


Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

Оцінка « _____ »

В.о. зав. кафедри фізики кристалів
Академік НАН України,
д-р т. наук, проф.

Гриньов Б.В.  _____
12 червня 2025 р.

Голова ЕК:
член-кореспондент НАН України,
д-р фіз.-мат. наук,

Сорокін О. В. _____
19 червня 2025 р.

**«Дослідження сцинтиляційних характеристик органічних
монокристалів п-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-
дифеніл-1,3-бутадієну»**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітньо-кваліфікаційного рівня
«Бакалавр» за напрямом підготовки
104 – «фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма «фізика»

()

Науковий керівник – доцент кафедри фізики
кристалів, канд. фіз.-мат. н.,

І. Пахомова

()

Консультант – зав.від. ІСМА

НАНУ, к.т.н., с.д. Антон КРЕЧ

()

Анотація

Метою дипломної роботи є дослідження сцинтиляційних характеристик органічних монокристалів п-терфенілу, активованих різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну. У роботі досліджено вплив концентрації активатора на інтенсивність люмінесценції, тривалість висвічування та ефективність сцинтиляційного процесу. Експериментально визначено оптимальні умови активації, які забезпечують найкращі оптичні характеристики зразків. Робота містить 42 сторінки, 15 рисунків, 4 таблиці. **Ключові слова:** п-терфеніл, 1,4-дифеніл-1,3-бутадієн, сцинтилятор, люмінесценція, кристал, активація.

Abstract

The aim of this thesis is to study the scintillation properties of organic single crystals of p-terphenyl activated with various concentrations of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene. The research investigates the effect of activator concentration on luminescence intensity, decay time, and overall scintillation efficiency. The optimal activation conditions for achieving the best optical performance of the samples were experimentally determined. The thesis contains 42 pages, 15 figures, and 4 tables. **Keywords:** p-terphenyl, 1,4-diphenyl-1,3-butadiene, scintillator, luminescence, crystal, activation.

Зміст

Зміст.....	3
Вступ.....	4
1. Огляд літературних джерел	6
2. Матеріали та методи дослідження	9
2.1. Вибір матеріалу	9
2.2. Методика вирощування монокристалів <i>n</i> -терфенілу з розплаву.....	9
2.3. Методика дослідження світлового виходу.....	11
3. Дослідження сцинтиляційних характеристик органічних монокристалів <i>n</i> -терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну....	14
3.1 Особливості розподілу 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в кристалічній решітці <i>n</i> -терфенілу	14
3.2 Коефіцієнт розподілу 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в монокристалі <i>n</i> -терфенілу та його вплив на світловий вихід сцинтиляційних кристалів	17
Висновки	29
Список використаних джерел	30

Вступ

Актуальність дослідження. Одним із перспективних органічних кристалів є *n*-терфеніл, допований 1,4- дифеніл - 1,3- бутадієном (ДФБ). Ці кристали використовуються для спектрометрії альфа - випромінювання, бета - випромінювання і швидких нейтронів, селективного детектування сцинтиляцій альфа- і швидких нейтронів на фоні гамма-випромінювання.

Метою роботи є дослідження сцинтиляційних характеристик органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією ДФБ.

Завдання, які необхідно виконати для досягнення поставленої мети: _

- Провести огляд літературних джерел за темою дослідження сцинтиляційних характеристик органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією ДФБ;

- Навести методику вирощування монокристалів *n*-терфенілу з розплаву;

- Дослідити особливості розподілу ДФБ в кристалічній решітці *n*- терфенілу;

- Визначити коефіцієнт розподілу ДФБ в монокристалі *n*-терфенілу та його вплив на світловий вихід сцинтиляційних кристалів.

Об'єкт дослідження: сцинтиляційні характеристики органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4- дифеніл - 1,3- бутадієном (ДФБ).

Предмет дослідження: вирощування органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією ДФБ, дослідження їх сцинтиляційних характеристик.

Методи дослідження: аналіз науково-методичної літератури, методи амплітудний метод визначення величини сцинтиляційного сигналу

сцинтиляторів, систематизація та узагальнення даних, методи статистичної обробки даних.

Структура роботи. Робота складається з 3 розділів, вступу і висновків. Загальний обсяг роботи 31 сторінка комп'ютерного тексту. Робота містить 3 таблиці, 13 рисунків.

1. Огляд літературних джерел

У фізиці конденсованих середовищ сцинтиляція - це фізичний процес, у якому матеріал, названий сцинтилятором, випромінює ультрафіолетове або видиме світло під впливом фотонів високої енергії (рентгенівських або гамма-променів) або заряджених частинок (таких як електрони, альфа-частинки, нейтрони або іони) [2].

Сцинтиляція є прикладом люмінесценції, коли світло характерного спектру випромінюється після поглинання іонізуючого випромінювання. Світлове випромінювання зазвичай менш енергетичне, ніж поглинене випромінювання, отже, сцинтиляція, як правило, є процесом понижувального перетворення.

Органічні та неорганічні сцинтилятори є двома типами матеріалів, які використовуються для виявлення радіації. Органічні сцинтилятори складаються з атомів вуглецю та водню, тоді як неорганічні сцинтилятори складаються з більш важких елементів, таких як натрій, йод, цезій і т.ін.

Деякі загальні властивості органічних сцинтиляторів включають низьку щільність, швидкий час відгуку та хорошу енергетичну роздільну здатність. Вони зазвичай використовуються в портативних детекторах випромінювання через їх легкість і чутливість. З іншого боку, неорганічні сцинтилятори мають вищу щільність і кращу здатність зупиняти частинки високої енергії. Вони часто використовуються в задачах, де потрібна висока радіаційна стійкість, наприклад для досліджень ядерної фізики. Загалом, обидва типи сцинтиляторів мають свої сильні та слабкі сторони, і їх вибір залежить від конкретних вимог застосування детектування випромінювання.

Терфеніли являють собою групу близькоспоріднених ароматичних вуглеводнів. Існує три моделі заміщення : орто- терфеніл, мета-терфеніл і пара-терфеніл. Терфеніл комерційного виробництва зазвичай є сумішшю

трьох ізомерів. Ця суміш використовується у виробництві поліхлорованих терфенілів, які раніше використовувалися як теплоаккумулятори та теплопередачі [2].

Похідні *n*-терфенілу зустрічаються в різних грибах і бактеріях. Одним із прикладів є атроментин, пігмент, що міститься в деяких грибах. Ці природні *n*-терфеніли краще описати як дифенілхінони або дифенілгідрохінони. Деякі *m*-терфенільні сполуки зустрічаються в рослинах [8].

Фенільна група (C_6H_5) складається з бензольного кільця, яке складається з шести атомів вуглецю, з'єднаних у кільце одинарними та подвійними зв'язками, що чергуються. Це надає бензольному кільцю характерну стабільність і реакційну здатність. У *n*-терфенілі є три фенільні кільця, з'єднані в пара- положенні, тобто вони приєднані в 1,4 положеннях кожного кільця. Це створює симетричну структуру з трьома фенільними кільцями, з'єднаними лінійним чином.

Оптичні властивості *n*-терфенілу включають в себе поглинання і розсіювання світла, а також можливість дисоціації при взаємодії з фотонами. Також можна відзначити, що *n*-терфеніл може проявляти флуоресцентні властивості при взаємодії з ультрафіолетовим світлом.

Активатори можуть впливати на сцинтиляційні характеристики органічних кристалів шляхом зміни інтенсивності сцинтиляції, підвищення квантового виходу, зміни спектрального розподілу, чутливості до дози та інших властивостей. Деякі активатори можуть підвищувати кількість виділеної світлової енергії від рентгенівського або гамма-випромінювання, що робить їх корисними для застосування в якості детекторів радіації [1].

1,4-диметил-1,3-бутадиєн (або інша назва - 1,4-дифеніл-1,3-бутадиєн,ДФБ). Ця сполука ароматична, і її структура містить два фенільних (ароматичних) кільця, які забезпечують стабільність молекули. Основна особливість цієї сполуки полягає в її здатності до утворення кон'югованих

систем подвійних зв'язків, що робить її потужним активатором у вуглецевих реакціях.

Існує кілька методів дослідження сцинтиляційних матеріалів, тобто матеріалів, які випромінюють світло при збудженні іонізуючим випромінюванням. Серед поширених методів:

1. Сцинтиляційна спектроскопія: Цей метод передбачає вимірювання світла, випромінюваного сцинтиляційними матеріалами, за допомогою фотопомножувача або інших датчиків світла. Отримані спектри можуть надати інформацію про тип і енергію випромінювання.

2. Аналіз форми імпульсу. Аналізуючи форму світлових імпульсів, створених сцинтиляційними матеріалами, дослідники можуть розрізняти різні типи випромінювання та покращувати можливості виявлення радіоактивних матеріалів [3].

3. Аналіз енергетичної роздільної здатності: цей метод передбачає вимірювання здатності сцинтиляційного матеріалу розрізняти різні рівні енергії випромінювання. Висока енергетична роздільна здатність необхідна для точної ідентифікації та кількісного визначення джерел випромінювання.

4. Характеристика часу загасання: Вивчаючи час загасання сцинтиляційних матеріалів, дослідники можуть зрозуміти, як швидко матеріали повертаються до свого основного стану після збудження іонізуючим випромінюванням.

5. Вимірювання ефективності: Дослідники також можуть оцінити ефективність сцинтиляційних матеріалів у перетворенні іонізуючого випромінювання у світлові сигнали, які можна виявити. Цей параметр має вирішальне значення для оптимізації ефективності матеріалів у програмах виявлення радіації [3].

2. Матеріали та методи дослідження

2.1. Вибір матеріалу

Процес відбору зразків для дослідження монокристалів *n*-терфенілу, активованого ДФБ, включає кілька ключових етапів. По-перше, визначається мета дослідження та конкретні властивості монокристалів, які треба дослідити. Це допоможе визначити характеристики, на які потрібно орієнтуватися при відборі зразків.

Далі необхідно розглянути інформацію, щодо монокристалів які будуть досліджуватись, а також будь-які існуючі знання про них. Це також передбачає такі фактори, як чистота, розмір і форма кристалів, а також будь-які потенційні домішки, які можуть вплинути на результати дослідження.

У деяких випадках дослідники можуть використовувати передові методи, такі як рентгенівська кристалографія, щоб проаналізувати структуру монокристалів і переконатися, що вони придатні для дослідження. Загалом відбір зразків для дослідження монокристалів *n*-терфенілу, активованого ДФБ, вимагає ретельного розгляду та уваги до деталей, щоб забезпечити надійні та значимі результати.

2.2. Методика вирощування монокристалів *n*-терфенілу з розплаву

Методи вирощування органічних кристалів, які існували наприкінці 80-х років ХХ ст., не давали можливості отримувати в умовах промислового виробництва зразки чистих монокристалів діаметром більше 60 мм [2].

Розглянутий метод базується на тому, що при введенні в розплав вирощуваного кристала термічно стабільних домішок, які мають електроноакцепторні властивості по відношенню до неполярних молекул

основної речовини, утворюються міжмолекулярні комплекси молекула основи – молекула домішки із переносом заряду (МДПЗ). Ці електроноакцепторні домішки (ЕАД) впливають на кінетику процесу кристалізації та властивості монокристалів. Внаслідок поляризаційної взаємодії ЕАД орієнтують молекули розплаву. При цьому виникає часткове упорядкування розплаву, а також формування майбутніх центрів кристалізації. В результаті процесів, які відбуваються в розплаві стає можливим контроль за мірою структурної досконалості кристалів та підвищення швидкості їхнього вирощування [3]. Середнє квадратичне розорієнтування блоків мозаїки є характеристикою, яка описує ступінь структурної досконалості вирощуваних кристалів. За рахунок варіювання концентрації ЕАД в розплаві цю величину вдається змінювати від 160' до 26'.

Цей ефект був зафіксований при вирощуванні неактивованих кристалів антрацену, дуrolу, дифенілу, нафталіну та *n*-терфенілу. Аналогічний ефект спостерігався при вирощуванні органічних кристалів на відколах неорганічних кристалів. Введення в розплав ЕАД при вирощуванні активованих кристалів не є доцільним через можливу хімічну взаємодію ЕАД та легуючої добавки. Тому для вирощування структурно-досконалих легуваних монокристалів необхідно використовувати інший підхід. У цьому випадку часткова орієнтація молекул розплаву виникає під впливом електростатичного поля некомпенсованих електричних зарядів, які виникають на відколах кристалів у ділянках виходу дислокацій, зломів та інших дефектів. Нелеговані монокристали *n*-терфенілу мають відносно невисокий світловий вихід, для підвищення якого вченими була раніше розроблена методика легування монокристалів *n*-терфенілу молекулами 1,4-дифенілбутадієну-1,3. Це дало можливість підвищити світловий вихід сцинтиляторів в 1,4 рази.

Сцинтилятори на основі стильбену і *n*-терфенілу виробляються в невеликих об'ємах. Організація промислового виробництва пов'язана з цілим рядом проблем. Наведемо основні з них:

1. Для вирощування монокристалів *n*-терфеніл (комерційний продукт), які піддають фракційній перегонці при атмосферному тиску, основну фракцію відбирають при температурі пари 360–370 °C і очищають її перекристалізацією з трихлоретилену. Оскільки склад вихідного продукту для виробництва *n*-терфенілу нестабільний, то різні партії комерційного продукту мають різний склад домішок. Тому науковцями було заплановано розробити на базі попередніх досліджень методику вхідного експрес-контролю сировини для вирощування кристалів, що одночасно дасть змогу оперативно корегувати технологію виробництва самого комерційного продукту.

2. Монокристали стильбену та *n*-терфенілу мають низьку термомеханічну міцність, тому для зменшення браку при виготовленні сцинтиляторів у виробничих приміщеннях потрібно підтримувати стабільний температурний режим. Тож необхідно було розробити та виготовити систему термостабілізації та вентиляції технологічного приміщення.

3. Для отримання в умовах промислового виробництва зразків монокристалів високої структурної досконалості діаметром більше 60 мм необхідно було розробити методику вирощування структурно-досконалих монокристалів стильбену на підвищених швидкостях та методику вирощування активованих монокристалів *n*-терфенілу.

Процес активування монокристалів 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном може включати кілька кроків: спочатку розчинення зразка у відповідному розчиннику, а потім висушування розчину для відокремлення кристалів. Далі, можна застосувати термічну обробку для активації монокристалів і покращення їхніх властивостей. Точні методи активації можуть варіюватися залежно від конкретної аплікації та отриманих результатів досліджень.

2.3. Методика дослідження світлового виходу

Дослідження світлового виходу в рамках даної дипломної роботи базується на отриманні і аналізі спектрів амплітуд сцинтиляцій.

Під спектром амплітуд сцинтиляцій розуміють розкладений у спектр набір вимірних висот сигналів від окремих сцинтиляційних спалахів. Амплітуди кожного із зареєстрованих спалахів «сортується» від найменших до найбільших у заданих межах і поміщаються у відповідний канал, що відповідає осі абсцис на Рисунку 1. Вісь ординат – кількість таких амплітуд, зареєстрованих протягом всього вимірювання.

Вище – графік в Origin, для оперативних правок

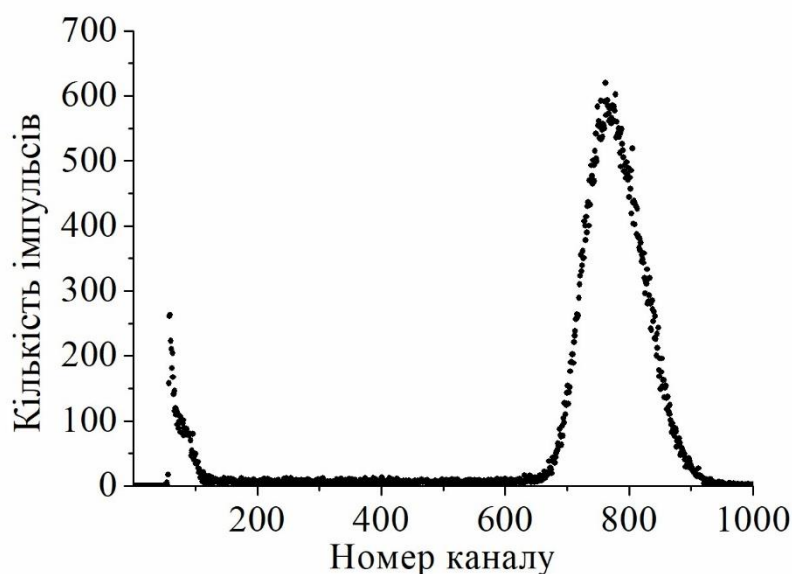


Рисунок 1. Типовий спектр амплітуд сцинтиляцій чистого монокристалу *n*-терфенілу при опроміненні джерелом ^{239}Pu . Час набору – 600 с.

Для дослідження світлового виходу у випадку, який розглядається в дипломній роботі, прийнято використовувати такі детектори світла як вакуумні фотоелектронні помножувачі (ФЕП), кремнієві фотоелектронні помножувачі (SiPM) або кремнієві фотодіоди.

Вакуумні ФЕП представляють собою вакуумний прилад, що за рахунок фотоэффекту і каскаду диодів під великою напругою здатний створювати відносно високі струми при реєстрації світла низької інтенсивності.

Кремнієві фотодіоди – це напівпровідникові електронні пристрої, які дозволяють за рахунок процесів, що проходять в $p-n$ – переході, при опроміненні їх світлом отримувати електричний струм.

Кремнієві фотоелектронні помножувачі є напівпровідниковими приборами, які працюють за принципом лавинного фотодіода, де навіть одиничний фотон світла здатний створювати лавинний ефект і утворювати великі струми при малих потоках світла.

В рамках даної роботи обрано вакуумний ФЕП як той, який є найбільш доречним в умовах великої кількості зразків, необхідності їх частої заміни для дослідження великих серій зразків, а також як той, який має достатньо велику площу.

Блок-схема застосованої установки наведена на Рисунку 2 нижче.

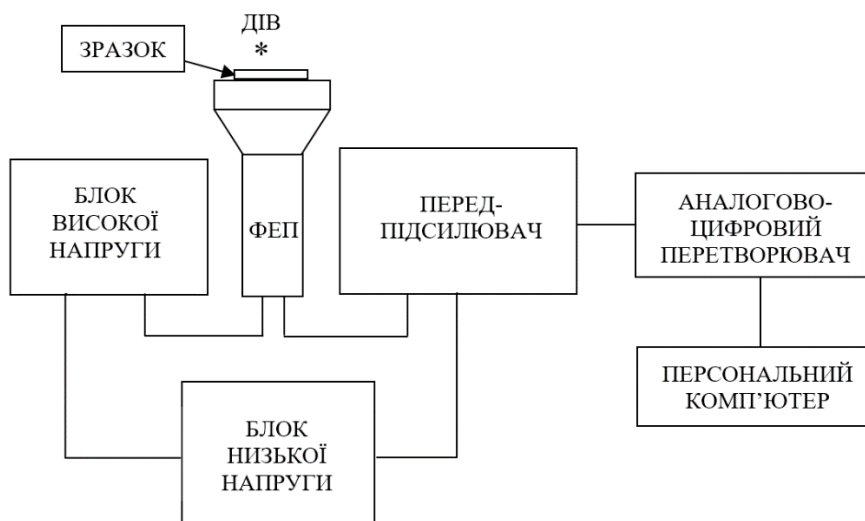


Рисунок 2. Блок-схема установки, використаної для дослідження світлового виходу зразків.

3. Дослідження сцинтиляційних характеристик органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну

3.1 Особливості розподілу 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в кристалічній решітці *n*-терфенілу

Вже давно монокристали *n*-терфенілу відомі як матеріал для детекторів іонізуючого випромінювання. Це один з найбільш стабільних і радіаційно стійких органічних кристалів. Водночас світловий вихід *n*-терфенілу становить близько 30 % від світлового виходу антрацену, що є причиною рідкісного використання кристалів чистого *n*-терфенілу в сцинтиляційній техніці [3]. Введення 0,1% частки від загальної маси ДФБ у розплав *n*-терфенілу підвищує світловий вихід монокристалічного сцинтилятора до 130 % відносно антрацену [4]. Дослідження параметрів форми імпульсу радіолюмінесценції монокристалів *n*-терфенілу з різною концентрацією ДФБ показали, що така кількість молекул активатора є оптимальною [3]. Незважаючи на це, реальна кількість ДФБ у вирощеному кристалі була невідома.

Тож необхідно вивчити зміну ймовірності входження молекул ДФБ з розплаву в зростаючий монокристал *n*-терфенілу, яка може бути різною для різних частин булі від конуса до вершини булі.

1,4-дифеніл-1,3-бутадієн замінює деякі молекули *n*-терфенілу, і молекули-гості не розподіляються рівномірно в молекулярній кристалічній решітці *n*-терфенілу, що виростає з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера.

На Рисунку 3.1 показано структурну формулу, для порівняння форми та розміру молекул *n*-терфенілу та ДФБ.

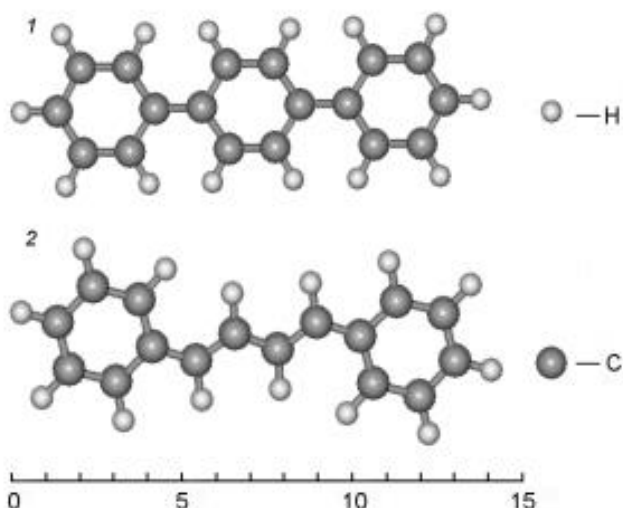


Рисунок 3.1. Схематичне зображення молекул *n*-терфенілу та ДФБ

На Рисунок 3.1 видно, що молекули мають практично однакові розміри домішок, отже молекула *n*-терфенілу може бути заміщена молекулою ДФБ.

Очищений зонним плавленням *n*-терфеніл поміщали в скляну ампулу з внутрішнім діаметром 30 мм і потім до нього додавали ДФБ у кількості 0,1% масової частки *n*-терфенілу. Ампулу заповнювали аргоном і поміщали у вертикальну трубчасту піч з двома окремими нагрівачами. Вирощування кристалів проводили зі швидкістю 15 мм/год методом Бріджмена-Стокбаргера до повної кристалізації розплаву з наступним поступовим охолодженням до кімнатної температури. Далі ампулу розламували, вирощений матеріал обережно виймали та розрізали на зразки відповідно до схематичної діаграми, зображеної на Рисунок 3.2. Потім частину зразків подрібнювали.

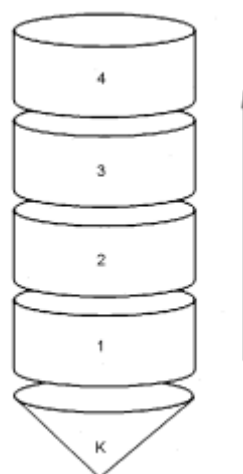


Рисунок 3.2. Схема розрізання вирощеної маси (в формі ампули) та нумерація проб.

Дослідження за допомогою методу газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС)

Концентрацію 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в зразку монокристалів *n*-терфенілу визначали таким чином [16]. Аналіз проводили на приладі Varian 1200 L GC-MS в режимі GC-MS з EI при 70 eV, обладнаному капілярною колонкою Optima-5 з 5% поліфенілсилоксану та 95% полідиметилсилоксану як нерухомої фазі. Нагрівання проводили наступним чином: 1 хв витримували при 100 °С, потім нагрівали до 300 °С зі швидкістю нагрівання 20°/хв. В якості внутрішнього стандарту використовувався антрацен; об'єм ін'єкційного зонда становив 1 мкл при температурі 300° С. Для кількісного аналізу використовували середнє значення трьох незалежних визначень.

Для підготовки робочих та калібрувальних перевірок використовували точно зважені проби та розраховували концентрації відповідних компонентів.

Калібрувальні та досліджувані розчини нагрівали до повного розчинення *n*-терфенілу і залишали на 24 години для кристалізації. Перед аналізом розчини збовтували, давали осадку *n*-терфенілу відстоятися або осаджували за допомогою центрифуги, якщо необхідно, а потім аналізували

рідину над осадом. Результатом визначення концентрації ДФБ для кожної проби *n*-терфенілу є середнє арифметичне результатів трьох аналізів. Вийшло не менше трьох хроматограм для кожного розчину. Наведено результати визначення концентрації ДФБ в пробах *n*-терфенілу [4].

Результати, наведені в таблиці 3.1, показують, що концентрація ДФБ не є рівномірною, а підвищується до кінця кристалу.

Таблиця 3.1. Вміст 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в пробах

№ проби	Вміст 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну, %
4	0,15±0.06
3	0,062±0.019
2	0,036±0.004
1	0,021±0.006
К	0,025±0.009

Мінімальна концентрація ДФБ становить 0,02% масової частки *n*-терфенілу, що становить майже одну п'яту від його початково введеної концентрації. Тому частина сполуки включення поверталася в розплав під час вирощування кристала. Більш активне заміщення молекул *n*-терфенілу молекулами-гостями відбувалося після збільшення концентрації ДФБ у зростаючому кристалі. Концентрація сполуки включення перевищувала концентрацію початкового введення в розплав у верхній частині, і спостерігалось переважне осадження кристалічних зерен гостя.

3.2 Коефіцієнт розподілу 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в монокристалі *n*-терфенілу та його вплив на світловий вихід сцинтиляційних кристалів

Рівноважний коефіцієнт розподілу k_0 можна визначити на основі законів термодинаміки для розбавленого розчину. Існує простий метод визначення рівноважного коефіцієнта розподілу, запропонований ван Лааром [18]. З іншого боку, реальні рішення не ідеальні, і точне обчислення значення k_0 стає неможливим. Ці розрахунки дають лише приблизну оцінку значення k_0 . Рівняння має такий вигляд, якщо припустити, що тверда і рідка фази є ідеальними розчинами:

$$\ln k = \frac{\Delta H_2}{R} \cdot \frac{T - T_2}{T} \quad (3.1)$$

де T – температура плавлення основного компонента;

T_2 – температура плавлення сполуки включення;

H – молярна ентальпія реакції сполуки включення, кДж/моль.

Температура плавлення *n*-терфенілу становить 214 ° С. Температура плавлення ДФБ становить 152 ° С. Отже, як випливає з рівняння (3.2), $k < 1$, оскільки температура плавлення ДФБ менша за температуру плавлення основної речовини. Таким чином, додатковий агент відкидається замерзаючою твердою речовиною та накопичується в рідині.

Рівняння розподілу домішок при нормальній кристалізації вперше було отримано Гуллівером [19], а трохи пізніше Шейлом [20]:

$$C = k_0 C_0 (1 - g)^{k_0 - 1}, \quad (3.2)$$

де C – концентрація сполуки добавки в кристалі в точці, де g застигла частка вихідної рідини;

C_0 – початкова концентрація;

k_0 – рівноважний коефіцієнт розподілу.

Це рівняння було виведено для лиття металів у металургії. Пізніше цю формулу застосував Пфанн для дослідження розподілу домішок при очищенні напівпровідників [21], а Герінгтон [22] – для органічних речовин.

Вважається, що k_0 є константою протягом зростання. У твердій фазі немає дифузії, а концентрація в рідині однорідна, рівняння 3.2 є наближеним, оскільки спостерігається не для всього діапазону зміни g . У будь-якій реальній системі значення k_0 має змінюватися відповідно до концентрації домішок і не може бути постійним у всьому діапазоні g .

Існує спосіб експериментального визначення ефективного коефіцієнта розподілу k . Для цього необхідно, щоб циліндр матеріалу затвердів шляхом звичайного остигання; визначити концентрацію розчиненої речовини C , як функцію затвердіння g , аналітичним методом; побудувати графік концентрації відносно затверділої фракції. Логарифмічний графік рівняння нормального заморожування корисний для цієї мети, оскільки він є прямою лінією. Обидві сторони рівняння 3.2 ділимо на C_0 , прологарифмувавши обидві частини цього виразу, отримуємо рівняння прямої 3.3:

$$\lg(C/C_0) = \lg k + (k - 1) \lg(1 - g) = a + b \lg(1 - g) \quad (3.3)$$

З рівняння 3.3 випливає, що значення k можна отримати як нахил, а також як перетин при $g = 0$. Ефективний коефіцієнт розподілу k дорівнює рівноважному коефіцієнту розподілу k_0 , якщо припустити, що швидкість зростання дуже низька. Збільшення швидкості зростання призводить до зниження ефективності сепарації та збільшення різниці між значеннями k_0 і k згідно з рівнянням Бартона-Пріма-Шліхтера [23]:

$$k = k_0 = \frac{1}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-fd/D)} \quad (3.4)$$

де k_0 — рівноважний коефіцієнт розподілу;

f — швидкість руху кристалізації;

D — швидкість дифузії домішок у рідині;

d — характерна ширина прикордонного шару.

Є дві причини вважати, що рівняння між значеннями k_0 і k правильне. Зростання органічного молекулярного кристала має здійснюватися на дуже низьких швидкостях, що уможливорює утворення кристалічної решітки. Крім того, органічні сполуки кристалізуються повільніше, ніж метали, через меншу теплопровідність.

Дуже важливо, щоб частинки-гості і частинки-господарі були однакового розміру. У цьому випадку частинки-гості утворюють твердий розчин заміщення з частинками-господарями. Молекули-господарі заміщуються молекулами-гостями в вузлах кристалічної решітки [24]. Рисунок 3.1, який був побудований за допомогою Hyper Chem [25], демонструє їх подібність.

Для вивчення розподілу молекул 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну вздовж напрямку росту вирощено шість монокристалів *n*-терфенілу діаметром 15 мм. Для цього п'ять навісок *n*-терфенілу (20,0 г), очищеного зонним плавленням, змішували з 10,0, 20,0, 60,0, 100,0, 140,0 мг 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну. Це призводить до значень C_0 , що дорівнюють 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 і 0,7 мас.% відповідно. Цими сумішами та навісок *n*-терфенілу (20,0 г) без 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну заповнювали скляні ампули. Ампулу, що містить суміш, вакуумували, заповнювали сухим аргоном, запаювали і поміщали у

вертикальну трубчасту піч з двома нагрівачами. Вирощування монокристалів проводили послідовно в одній печі зі швидкістю 1,0 мм/год за методом Бріджмена–Стокбаргера при температурі 230 °С.

Кожен циліндр обережно виймали з ампули і розпилювали на сім сегментів за допомогою різьбової пилки. Схема випилювання наведена на Рисунку 3.3.

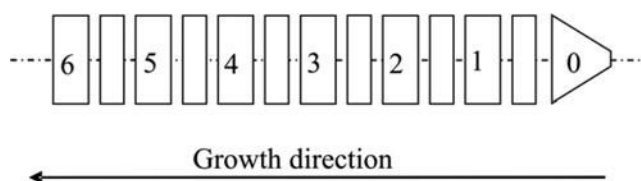


Рисунок 3.3. Схема розпилу з прийнятими в подальшому номерами зразків.

Спочатку було проведено вимірювання значень світлового виходу для зразків 1–6. Після цього ці зразки аналізували методом газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС). Вимірювання конуса (зразок номер 0) за допомогою методу ГХ-МС проводили без вимірювання світлового виходу.

Надалі проводилося вимірювання світлового виходу для монокристалічних зразків.

Вимірювання світлового виходу для монокристалічних зразків проводили методом обробки спектрів амплітуд сцинтиляцій при опроміненні фотонами гамма-випромінювання (^{137}Cs) з енергією $E_\gamma = 0,662$ МеВ, конверсійними електронами (^{137}Cs) з енергією $E_e = 0,622$ МеВ та альфа-частинками (^{239}Pu) з енергією $E_\alpha = 5,15$ МеВ. Спектри амплітуд сцинтиляцій отримано шляхом накопичення сигналів вимірювань елементарних актів у пам'яті багатоканального амплітудного аналізатора АМА-03Ф. Шкалу аналізатора калібрували за енергетичними лініями, які відповідають краю

комптонівських спектрів з використанням джерел радіонуклідів ^{22}Na , ^{60}Co та ^{137}Cs . Значення світлового виходу для сцинтиляторів розраховували методом порівняння [26] з використанням еталонного нелегованого монокристалу *n*-терфенілу. Його світловий вихід становить 16890 фотонів/МеВ при збудженні фотонами гамма-випромінювання, 18730 фотонів/МеВ при збудженні конверсійними електронами і 1475 фотонів/МеВ при збудженні альфа-частинками. Відносний світловий вихід цього монокристалу було прийнято за одиницю.

Результати визначення вмісту ДФБ методом ГХ-МС наведені в таблиці 3.1.

Надалі розрахуємо коефіцієнт розподілу термодинамічним методом. Як зазначалося вище, існує простий метод розрахунку коефіцієнта розподілу з використанням значень теплоти плавлення та значень температур плавлення цих компонентів. Для цього необхідно підставити значення H , T і T_2 у формулу 3.1. Значення T дорівнює $214\text{ }^\circ\text{C}$ і значення T_2 $152\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Величина H дорівнює -8475 кДж/моль [27]. Розраховане таким чином значення коефіцієнта розподілу дорівнює 0,137.

Надалі визначимо коефіцієнт розподілу графічними методами. Таким чином, необхідно визначити значення $\lg C/C_0$ від $\lg (1 - g)$. Для розрахунку значення g використовували значення маси зразка та маси булі. Відповідно до рівняння 3.3 значення коефіцієнта розподілу k можна оцінити для кожного із зразків (Рисунок 3.4) за концентрацією в ньому молекул 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну. Ці значення були отримані методом ГХ-МС і наведені в таблиці 3.2. Для отримання апроксимаційного рішення використовувався метод найменших квадратів. Значення коефіцієнта розподілу k знаходили як з нахилу такої прямої ($k = \exp(a)$), так і як значення точки перетину осі ординат ($k = b + 1$). Результати, отримані для всіх концентрацій, представлені в таблиці 3.3.

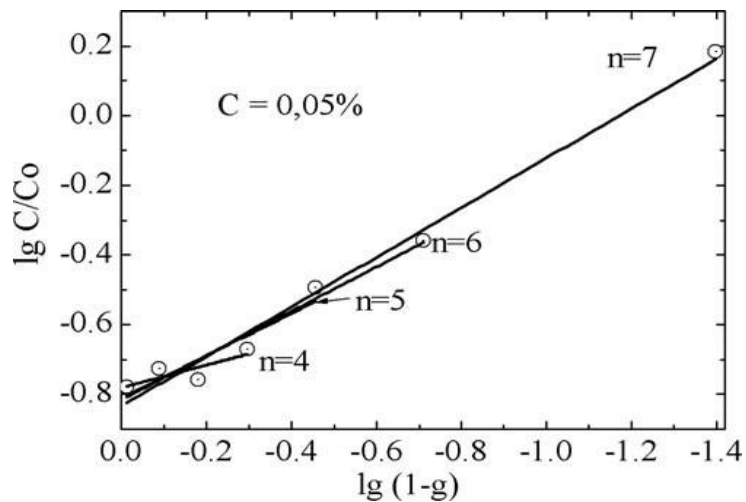


Рисунок 3.4. Графік $\lg(C/C_0)$ проти $\lg(1-g)$ для різних n . 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у монокристалі n -терфенілу.

Якщо припущення, зроблені для отримання рівняння 3.2 вірні, тоді значення k значення, отримані цими двома підходами, мають бути ідентичними. Одним із цих припущень є незмінність коефіцієнта розподілу k_0 протягом процесу росту, тобто для різних зразків на Рисунку 3.3. Значення k , отримані від нахилу лінії та від перетинання осі ординат, різні. Тому апроксимація некоректна для розглянутого випадку. Значення k неоднакове для різних зразків, і ця різниця не надто мала, щоб нею нехтувати.

Візьмемо до уваги дані C для перших n вибірок і побудуємо графіки апроксимацій для різних значень n . На Рисунку 3.5 показано, що значення k зростає з n для випадку $C_0 = 0,05$ мас. %.

Таблиця 3.2 Вміст 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у зразках

Номер зразка							
C_0	0	1	2	3	4	5	6
0,05	0,0183	0,0094	0,0087	0,0107	0,0161	0,0219	0,0764
	$\pm 0,001$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0006$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0017$	$\pm 0,0054$

0,1	0,0168 ±0,0015	0,0169 ±0,0017	0,0184 ±0,0015	0,0178 ±0,0007	0,0332 ±0,0041	0,0517 ±0,0047	0,0232 ±0,0065
0,3	0,0478 ±0,0017	0,0544 ±0,0005	0,0685 ±0,0022	0,0859 ±0,0053	0,1581 ±0,0143	0,2608 ±0,0132	0,7979 ±0,0105
0,5	0,1115 ±0,0109	0,1204 ±0,0062	0,125 ±0,0017	0,1791 ±0,0174	0,2399 ±0,0125	0,3877 ±0,0253	1,8418 ±0,0596
0,7	0,1563 ±0,003	0,1832 ±0,0083	0,2091 ±0,0082	0,2352 ±0,0188	0,3165 ±0,021	0,5768 ±0,0439	2,7281 ±0,1522

Нахил прямої $b_n = k_n - 1$ зростає зі збільшенням n . Така ж тенденція спостерігається для вищої концентрації C_0 . Тому ми можемо стверджувати, що значення k_n постійно зростає зі збільшенням n -значень. Припустимо, що зростання концентрації призводить до шорсткості поверхні. Це викликає підвищення ймовірності захоплення молекули допantu в процесі росту кристала. Звичайно, щоб довести припущення, необхідно окреме дослідження.

Таблиця 3.3 Значення коефіцієнта розподілу k для різних концентрацій 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну, розрахованих за рівнянням 3.3.

$C_0, \%$	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7
$k = \exp(b + a \cdot 1)$	0,146	0,132	0,164	0,193	0,198
	0,289	0,156	0,093	0,102	0,099

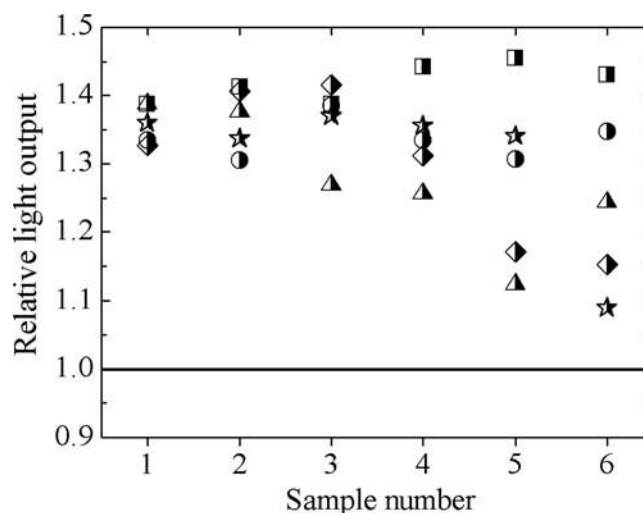


Рисунок 3.5. Відносний вихід світла як функція номеру зразків для збудження фотонами гамма-випромінювання. Квадрати, кола, трикутники, ромби та зірочки відповідають зразкам із C_0 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 та 0,7 % відповідно. Лінія позначає значення нелегованого монокристала.

На Рисунку 3.7 видно, що при $C = 0,1-0,3$ % у разі збудження альфа-частинками значення світловіддачі є максимальними. Раніше вплив концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну на відносний світловий відхід полікристалічних сцинтиляторів, отриманих із гранул гарячим пресуванням, вивчали в роботі [15]. Відповідно до цієї роботи, технологія розплаву містить концентрацію C_i , яка швидко твердне. Відповідно до цієї технології [15] максимальні значення світлового виходу отримано при $C = 0,1-0,3$ %, як і в даній роботі.

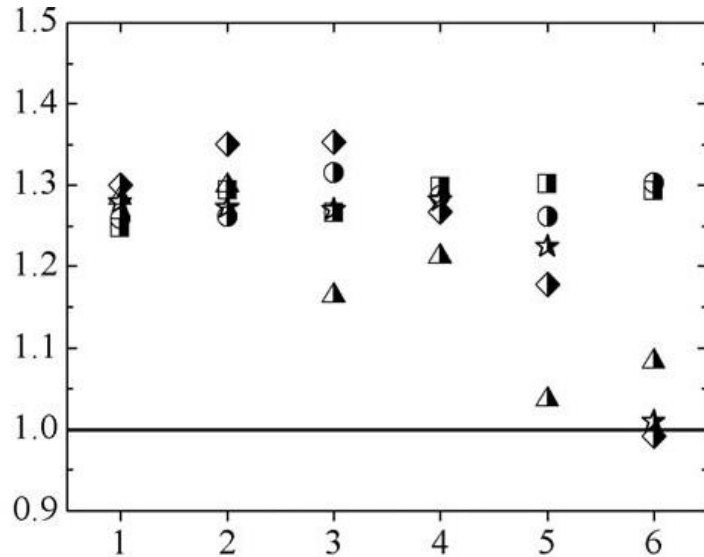


Рисунок 3.6. Відносний вихід світла як функція номеру зразків для збудження конверсійними електронами. Символи такі ж, як на рис. 3.5.

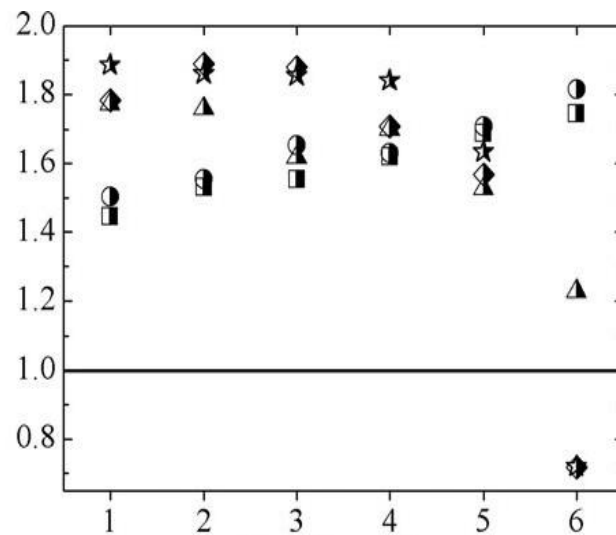


Рисунок 3.7. Відносний вихід світла як функція номеру зразків при α -збудженні. Символи такі ж, як на рис. 3.5.

Леговані монокристали *n*-терфенілу мають вищий світловий вихід, ніж нелеговані. Якщо прийняти за 100% відносний світловий вихід нелегованого кристалу, то відповідно до результату, отриманого в роботі, ми маємо наступне: отримано збільшення на 135% для конверсійних електронів, 141% для фотонів гамма-променів і 189% для альфа-частинок.

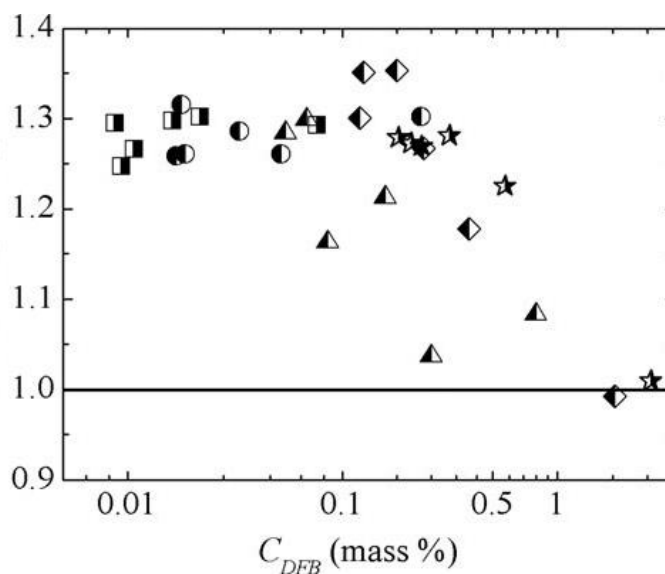


Рисунок 3.8. Відносний вихід світла як функція концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну для збудження конверсійними електронами. Символи такі ж, як на рис. 3.5.

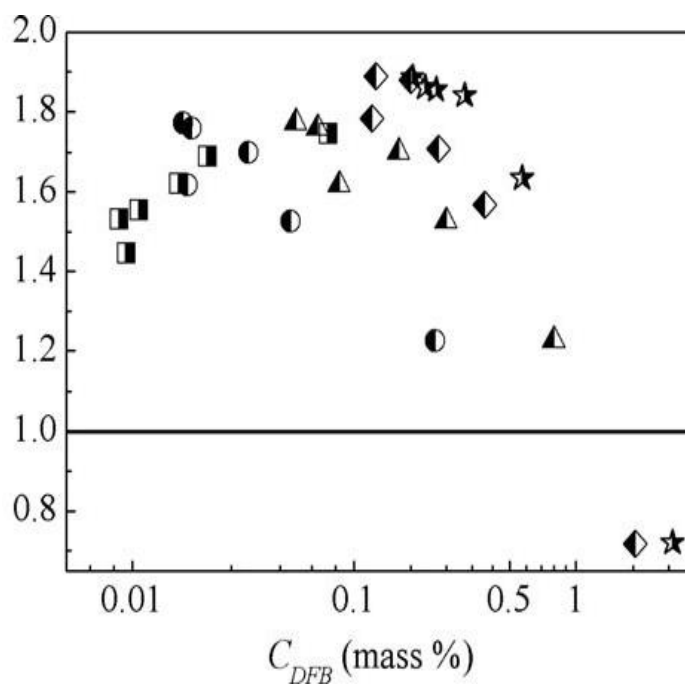


Рисунок 3.9. Відносний вихід світла від концентрації ДФБ при збудженні α -частинками. Символи такі ж, як на рис. 3.5.

Для збудження альфа-частинки сцинтиляція створюється безпосередньо на поверхні детектора і проходить через всю товщину монокристалу. Тому високий оптичний коефіцієнт пропускання для власного випромінювання може пояснити максимум світлового виходу для збудження альфа-частинками.

Висновок

Метод газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) використовувався для визначення значень концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну для різних частин легованої монокристалічної булі *n*-терфенілу. Розраховане за цими даними значення ефективного коефіцієнта розподілу k приблизно таке ж, як значення коефіцієнта розподілу, оцінене термодинамічним методом. Збільшення C_0 від 0,1% до 0,7% призводить до збільшення k від 0,14 до 0,21. Значення k непостійне і має тенденцію до збільшення в процесі росту кристала. Всі фрагменти булі з $C_0 = 0,1\%$ мають високі значення світловіддачі.

Фрагменти з $C_0 \geq 0,3\%$ мають високий світловий вихід лише для 2/3 булі. В зразках де концентрація $C_0 \geq 0,3\%$ спостерігається концентраційне гасіння сцинтиляцій, що призводить до зниження світлового виходу. Максимальні значення світлового виходу відповідають діапазону концентрації 0,1–0,3% 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у монокристалі *n*-терфенілу.

Список використаних джерел

Бояринцев А.Ю., Непокупна Т.А., Онуфрієв Ю.Д., Сібілева Т.Г.
Комбінований детектор гамма-випромінювання: пат. 126169 Україна.
№u20171289; заявл. 26.12.2017; опубл. 11.06.2018; Бюл. № 11

Непокупна Т.А., Бояринцев А.Ю., Галкін С.М., Сібілева Т.Г., Онуфрієв
Ю.Д., Колесніков О.В. Сучасна інженерія детекторів альфа- та бета-
випромінювання. *Радиоелектроника и інформатика*, 2020. Т.91. № 4. С.52 –
57.

Непокупна Т.А., Колесніков О.В., Бояринцев А.Ю., Тарасов В.О.,
Тавровський І.І. Особливості реєстрації гамма-випромінювання
комбінованими скінтіляційними детекторами. *Радиоелектроника и
інформатика*, 2020. Т. 90. № 3. С. 18 – 23.

S.V.Budakovsky, N.Z.Galunov, I.V.Lazarev, V.V.Vashchenko,
E.V.Vashchenko, A.S.Vlasenko, V.L.Volkov. Features of 1,4-diphenyl-butadiene
distribution in p-terphenyl crystal lattice. *Functional Materials* 18, No. 4 (2011)

J.B.Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon
Press, London (1967).

V.L. Volkov, L.N.Zavora, E. A. Povrozin et al., in *Abstr. Intern. Conf
ISMART-2008*, Kharkiv, Ukraine (2008), p.109.

Colichman, E. L., & Gercke, R. H. (1957). *Nucleonics*, 50, 14.

Birks, J. B. (1967). *The Theory and Practice of Scintillation Counting*,
Pergamon Press: London.

Shunsuke, Kobayashi, Janecka-styrcz, K., & Williams, J. O. (1981). *Mol.
Cryst. Liq. Cryst.*, 75, 1.

Takase, T., Morikawa, E., & Kotan, M. (1983). *Phys. Status Solidi.*, 115, 293.

Karl, N. (1980). *High Purity Organic Molecular Crystals*, Physikalisches Institut and Kristalllabor, Universitiit Stuttgart.

Matei, C., Hambsch, F. J., & Oberstedt, S. (2012). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 676, 135.

Galunov, N. Z., Seminozhenko, V. P., & Stepanenko, A. M. (2001). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 361, 287.

Stepanenko, A. M., Tarasenko, O. A., & Galunov, N. Z. (2001). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 361, 299.

Budakovsky, S. V., Galunov, N. Z., Rybalko, A. Y., Tarasenko, O. A., & Yarychkin, V. V. (2002). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 385, 71.

Budakovsky, S. V., et al. (2011). *Functional Materials*, 18, 466.

Lee, S. K., et al. (2014). *Journal of Nuclear Science and Technology*, 51(1), 37–47.

Van Laar, J. J. (1903). *Arch. Neerl.*, II^e, 8, 264. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119914001050> (дата звернення 23.03.2025)

Gulliver, G. H. (1922). *Metallic Alloys: Their Structure and Constitution*. London: Charles Griffin & Company, Limited, 440.

Pfann, W. G. (1958). *Zone Melting*, John Wiley & Sons, Inc. Chapman & Hall, Limited, New York, London. URL : <https://scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2198805> (дата звернення 23.03.2025)

Herington, E. F. G. (1963). *Zone Melting of Organic Compounds*, Blackwell Scientific Publications: Oxford.

Burton, I. A., Prim, R. C., & Slichter, W. P. (1953). *J. Chem. Phys.*, 21, 1987.

Kitaigorodsky, A. I. (1973). *Molecular Crystals and Molecules*. Ser.: Physical Chemistry, 29, Academic Press: New York.

Sysoeva, E., Tarasov, V., & Zelenskaya, O. (2002). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 486, 67.

Coops, J., Hoijtink, G. J., Kramer, T. J. E., & Faber, A. C. (1953). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 72, 765 URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/recl.19530720907> (дата звернення 23.03.2025)