

УДК 539.1.074.3

ФОТОРАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Л.Н.Зайцев

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Показано, что выход радикалов и предельная концентрация радикалов с ростом мощности дозы (нагрузки) уменьшаются. Зависимость радиационных эффектов от мощности дозы очень существенна, особенно в цепных процессах. В цепном процессе происходит радиационное и фоторадиационное окисление, газовыделение и т.д.

Принципиально то, что результаты ускоренных тестов неправомерно перенесены на условия эксплуатации, где мощность дозы меньше $1 \text{ Гр} \cdot \text{ч}^{-1}$.

It is shown that the radical yield and limiting concentration fall with increasing dose rate (load). The dependence of the radiation effects on the dose rate is very important, especially in chain reactions. Radiation- and photoradiation-induced oxidation, gas generation, and so on, occur chain reactions.

The main problem is that the results of accelerated test have been incorrectly applied to operating conditions where the dose rate was $\sim 1 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$.

ВВЕДЕНИЕ

Фоторадиационное воздействие на органические вещества обусловлено ионизирующим излучением и электромагнитным излучением оптических частот. Наиболее сильным источником света в космическом пространстве является Солнце. Часть фотонов спектра солнечного излучения сами могут вызывать ионизацию молекул. Поэтому в полимерах, находящихся в космосе, солнечный свет даже в отсутствие радиации может создавать условия фоторадиационного эффекта. С другой стороны, только ионизирующее излучение без внешнего источника света может создавать условия фоторадиационного воздействия в процессах радиoluminesценции и при прохождении в конденсированной среде сверхбыстрых заряженных частиц (излучение Черенкова).

Раньше считали, что практически опасным для полимеров является солнечный свет в сочетании с галактическим космическим излучением, поскольку отношение $10^{-4} - 10^{-2}$ энергетических потоков радиации E_n и солнечного света E_c , необходимое для эффекта в глубоком вакууме, легко реализуется. Фоторадиационный эффект, создаваемый ионизирующим излучением, может возникнуть только при

$$E_n/E_c \geq 10^2 - 10^4.$$

Это возможно в современных ускорителях с энергией несколько сотен ГэВ или десятков ТэВ. Эффект возрастает при столкновении пучков в коллайдерах при светимости $10^{32} - 10^{34} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, особенно пучков тяжелых релятивистских ионов, создающих в калориметрах огромное множество вторичных частиц, генерирующих цинтилляционные вспышки.

В данной работе с позиций химии высоких энергий рассматривается «внутренний» [1] фоторадиационный эффект и его влияние на величину и пространственное распределение световых выходов в сцинтилляционных калориметрах.

ФОТОРАДИОРЕЗИСТЕНТНОСТЬ

Радиационная и оптическая чувствительность (резистентность) характеризуется, прежде всего, предельной дозой D_{lim} , при которой происходит допустимое изменение оптических свойств материала. Специфика органических материалов в том, что D_{lim} зависит от мощности дозы D^\bullet , или, иными словами, от радиационной нагрузки. Уменьшение световых выходов в сцинтилляционных калориметрах всегда нежелательно более, чем на 10–20 %. Это происходит в области небольших доз ионизирующего излучения 10–10³ Гр, где преобладают обратимые радиохимические процессы. Накопление активных частиц и свободных радикалов имеет своеобразный индукционный период, то есть не пропорционально росту дозы. В этом периоде, наряду с накоплением, происходит быстрая гибель радикалов с участием растворенного кислорода. Предельная концентрация радикалов возрастает с уменьшением мощности дозы [2].

В области доз больше 10³ Гр (в несколько раз, но не более, чем на порядок) накопление радикалов и других продуктов радиолиза прямо пропорционально дозе. Именно в этой области в наибольшей степени проявляется влияние электронного и химического строения исходного материала (полистирола), в том числе и различных добавок (рТР, РОРОР, антирадов и др.). В этой узкой области возможны незначительные необратимые изменения, которые возрастают при одновременном воздействии радиации и света.

Для определения роли активных частиц радиолиза при «внутреннем» фоторадиационном эффекте можно оценить энергию, вносимую ими за счет поглощения излучения оптических частот:

$$E = \epsilon G D^\bullet \tau l I \epsilon,$$

где ϵ — коэффициент экстинкции; G — радиационно-химический выход радикалов; τ — время жизни активных частиц радиолиза; l — толщина образца; I — световой поток; ϵ — средняя энергия фотонов. Например, при $D^\bullet \cong 1 \text{ Гр} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $I \cong 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в калориметре [3, 4] энергия за счет поглощения света в 10–20 раз превосходит поглощенную энергию ионизирующих излучений.

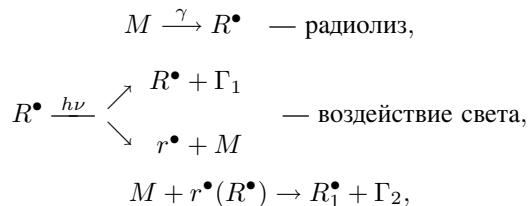
В работе [5] показана возможность образования дополнительного количества радикалов за счет действия света на триплетно возбужденные молекулы. Максимальное увеличение концентрации радикалов $\alpha = 1 + (G_T/G_R)$ должно наблюдаться при интенсивности света $I \gg K + K^e/\epsilon\Phi$, где G_T , G_R — радиационно-химические выходы образования триплетных состояний и макрорадикалов; K , K^e — константы скорости дезактивации триплетного состояния термически и под действием электронов; Φ — квантовый выход образования радикалов из триплетного состояния. Экспериментальная проверка раствора ароматического фрагмента (антирада) дала хорошее согласие: $\alpha = 1,4$ при $I = 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [5]. Это значит, что при фоторадиационном воздействии эффективность антирадов может снижаться.

В случае фоторадиационного воздействия число необратимых изменений возрастет при дозах меньше 10⁴ Гр. Они вызваны сшиванием, деструкцией, в частности, образованием или разрушением различных хромофорных групп, кислородсодержащих групп

и т.д. Зависимость концентрации сшивок от дозы D и мощности дозы D^\bullet описывается следующим выражением:

$$G_c = G_c^\gamma + D \in \Phi I (G_R/D^\bullet K_p)^{0,5},$$

где G_c^γ — выход сшивания при радиационном воздействии; Φ — квантовый выход фотохимической реакции сшивания; G_R — радиационно-химический выход радикалов; K_p — константа скорости рекомбинации радикалов. Видно, что вклад фоторадиационного процесса сшивания пропорционален дозе, и тем больше, чем меньше мощность дозы. О процессе деструкции можно судить по образованию газообразных продуктов:



где R^\bullet , R_1^\bullet — макрорадикалы различного строения; r^\bullet — низкомолекулярные радикалы, M — макромолекулы; Γ_1 , Γ_2 — газообразные продукты, которые возникают в процессе цепной фоторадиационной реакции. Поэтому деструкция увеличивается с уменьшением мощности дозы и увеличением интенсивности света. Фоторадиационная деструкция существенно ускоряется на воздухе [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 показана зависимость световыхода от дозы облучения. Как видно, калориметрические модули (темные точки) показывают меньшие предельные дозы, чем отдельные образцы (светлые точки) при одинаковых величинах потерь световыхода. Во всех этих экспериментах, например, [8] (см. также приложение А в [9]) доза внутри модуля не измерялась, поэтому корректное сравнение невозможно. Однако тенденция отчетливо видна.

Очень большое различие в D_{lim} (круглые точки на рис. 1) наблюдается при облучении отдельных образцов фибр У7 (Kuragay) [10] и калориметрического модуля типа «спагетти», изготовленного из этих же фибр [8]. Модуль облучался в пучке электронов с $E_e = 1,2$ ГэВ при мощности дозы $D^\bullet = 1,6 \cdot 10^5$ Гр·ч⁻¹. Интенсивность света в модуле может на много порядков превосходить интенсивность света в отдельном образце, который облучался Co^{60} ($E_\gamma \cong 1,25$ МэВ). При 20 % потерь световыхода оказалось, что $D_{lim} = 1$ кГр (для модуля) и $D_{lim} = 60$ кГр (для образца У7). Ничем, кроме фоторадиационного воздействия, объяснить это невозможно. Образцы и модуль облучались примерно при одинаковой мощности дозы, при которой радиационное окисление незначительное [10]. Разница средней ЛПЭ в электрон-фотонном ливне при 1,2 ГэВ и ЛПЭ γ -квантов 1,25 МэВ также не может приводить к такому большому различию D_{lim} .

Отдельные образцы сцинтилляторов, изготовленные из гранулированного полистирола ПСМ 115 методом литья под давлением (добавки 1,5 % рТР + 0,03 % РОРОР + 1 % антирады), предварительно облучались при $E_e = 1,2$ ГэВ и $E_\gamma = 1,25$ МэВ при $D^\bullet = 10^5$ Гр·ч⁻¹ (точки 1 и 2 на рис. 1) [10]. В рамках моделирующего пакета GEANT

была оценена величина D_{lim} , соответствующая потере световыхода 20% в калориметре ZDC (точка 3 на рис. 1) [3]. Видно, что расчетная оценка для ZDC показывает меньшую величину D_{lim} по сравнению с D_{lim} отдельных образцов. В реальном эксперименте при Pb-Pb-взаимодействии с энергией ядер $E = 158$ А ГэВ при мощности дозы $D^\bullet = 2$ Гр \cdot ч⁻¹ была определена $D_{lim} = 4 \cdot 10^3$ Гр (точка 4, рис. 1).

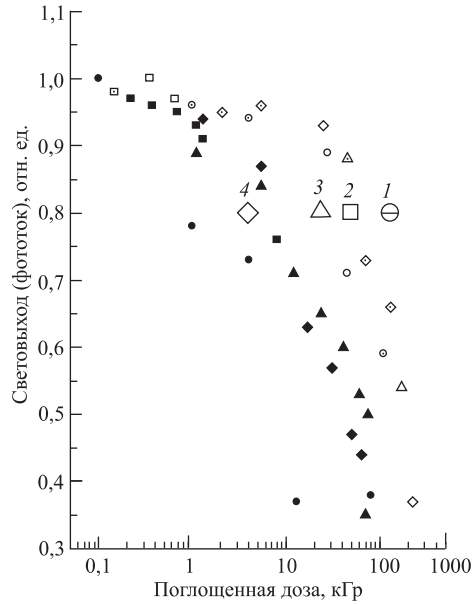


Рис. 1. Зависимость световывода (фототока) от дозы облучения: \square, \ominus — измерения отдельных образцов сцинтилляторов; \diamond — измерения в калориметре ZDC; \triangle — расчет калориметра ZDC. Остальные точки: темные — данные по облучению различных калориметрических модулей [9]; светлые — для отдельных образцов сцинтилляторов по данным различных работ (см. обзор [10])

Такое большое различие D_{lim} для образцов и калориметра нельзя объяснить только радиационным окислением, которое возрастает с уменьшением мощности дозы облучения. Геометрические размеры сцинтилляторов и различие ЛПЭ гамма-квантов и вторичного поля излучения внутри калориметра ZDC «работают» в другую сторону. Следовательно, доминирующее значение имеет фоторадиационный эффект.

В этом эксперименте внутри ZDC нами впервые было измерено пространственное распределение мощности дозы [4]. Продольное (вдоль пучка) и радиальное (поперек пучка) распределение мощности дозы существенно неравномерные и соответствуют распределению потоков вторичных частиц в ливне. Однако благодаря фоторадиационному эффекту потери световыхода выравниваются по объему калориметра. На рис. 2 показано распределение мощности дозы и световыхода с учетом и без учета фоторадиационного эффекта. Выравнивание световыхода не требует создания так называемых «псевдоячеек» с автономной электроникой для корректировки энергетического разрешения [9], однако абсолютная величина световыхода 0,1–0,2 совершенно неприемлема. Требуется особый подход, впервые предложенный в [10, 11].

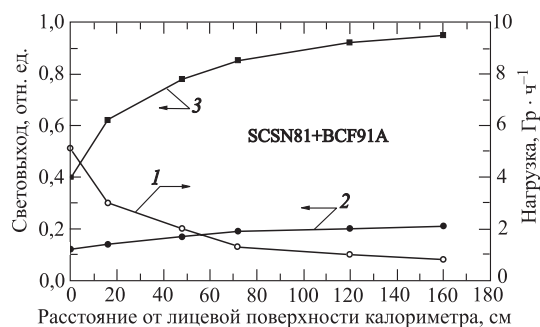


Рис. 2. Продольное распределение радиационной нагрузки (1) и световых выходов с учетом (2) и без учета (3) фоторадиационного эффекта (1,3 — по данным [9]; 2 — наша оценка по [10])

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фоторадиационное воздействие является специфическим и не сводится к сумме воздействий ионизирующего излучения и света. Возможен синергетический эффект. Основной особенностью является то, что результат зависит от мощности дозы не только в присутствии кислорода, но даже в вакууме. Не исключено, что радиационно стойкие сцинтилляторы без воздействия света могут иметь низкую фоторадиационную стойкость, что мы экспериментально наблюдали в ZDC. При этом эффективность антирадов уменьшается и возникает проблема поиска путей фоторадиационной стабилизации полимеров.

Автор признателен А.И. Малахову, П.И. Зарубину за полезные советы, а также Н.В. Красновой и З.И. Санько за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелухов И.П. и др. // Химия высоких энергий. 1988. Т.22, № 3. С.225–228.
2. Баркалов И.М. и др. Препринт Института химической физики АН СССР 67-90. Черноголовка, 1990.
3. Eretneev R et al. // JINR Rapid Commun. 1995. No.2 [70]. P.45–54.
4. Astapov A.A. et al. // JINR Rapid Commun. 1996. No.3 [77]. P.47–54.
5. Пшежецкий С.Я. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т.226, № 3. С.663–668.
6. Клишипонт Э.Р., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1967. Т.1, № 3. С.242–247.
7. Мельников М.Я. // Докл. АН СССР. 1983. Т.273, № 1. С.136–140.
8. Afanasiev S.V. et al. // JINR Rapid Commun. 1997. No.5[51]. P.38–42.
9. HCAL-Project. CERN/LHCC-97-31, CMS TDR3 (Appendix A), 1997.
10. Зайцев Л.Н. // ЭЧАЯ. 1999. Т.30, вып.5. С.1292–1327.
11. Astapov A.A., Zaitsev L.N. // JINR Rapid Commun. 1996. No.5[72]. P.35 (См. также: «Новости ОИЯИ». 1996. вып.4).

Получено 24 апреля 2001 г.