

Д. А. Єлісєєв, О. В. Єлісєєва*, Ю. О. Гуркаленко, П. М. Жмурін, В. Д. Алексєєв

*Інститут сцинтиляційних матеріалів, НТК «Інститут монокристалів» НАН України,
Харків, Україна*

*Відповідальний автор: osvidlo@i.ua

АЛКІЛПОХІДНЕ П-ТЕРФЕНІЛУ ЯК АКТИВАТОР ПЛАСТМАСОВОГО СЦИНТИЛЯТОРА ЗІ ЗДАТНІСТЮ ДО n/γ -РОЗДІЛЕННЯ

З метою збільшення розчинності молекул п-терфенілу проведено модифікацію їхньої структури *трет*-бутильними групами. Отримано похідне п-терфенілу 2,4,4'-трис-*трет*-бутил-1,1':4',1'-терфеніл. Новий активатор було використано для отримання пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу. Вивчено оптичні та сцинтиляційні властивості одержаних пластмасових сцинтиляторів та встановлено їхню здатність до n/γ -розділення.

Ключові слова: пластмасовий сцинтилятор, полістирол, активатор, п-терфеніл, світловий вихід, n/γ -розділення.

1. Вступ

Пластмасові сцинтилятори (ПС) застосовуються в багатьох галузях науки і техніки, і в першу чергу при розробці різних детекторів для експериментів з фізики високих енергій. Вони знаходять широке використання для реєстрації високоенергетичних електронів, протонів, гамма-квантів та альфа-частинок [1, 2]. Унаслідок значного питомого вмісту атомів водню в ПС відбувається ефективний обмін енергії нейтрона за рахунок створення протонів віддачі. Останні створюють добре реєстрований сцинтиляційний імпульс. Але у більшості випадків існує необхідність реєстрації нейтронів на фоні гамма-випромінювання. Тому основна проблема при реєстрації нейтронів за допомогою ПС полягає у складності розрізнення сцинтиляційних сигналів, що створюються нейтронами і гамма-квантами.

Для впевненої реєстрації нейтронів необхідно, щоб сцинтиляційні імпульси, створені нейтроном і гамма-квантом, відрізнялися. Така відмінність спостерігається в органічних кристалах і пов'язана з різним розподілом енергії збудження між триплетним і синглетним станами в треках різної щільності збудження, створеними при прольоті крізь середовище гамма-кванта і нейтрона. Через різний час життя триплетного та синглетного збуджених станів органічних молекул спостерігається відмінність у сцинтиляційних імпульсах. Для швидкого нейтрона в органічних кристалах спостерігається значне посилення уповільненої компоненти сцинтиляційного сигналу за рахунок ефекту триплет-триплетної анігіляції (ТТА) [3]. Розділяючи сцинтиляційний імпульс на «швидку» і «повільну» компоненти та аналізуючи їх, можна чітко ідентифікувати частинку, що створила даний сцинтиляційний імпульс.

Як правило, основою ПС є полістирол або полівінілтолуол, які мають короткий час життя триплетних збуджених станів (порівняно з часом життя синглетів) [4]. Тому в ПС не реалізується описаний сценарій розвитку сцинтиляційного імпульсу. Щоб надати властивість n/γ -розділення ПС необхідно створити умови для прояву ефекту ТТА. Для цього в полімерну основу вводять різного роду домішки (активатори). Внаслідок того, що ефект ТТА реалізується за рахунок короткодіючої обмінної взаємодії, його ефективність буде збільшуватися зі зниженням середньої відстані між молекулами активатора. Необхідне зниження відстані між молекулами досягається збільшенням їхньої концентрації, інколи до кількох десятків відсотків. Такий підхід було реалізовано для створення нейтроночутливого ПС [5].

Сьогодні основною домішкою, що використовується в комерційно доступних нейтроночутливих ПС, є 2,5-дифенілоксазол (РРО) [6, 7]. Однак введення в полімерну композицію значних кількостей РРО призводить як до деградації механічних властивостей, так і до суттєвого погіршення довготривалої стабільності сцинтилятора [8]. Тому виникає проблема пошуку нових сцинтиляційних домішок для полімерних середовищ, здатних забезпечувати їхню нейтронну чутливість.

Усі широко застосовувані органічні монокристали (стильбен, антрацен, п-терфеніл) мають високу роздільну здатність [9]. Найбільш радіаційностійким з них є п-терфеніл [2]. З огляду на постійно зростаючі радіаційні навантаження в експериментах з фізики високих енергій існує інтерес у вивченні властивостей нейтроночутливого ПС, який збагачений п-терфенілом.

На сьогодні в літературі немає опису сцинтиляційних властивостей такого ПС. І пов'язано це з тим, що розчинити молекули п-терфенілу в полістиролі у достатній кількості неможливо (розчинність їх у полімерних середовищах ПС у більшості випадків становить від 2 до 5 мас. % [10]). Відомим способом модифікації молекул люмінофора, що сприяє підвищенню розчинності в неполярному органічному середовищі (у тому числі і у полістиролі), є введення в їхню структуру *трет*-бутильної групи [11].

У даній роботі об'єктом дослідження обрано похідне п-терфенілу – 2,4,4'-трис-*трет*-бутил-1,1':4',1'-терфеніл (ТТВРТ). Визначено його розчинність у полістирольній основі ПС. Вивчено оптичні та сцинтиляційні властивості ПС, що містять новий активатор. Також визначено здатність отриманих ПС до n/γ -розділення.

Таблиця 1. Склад полімерних композицій

Полімерна композиція	Концентрація компонентів у зразку, мас. %												
	п-терфеніл	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	–	–	–	–	
Полістирол з п-терфенілом	стирол	решта											
	ТТВРТ	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	32,0	33,0	35,0	
Полістирол з ТТВРТ	стирол	решта											
	ТТВРТ	1,0	2,0	5,0	10,0	30,0	–	–	–	–	–	–	
ПС з ТТВРТ	ДРА	0,05											
	стирол	решта											

Спектрально-люмінесцентні характеристики отриманих зразків ПС досліджували на спектрофлуориметрі «FluoroMax-4» Horiba Jobin Yvon-Edison (за кімнатної температури).

Світловий вихід ПС на основі полістиролу вимірювали на сцинтиляційному спектрометрі, який складався з фотоелектронного помножувача Hamamatsu R1307 і перетворювача заряду LeCroy 2249A. Зразки ПС встановлювали безпосередньо на поверхню фотокатода фотоелектронного помножувача (оптичний контакт забезпечувався за допомогою імерсійної рідини) та опромінювали моноенергетичними конверсійними електронами із джерела радіонукліда ²⁰⁷Bi. Світловий вихід визначали за положенням максимуму піка амплітудного спектра повного поглинання конверсійних електронів з енергією 976 кеВ. Похибка вимірювання при цьому становила 5 - 10 %. Відносний світловий вихід одержаних зразків визначали відповідно до світлового виходу стандартного ПС UPS923A [12].

Параметр n/γ -розділення FOM визначали порівнянням загального заряду сигналу (Q_{total}) та його відношення до повільної компоненти (Q_{total}/Q_{slow}). Для цього зразки ПС опромінювали швидкими нейтронами та гамма-квантами від плутоній-берилієвого джерела (²³⁹Pu - Be) через

2. Експериментальні вимірювання

ТТВРТ отримували алкілуванням п-терфенілу третбутилхлоридом за реакцією Фріделя - Крафтса.

Полімерні композиції, що містять п-терфеніл та ТТВРТ, отримували методом термоініційованої полімеризації стиролу в масі. Для цього у скляні ампули завантажували розраховану кількість усіх компонентів (табл. 1). Отриману суміш продували аргоном протягом 6 хв, після чого ретельно закупорювали ампули. Полімеризацію проводили за температури 140 °С протягом 96 год. Отримані зразки піддавали механічній обробці – фрезеруванню, шліфуванню, поліруванню. Розмір готового зразка ПС: діаметр 16 мм, висота 10 мм.

свинцеву пластину товщиною 20 мм. Після цифрової обробки у вихідному файлі для кожного зареєстрованого імпульсу зберігалися форма імпульсу та значення площ повільної компоненти (Q_{slow}) в діапазоні від 50 до 200 нс і всього імпульсу (Q_{total}). Початкова часова точка інтегрування для обчислення Q_{slow} визначалася для кожного зразка індивідуально. Потім для кожної події обчислювали відношення $D = Q_{slow}/Q_{total}$ і будували розподіл числа подій по D, з якого і визначався FOM. Більш детально метод описано у роботі [13].

3. Результати та обговорення

На рис. 1 наведено структурні формули п-терфенілу та його похідного ТТВРТ.

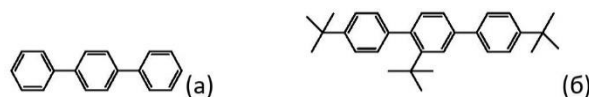


Рис. 1. Структурні формули п-терфенілу (а) та ТТВРТ (б).

Відомо, що введення *трет*-бутильної групи суттєво не впливає на спектрально-люмінесцентні властивості активатора, але при цьому значно підвищує його розчинність у неполярних органічних розчинниках і полімерних середови-

щах типу полістиролу та полісилоксанів [14, 15]. На рис. 2 представлено спектри люмінесценції та збудження п-терфенілу і ТТВРТ у толуолі (концентрація 10^{-5} моль/л). З даного рисунка видно, що спектральні характеристики ТТВРТ є типовими для незаміщених молекул п-терфенілу, що і підтверджує зовсім незначний вплив трет-бутильних груп на спектрально-люмінесцентні властивості модифікованої молекули.

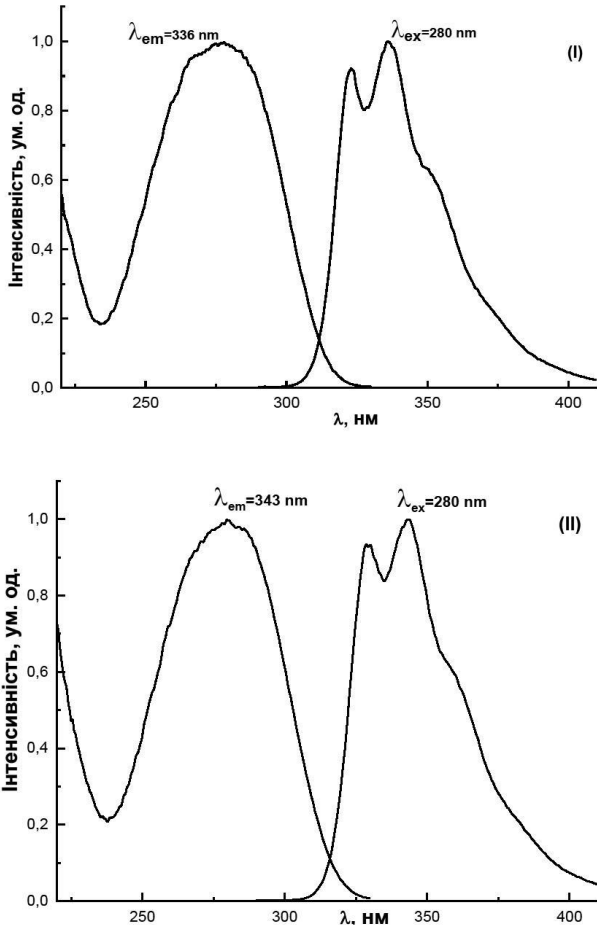


Рис. 2. Спектри збудження та люмінесценції п-терфенілу (I) та ТТВРТ (II) у толуолі (концентрація 10^{-5} моль/л).

Для порівняння розчинності вихідного п-терфенілу та ТТВРТ як неполярне полімерне середовище обрано полістирол (найбільш поширена основа ПС). Для цього методом термоініційованої полімеризації в масі отримували зразки полістиролу, що містять від 1,0 до 35 мас. % активатора (див. табл. 1). Слід відзначити, що під розчинністю у даному випадку мається на увазі максимальна концентрація активатора, при якій зразок після полімеризації залишався прозорим. Прозорість зразків та наявність осаду або каламутності визначалися візуально неозброєним оком. Результати дослідження розчинності представлено у табл. 2. З таблиці видно, що ТТВРТ розчиняється у неполярному полімерному сере-

довищі до 30 мас. % включно, що значно перевищує розчинність вихідного п-терфенілу в тих же умовах.

Таблиця 2. Розчинність п-терфенілу та ТТВРТ у полістиролі

Кількість, мас. %	Розчин у полістиролі	
	п-терфеніл	ТТВРТ
1 - 5	прозорий	прозорий
6	каламутний	прозорий
7	непрозорий, білого кольору	прозорий
≤ 30	–	прозорий
32	–	дуже слабка каламуть
33	–	слабка каламуть
35	–	каламутний

Отже, завдяки високій розчинності ТТВРТ представляє інтерес як активатор, придатний для створення нейтроночутливого ПС. Тому далі у роботі були отримані ПС, що містили від 1,0 до 30,0 мас. % ТТВРТ (див. табл. 1). Для всіх зразків було знайдено їхній світловий вихід та досліджено здатність до п/γ-розділення.

Значення відносного світлового виходу (LY) та параметра п/γ-розділення (FOM) ПС, що містять ТТВРТ, наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Відносний світловий вихід та значення параметра п/γ-розділення ПС, що містять ТТВРТ

Концентрація ТТВРТ, мас. %	LY, %	FOM
UPS923A	100	–
1,0	107	–
2,0	123	–
5,0	115	0,9
10,0	102	1,17
30,0	107	1,38
35,0	97	1,2

Із табл. 3 видно, що з підвищенням концентрації активатора в сцинтиляційній композиції спостерігається підвищення світлового виходу, яке досягає свого максимуму при 2 мас. %. При цьому світловий вихід ПС, що містить 2 мас. % ТТВРТ, на 23 % перевищує світловий вихід стандартного зразка UPS923A [12]. Підвищення концентрації активатора до 30,0 мас. % призводить до незначного падіння світлового виходу, але він також на 7 % перевищує світловий вихід стандартного зразка. І лише при концентрації активатора більше 30,0 мас. % помітна деградація сцинтиляційних властивостей, яка пов'язана з кристалізацією ТТВРТ з твердого розчину і, як наслідок, погіршенням прозорості зразка.

Зразок ПС з концентрацією 30,0 мас. % ТТВРТ продемонстрував здатність розділяти сигнал від

нейтронів і гамма-квантів за формою імпульсу (див. табл. 3). На рис. 3 і 4 представлено нейтрон-гамма-розділення та розподіл величини Q_{slow}/Q_{total}

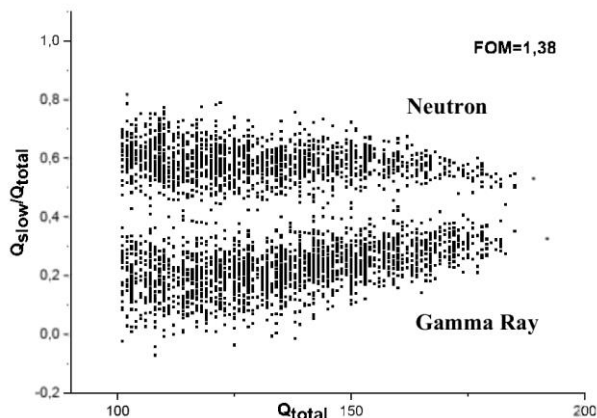


Рис. 3. Нейтрон-гамма-розділення ПС, що містить 30 мас. % ТТВРТ.

Отже, оскільки для упевненої здатності розділяти сигнали від нейтронів і гамма-квантів параметр n/γ -розділення ПС FOM повинен бути не менше, ніж 1,27 [1], то можна зробити висновок, що ТТВРТ є придатним активатором для створення досить ефективного нейтроночутливого ПС.

4. Висновки

Отримано алкілпохідне п-терфенілу ТТВРТ, яке здатне розчинятися у полістирольній основі

для ПС, що містить 30 мас. % ТТВРТ. При такій концентрації активатора FOM ПС становив 1,38.

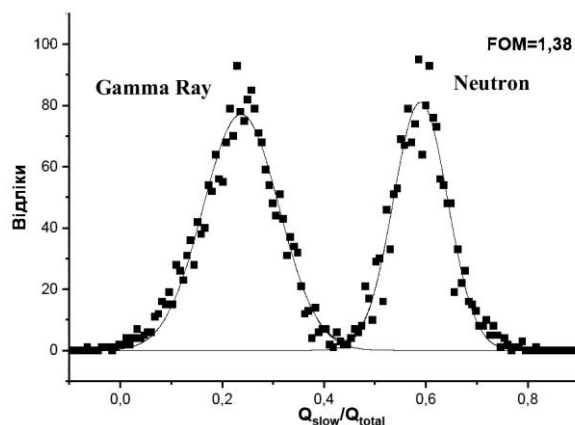


Рис. 4. Розподіл величини Q_{slow}/Q_{total} для ПС, що містить 30 мас. % ТТВРТ. Точки – експеримент, суцільна лінія – апроксимація сумою двох функцій Гауса.

ПС до 35,0 мас. %.

ПС, що містять ТТВРТ, мають досить високий світловий вихід: при 2,0 мас. % домішки світловий вихід набуває максимального значення 123 % відносно зразка UPS923A.

ТТВРТ є придатним для створення нейтроночутливих сцинтиляторів. Так, у ПС, що містить 30,0 мас. % активатора, параметр n/γ -розділення FOM = 1,38, а відносний світловий вихід даного сцинтилятора становить 107 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCE

1. J.B. Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting* (London: Pergamon Press, 1964) 664 p.
2. Б.В. Гриньов, В.Г. Сенчишин. *Пластмасові сцинтилятори* (Харків: Акта, 2003) 324 с. / B.V. Hrynyov, V.G. Senchyshyn. *Plastic scintillators* (Khar'kiv: Akta, 2003) 324 p. (Ukr)
3. P.J. Wagner, J.M. McGrath, R.G. Zepp. Triplet energy transfer. VIII. Sterically indifferent triplet energy transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 94(20) (1972) 6886.
4. Н. Mohan, О. Brede, J.P. Mittal. Radiolytically generated benzene triplets as sensitizers for energy and combined electron/proton transfer processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) 191.
5. N. Zaitseva et al. Plastic scintillators with efficient neutron/gamma pulse shape discrimination. *Nucl. Instrum. Meth. A* 668 (2012) 88.
6. Neutron/gamma PSD plastic scintillator EJ-299-33A, EJ-299-34.
7. N. Zaitseva et al. Recent developments in plastic scintillators with pulse shape discrimination. *Nucl. Instrum. Meth. A* 889 (2018) 97.
8. D. Cester et al. A novel detector assembly for detecting thermal neutrons, fast neutrons and gamma rays. *Nucl. Instrum. Meth. A* 830 (2016) 191.
9. T. Yanagida, K. Watanabe, Y. Fujimoto. Comparative study of neutron and gamma-ray pulse shape discrimination of anthracene, stilbene, and p-terphenyl. *Nucl. Instrum. Meth. A* 784 (2015) 111.
10. M. Hyman (Jr.) Fluorescent chemical scintillators. Patent US 2710284A. Published on June 7, 1955.
11. M. Salih Ağırtaş. Highly soluble phthalocyanines with hexadeca tert-butyl substituents. *Dyes and Pigments* 79(3) (2008) 247.
12. V.G. Senchishin et al. Radiation resistance investigation of SCSN-81T, BC-408, UPS923A and UPS98RH plastic scintillators. *Functional Materials* 10(2) (2003) 281.
13. P.N. Zhmurin et al. The plastic scintillator for n/γ -discrimination with alkyl-substituted PPO derivative. *Functional Materials* 24(3) (2017) 476.
14. Б.В. Гриньов та ін. Пластмасовий сцинтилятор. Патент UA 103443. Опубліковано 10.10.2013, бюл. № 19/2013. / B.V. Hrynyov et al. Plastic scintillator. Patent UA 103443. Published on October 10, 2013, Bull. No. 19/2013. (Ukr)
15. E. Kowalski, R. Anliker, K. Schmid. Performance Parameters of Some New Efficient and Highly Soluble Solutes for Liquid Scintillators. *Molecular Crystals* 4 (1968) 403.

D. A. Yeliseiev, O. V. Yeliseieva*, Yu. O. Hurkalenko, P. M. Zhmurin, V. D. Alekseev

*Institute of Scintillation Materials, STC «Institute for Single Crystals»,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

*Corresponding author: osvidlo@i.ua

**ALKYL DERIVATIVE OF P-TERPHENYL AS AN ACTIVATOR
OF THE PLASTIC SCINTILLATORS WITH n/γ -DISCRIMINATION ABILITY**

In order to increase the solubility of p-terphenyl molecules, their structure was modified with tert-butyl groups. A derivative of p-terphenyl 2,4,4'-tris-tert-butyl-1,1':4',1'-terphenyl was obtained. The new activator was used to obtain polystyrene-based plastic scintillators. The optical and scintillation properties of the obtained plastic scintillators were studied and their ability to n/γ -discrimination was established.

Keywords: plastic scintillators, polystyrene, activator, p-terphenyl, light yield, n/γ -discrimination.

Надійшла/Received 13.12.2022