнт теплопровідності, c – питома теплоємність та ρ – густина речовини). Необхідно зауважити, що параметри, які входять у це рівняння, є макроскопічними. Для ізотропного поширення тепла це рівняння спрощується у рівняння для температури від двох змінних $\Delta T(r, t)$. Розв'язок рівняння теплопровідності (16) за умови, якщо все тепло ΔQ виділяється в точці $r = 0$ і має вигляд δ -функції буде:

$$\Delta T(r, t) = \frac{\Delta Q}{(4\pi a^2 t)^{3/2} c\rho} \exp \left\{ -\frac{r^2}{4a^2 t} \right\}, \quad (17)$$

де $\Delta T(r, t) = T(r, t) - T_0$, T_0 – початкова температура зразка, $\Delta Q = h\nu_x$. Зазначимо, що коефіцієнт температуропровідності для широкого класу рідин лежить у невеликому діапазоні значень $a^2 = (0,62 \pm 1,4) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [19, 20].

Оскільки тепло генерується одночасно з електронними збудженнями, то слід враховувати просторовий розподіл температури в речовині після поглинання одного рентгенівського кванта. Тобто розв'язок рівняння теплопровідності набуде вигляду:

$$\Delta T(r, t) = \frac{\Delta Q}{(\pi(4a^2 t + 2r_g^2))^{3/2} c\rho} \exp \left\{ -\frac{r^2}{4a^2 t + 2r_g^2} \right\}, \quad (18)$$

де параметр r_g (радіус генерації електронних збуджень) визначається із формули (15).

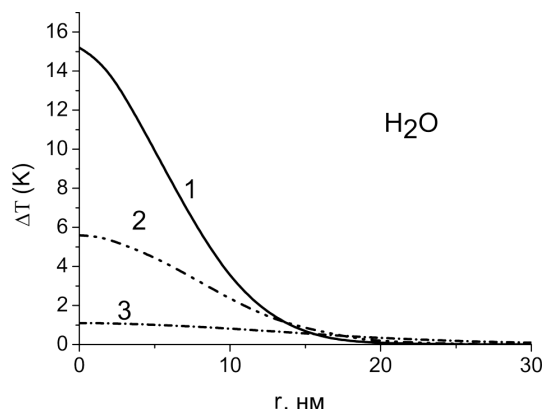


Рис. 4. Просторовий розподіл температури для води в області поглинання рентгенівського кванта ($h\nu_x = 1 \text{ кеВ}$) в різні моменти часу охолодження: $\Delta t = 0,01 \text{ пс}$ (1), $\Delta t = 1 \text{ пс}$ (2) та $\Delta t = 5 \text{ пс}$ (3)

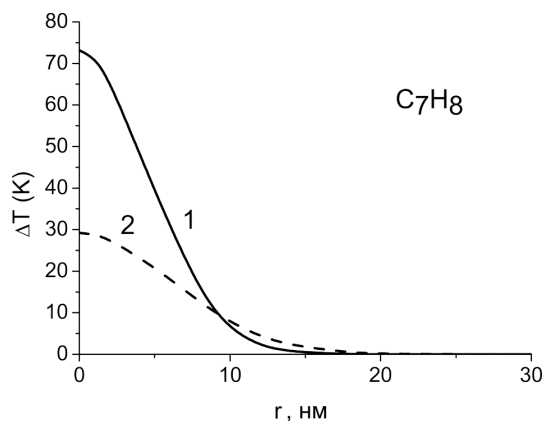


Рис. 5. Просторовий розподіл температури для толуену в області поглинання рентгенівського кванта ($h\nu_x = 1 \text{ кеВ}$) в різні моменти часу охолодження: $\Delta t = 0,01 \text{ пс}$ (1) та $\Delta t = 1 \text{ пс}$ (2)

Розраховані криві розподілу температури для локального нагрівання рідинних люмінофорів при поглинанні одного рентгенівського кванта, які одержано для води та толуену, наведені на рис. 4 та рис. 5 відповідно. Наведені залежності показують просторові розподіли температури з часом в області генерації електронних збуджень.

При розрахунках радіуса генерації r_g електронних збуджень при поглинанні одного рентгенівського кванта з різними енергіями для рідин були отримані більші значення в порівнянні з твердими тілами. Це може бути обґрунтовано тим, що в рідинах значення густин менші, ніж в твердих тілах.

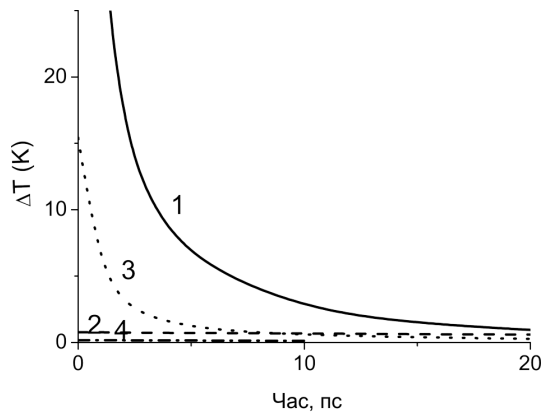


Рис. 6. Охолодження центральної частини області збудження ($r = 0$) при поглинанні рентгенівського кванта 1 та 5 кеВ для води криві (1) та (2), та для толуену криві (3) та (4)

Очевидно, що найвища температура буде при $r = 0$: $\Delta T(r, t) = \frac{\Delta Q}{(\pi(4a^2t + 2r_g^2))^{3/2} c_p}$. Охолодження центральної частини області збудження для води та толуену наведено на рис. 6.

Зменшення локальної температури відбувається по гіперболі з показником $3/2$. Отже, якщо рідина навіть і нагрівається досить сильно, то вона швидко (десятки пікосекунд) охолоджується до початкової температури ($\Delta T_{\max} < 1$ К). Кінетика люмінесценції збуджених центрів свічення визначається експоненціальною залежністю з середнім часом життя збуджених молекул люмінофора, який є помітно більшим, ніж характерний час охолодження локальної області, що дозволяє нехтувати локальним нагріванням в області збудження для рентгенолюмінесцентних досліджень.

Загалом, використання густини імовірності знаходження фотоелектрона у просторі при застосуванні дифузійної теорії дозволяє значно спростити розрахунки початкового розподілу електронних збуджень та встановити розміри області їхньої генерації.

До недоліків розглянутої моделі генерації електронних збуджень при рентгенівському збудженні слід віднести врахування лише моноенергетичних фотоелектронів при розрахунку створення просторового розподілу електронних збуджень. Реально, внаслідок фотопоглинання на різних оболонках іонів, крім генерації фотоелектронів відповідної енергії, також відбувається випромінювання

супутнього характеристичного рентгенівського випромінювання, яке ефективно поглинається в навколишньому об'ємі. За рахунок цих факторів розподіл електронних збуджень і температури буде тільки трохи збільшувати локальну область. Подальша міграція електронних збуджень і охолодження локальної області також призводить до розширення цієї локальної області. Тому ця система розрахунків просторових розподілів області електронних збуджень і тепла адекватно описує цей процес та її недоліки не вносять принципових неузгоджень в систему розрахунку.

Таким чином, генерація електронних збуджень в рідинах принципово не відрізняється від генерації електронних збуджень в кристалах. Оскільки внутрішньоцентровий квантовий вихід молекул люмінофора дуже високий, то низька інтенсивність рентгенолюмінесценції в рідинних люмінофорних молекулах можна пояснити лише одним – міграцією згенерованих електронних збуджень до молекул люмінофора.

5. Висновки

В роботі запропонована кінетична модель рентгенолюмінесценції для рідинних люмінофорів при поглинанні одного рентгенівського кванта. Така модель дозволяє врахувати просторовий розподіл генерації електронних збуджень при поглинанні одного рентгенівського кванта в розчині. Для такої моделі одержано просторовий розподіл генерації електронних збуджень та локального нагрівання, які описуються гаусіанами з параметрами, що визначаються енергією рентгенівського кванта та характеристиками середовища.

До недоліків запропонованої моделі генерації електронних збуджень при рентгенівському опроміненні рідинного люмінофора слід віднести врахування лише моноенергетичних фотоелектронів при розрахунку створення просторового розподілу електронних збуджень. Реально, внаслідок фотопоглинання на різних оболонках іонів, крім генерації фотоелектронів відповідної енергії, також відбувається випромінювання супутнього характеристичного рентгенівського випромінювання. Але ці недоліки принципово не впливають на адекватність моделі до реальних фізичних процесів, які відбуваються в рідинних люмінофорах при поглинанні рентгенівського кванта.

Також встановлено, що міграція електронних збуджень до молекул люмінофора є основною причиною низького виходу рентгенолюмінесценції в рідинних люмінофорах.

1. Н.З. Галунов, В.П. Семиноженко, *Теория и применение радиолоуминесценции органических конденсированных сред* (Наукова Думка, Киев, 1997).
2. Н.З. Галунов, О.А. Тарасенко, *Формирование треков ионизирующих излучений в органических конденсированных средах* (Инст. Сцинт. Матер., Инст. Монокрист., НАНУ, Харьков, 2011).
3. D.L. Horrocks, *Applications of Liquid Scintillation Counting* (Academic Press, New York, 1974).
4. А.А. Ищенко, *Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Наукова Думка, Киев, 1994).
5. W. Schmidt, *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences: An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
6. S.P. Hau-Riege, *High-Intensity X-Rays – Interaction with Matter* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
7. Э.В. Шпольский, *Введение в атомную физику* (Гостехиздат, Москва, 1949).
8. N.A. Dyson, *X-Rays in Atomic and Nuclear physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990).
9. Е.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочно-галогидных кристаллов* (Зинатне, Рига, 1979).
10. В.М. Бяков, Ф.Г. Ничипоров, *Внутритрековые химические процессы* (Энергоатомиздат, Москва, 1985).
11. N.F. Mott and H.S.W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1965).
12. Д.В. Сивухин, *Общий курс физики. ядерная физика* (Физматлит, Москва, 1986) (in Russian).
13. Т.И. Савелова, *Метод Монте-Карло* (МИФИ, Москва, 2011).
14. V.Ya. Degoda and A.O. Sofienko, *Ukr. J. Phys.* **52**, 255 (2007).
15. В.М. Агранович, М.Д. Галанин, *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (Наука, Москва, 1978).
16. Th. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948) [doi:10.1002/andp.19484370105].
17. D.C Harris, in *Applications of Spectrophotometry, Quantitative Chemical Analysis* (W.H. Freeman and Co., New York, 2010), p. 419.

18. A.L. David, *Chem. Phys.* **135**, 195 (1989).
19. J. Blumm, A. Lindemann, B. Niedrig, and R. Campbell, *Int. J. Thermophys.* **28**, 674 (2007).
20. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Chemical Rubber Publ., Boston, 1999).

Одержано 29.05.15

В.Я. Дегода, И.М. Мороз

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ЖИДКИХ ЛЮМИНОФОРАХ

Резюме

Для жидких люминофоров предложена модель рентгенолюминесценции при поглощении одного рентгеновского кванта. Для такой модели получено пространственное распределение генерации электронных возбуждений и локального нагрева, которые описываются функциями Гаусса с параметрами, которые зависят от кинетической энергии рентгеновского кванта и характеристик среды. Работа посвящена изучению процессов, обуславливающих низкий квантовый выход люминесценции при рентгеновском возбуждении в жидких люминофорах, в то время как эти люминофоры имеют близкий к единице квантовый выход при фотовозбуждении. Установлено, что основные потери сгенерированных возбуждений при рентгеновском облучении происходят на этапе миграции электронных возбуждений от растворителя к молекулам люминофора.

V. Ya. Degoda, I. M. Moroz

KINETIC MODEL FOR SPATIAL DISTRIBUTION OF ELECTRON EXCITATIONS IN LIQUID PHOSPHORS

Summary

A model of luminescence in liquid phosphors under X-ray excitation has been proposed. The corresponding spatial distributions for electronic excitations and local heating are obtained. They are described by Gaussian functions, the parameters of which are related to the kinetic energy of an X-ray quantum and the medium characteristics. The explanation to a low quantum yield of luminescence in liquid phosphors under the X-ray excitation in comparison with a high quantum yield at the photoluminescence is given. It is shown that the major losses in this case occur at the stage of electronic excitation migration from the solvent to phosphor molecules.