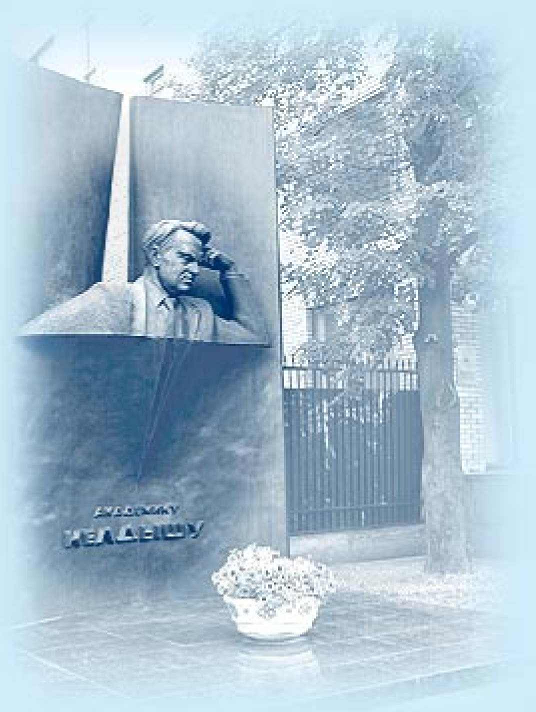
ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 62 за 2025 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Д.К. Ильницкий, Е.М. Урвачев

Математическое моделирование допированного органического сцинтиллятора при фотонном облучении

Статья доступна по лицензии
Creative Commons Attribution 4.0 International

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Ильницкий Д.К., Урвачев Е.М. Математическое моделирование допированного органического сцинтиллятора при фотонном облучении // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2025. № 62. 13 с. EDN: **VJURJP**
https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2025-62

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М. В. КЕЛДЫША
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

Д. К. Ильницкий, Е. М. Урвачев

Математическое моделирование допированного органического сцинтиллятора при фотонном облучении

Москва — 2025

Ильницкий Д. К., Урвачев Е. М.

Математическое моделирование допированного органического сцинтиллятора при фотонном облучении

В работе представлена математическая модель органического сцинтиллятора с одной допирующей добавкой. Проведено численное моделирование процессов, происходящих при фотонном облучении такого сцинтиллятора. Представлено сравнение результатов численных расчетов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: математическое моделирование, органические сцинтилляторы, фотонное облучение

Ilnitsky D. K., Urvachev E. M.

Mathematical modeling of a doped organic scintillator under photon irradiation

The paper presents a mathematical model of an organic scintillator with a single dopant. Numerical simulations of the processes occurring under photon irradiation of such a scintillator are performed. A comparison between the simulation results and experimental data is provided.

Key words: mathematical modeling, organic scintillator, photon irradiation

1. Введение

Сцинтилляторы на основе органических полупроводниковых материалов обладают уникальными особенностями: их электрические характеристики сравнимы с показателями классических полупроводниковых материалов, а химические и механические свойства соответствуют свойствам органических веществ, например, таких как пластики [1]. Способность органических сцинтилляторов поглощать свет, проводить электричество и излучать свет объединяется со структурой материала, допускающей легкую модификацию химическими методами электрических и оптических свойств. Такие сцинтилляторы просты в изготовлении, не требуют высокой чистоты материала, недорогие, легкие, гибкие, легко принимают любую форму, а также обладают хорошим быстродействием порядка наносекунд. С помощью различных примесей в органических сцинтилляторах возможно менять длину волны результирующего излучения в широком диапазоне. Однако полного теоретического описания поглощения излучения и кинетики возбужденных состояний в неупорядоченных средах не существует. Для создания и прогнозирования свойств органических сцинтилляторов необходимы разработка и тестирование физико-математических моделей их поведения. В данной работе проведено математическое моделирование поведения органического сцинтиллятора с одной допирующей добавкой при фотонном облучении (лазерное и гамма-излучение). Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

2. Общие сведения об органических сцинтилляторах

Под действием излучения органические молекулы переходят в возбужденное состояние (будем рассматривать только неионизированные состояния). Данное состояние представляется в квазиклассическом приближении как нейтральная квазичастица – экситон Френкеля [2], состоящий из электронно-дырочной пары, расположенной на одной молекуле и движущейся как единое целое. Экситон движется по объему материала, испытывая радиационное (с излучением фотона) и безызлучательное затухание. В случае однородного материала излучение фотонов при радиационном затухании будет происходить на определенной длине волны, определяемой свойствами молекул материала. Достаточно часто эта длина волны лежит в ультрафиолетовом диапазоне, что плохо подходит для работы сцинтилляторов (предпочтительней оптический диапазон). Длину излучения можно поменять, введя в состав основной матрицы другие органические молекулы (допанты), которые обладают повышенной люминесцирующей способностью в видимом диапазоне длин волн, причем спектры основного материала и допанта должны немного перекрываться. В этом случае экситон может перепрыгнуть от молекулы основного материала на молекулу допанта за счет безызлучательного диполь-дипольного резонансного обмена энергией Ферстера (в англоязычной терминологии Forster resonant energy transfer – FRET)[1]. Далее экситон может испытать радиационное затухание уже с излучением, чья длина волны соответствует допанту. Такой механизм часто используется в технологии производства сцинтилляторов.

В состав детекторов излучения также иногда вводятся дополнительные молекулы для тушения избыточной люминесценции либо несколько видов допирующих молекул для обеспечения обмена энергией между ними. Такие методы позволяют достаточно гибко менять свойства результирующего излучения сцинтиллятора. Причем если свойства полимерной матрицы основного материала практически невозможно очистить от примесей, что приводит к случайным неконтролируемым сдвигам в излучении, то отдельные допирующие молекулы достаточно легко получить с заданной чистотой.

Органические материалы, особенно полимерные, состоят из длинных молекулярных цепочек, в чей состав входят тысячи атомов и десятки тысяч электронов. Точное квантово-механическое описание таких систем невозможно. Существуют различные численные квантово-механические методы расчетов спектров отдельных молекул и характеристик энергетического обмена между ними. Однако они достаточно затратны с вычислительной точки зрения и дают лишь характеристики небольших участков молекулярных цепей.

Актуальной задачей является разработка достаточно простых макроскопических моделей, обладающих минимальной вычислительной стоимостью и описывающих поведение экситонов в подобных системах, для прогнозирования свойств излучения сцинтилляторов. Такой подход позволит оперативно учитывать влияние наличия различных добавок на результирующее излучение и давать рекомендации по изменению технологии изготовления. На основе таких моделей можно проводить оптимизацию состава детекторов.

3. Математическая модель

Математическая модель диффузии синглетных экситонов основного материала, их перескок на допанты и поведение экситонов допантов описываются следующей системой уравнений [1]:

$$\frac{\partial n_h}{\partial t} = G_h - (K_{nrh} + K_{rh} + K_F) n_h + D_h \frac{\partial^2 n_h}{\partial x^2}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial n_d}{\partial t} = K_F n_h - (K_{nrd} + K_{rd}) n_d + D_d \frac{\partial^2 n_d}{\partial x^2}, \tag{2}$$

где n_h и n_d – концентрация экситонов матрицы и допанта, D_h и D_d – коэффициенты диффузии экситонов матрицы и допанта, G_h – скорость генерации экситонов матрицы, а K_{nrh}, K_{nrd}, K_{rh}, K_{rd}, K_F – скорости безызлучательного и радиационного затухания экситонов матрицы и допанта и скорость ферстеровского перехода соответственно.

Уравнение (1) отвечает за поведение синглетных экситонов основного материала. Хорошо видно, что равенство (1) представляет собой уравнение типа диффузии, которое учитывает генерацию синглетных экситонов за счет поглощения падающего излучения, саму диффузию экситонов по толщине материала, их затухание (радиационное и нерадиационное) и передачу энергии допантам.

Уравнение (2) описывает поведение экситонов допанта. Оно также является уравнением диффузии с учетом их затухания. Источником экситонов допанта в этом случае является превращение экситонов основного материала по механизму FRET.

Целью работы является попытка найти наиболее простую математическую модель, адекватно описывающую зависимость результирующего излучения сцинтиллятора с одной допирующей добавкой от его состава. Поэтому в данной модели не рассматриваются более сложные физические явления,такие как преобразование синглетных экситонов в триплетные, их излучение, а также рассеяние экситонов на дефектах и т. д.

Параметры движения экситонов были представлены в работе [3] и приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры движения экситонов

Параметр (единицы измерения)	**Значение**
Средняя энергия фотонов матрицы, eV	2.55 ± 0.02
Средняя энергия фотонов допантов, eV	2.3 ± 0.02
Время излучательной жизни матрицы, τ_{hr} (ns)	2.0 ± 0.2
Время излучательной жизни допанта, τ_{dr} (ns)	1.9 ± 0.2
Время безызлучательной жизни матрицы, τ_{hn} (ns)	0.5 ± 0.1
Время безызлучательной жизни допанта, τ_{dn} (ns)	1.45 ± 0.2
Время жизни экситона в матрице, τ_h (ns)	0.45 ± 0.05
Время жизни возбужденного состояния допанта, τ_d (ns)	0.5 ± 0.1
Квантовый выход фотолюминисценции матрицы, Φ_{PLh} (проценты)	20 ± 2
Квантовый выход фотолюминисценции допанта, Φ_{PLd} (проценты)	44.2 ± 0.2
Радиус Ферстера, R_0 (nm)	3.6 ± 0.2
Время прыжков экситона, τ_{hop} (ns)	0.05 ± 0.02
Диффузионная длина, L_d (nm)	2.5 ± 0.4

Скорости реакций вычислялись следующим образом:

$$K_{nrh} = \frac{1}{\tau_{hn}}, \tag{3}$$
$$K_{rh} = \frac{1}{\tau_{hr}}, \tag{4}$$
$$K_{nrd} = \frac{1}{\tau_{dn}}, \tag{5}$$
$$K_{rd} = \frac{1}{\tau_{dr}}. \tag{6}$$

Скорость ферстеровского обмена энергией между одиночной молекулой матрицы и одиночным допантом, разделенными расстоянием R, определяется следующим выражением [4]:

$$K_{hd} = \frac{1}{\tau_h}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \tag{7}$$

где R_0 – радиус Ферстера (расстояние между донором и акцептором, при котором вероятность резонансного переноса энергии (FRET) составляет 50 процентов).

В легированной тонкой плёнке экситон матрицы может взаимодействовать с пространственным распределением молекул допанта, поэтому полная скорость ферстеровского обмена энергии K_F получается интегрированием по объёму плёнки

$$K_F = 4\pi \int_{R=2a}^{R=\infty} \frac{1}{\tau_h}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \rho_a c R^2 dR = \frac{1}{\tau_{nh}} \frac{R_0^6 c}{8a^6}, \tag{8}$$

где a – радиус молекулы матрицы и $\rho_a = 3/(4\pi a^3)$.

4. Экспериментальные данные

Для валидации изучаемой модели возьмем результаты статьи [3], где подробно изучались оптические свойства органического сцинтиллятора на основе тиофен-фениленового ко-олигомера (TPCO), состоящего из матрицы (TMS-P2TP-TMS) и допанта (TMS-P2TP-TMS). Образцы сцинтилляторов с разным уровнем допирования облучались фемтосекундным лазером, далее люминесцентный отклик собирался камерой с монохроматором. Усредненные экспериментальные данные показаны на Рис. 1.

В данном эксперименте образец облучался лазером с длиной волны 400 нм и длительностью импульса 100 фс, коэффициент поглощения α при такой энергии фотонов (около 3 эВ) для типичных органических материалов составляет 100–150 см$^{-1}$. Соответственно, глубина поглощения вычисляется как $\delta = \frac{1}{\alpha} =$

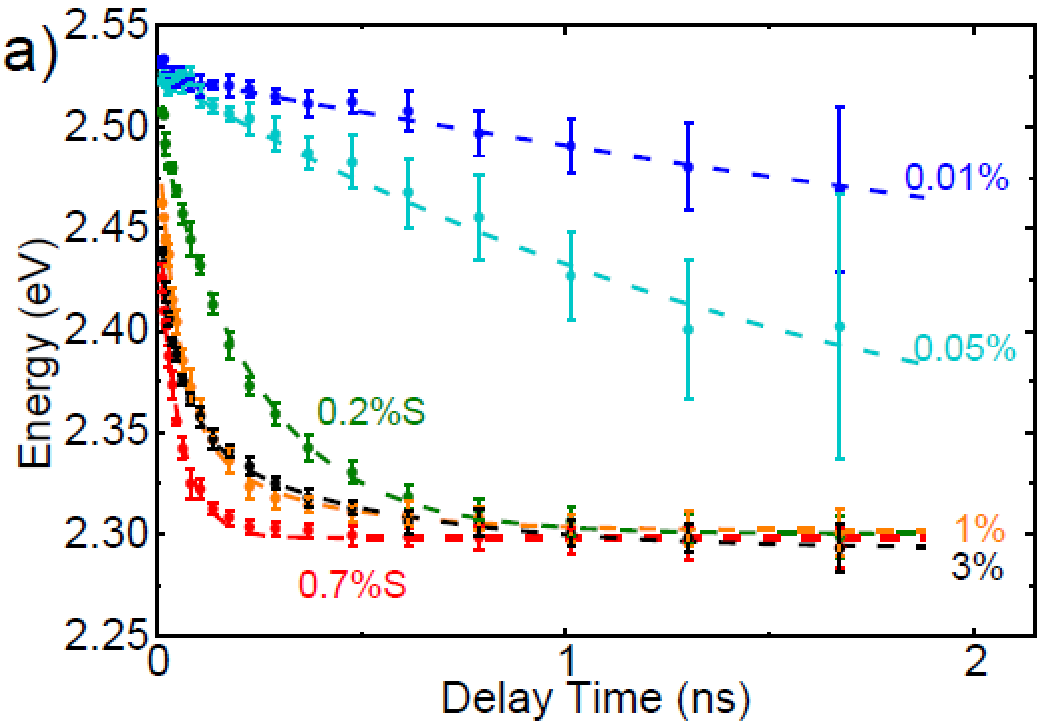


Рис. 1. Экспериментальные данные динамического сдвига средней энергии излучения образцов сцинтиллятора с различным уровнями допирования. Цифрами показаны уровни допирования. Рисунок из работы [3].

0.7 – 1 см. В эксперименте образцы сцинтилляторов представляли собой пластинки размерами 1–5 мм и толщиной от половины микрона до нескольких микрометров. Таким образом, пластинки можно считать абсолютно прозрачными для излучения и задавать однородный по пространству, гауссов по времени, повторяющий импульс лазерного облучения профиль генерации экситонов по толщине образца.

5. Результаты моделирования

Система уравнений (1) – (2) решалась численно с помощью неявной разностной схемы. Результаты моделирования приведены на Рис. 2 – 5. На них показаны зависимости концентраций экситонов материала основы и допанта от времени для различных допирующих концентраций. Случай допирования с 0.01 процента соответствует практически чистому основному веществу, а с 3 процентами – сильному допированию. Хорошо видно, что в случае чистого материала концентрация экситонов допанта практически нулевая. Далее с ростом уровня допирования концентрация экситонов допанта возрастает и достигает практически тех же уровней, что и концентрация экситонов основного материала.

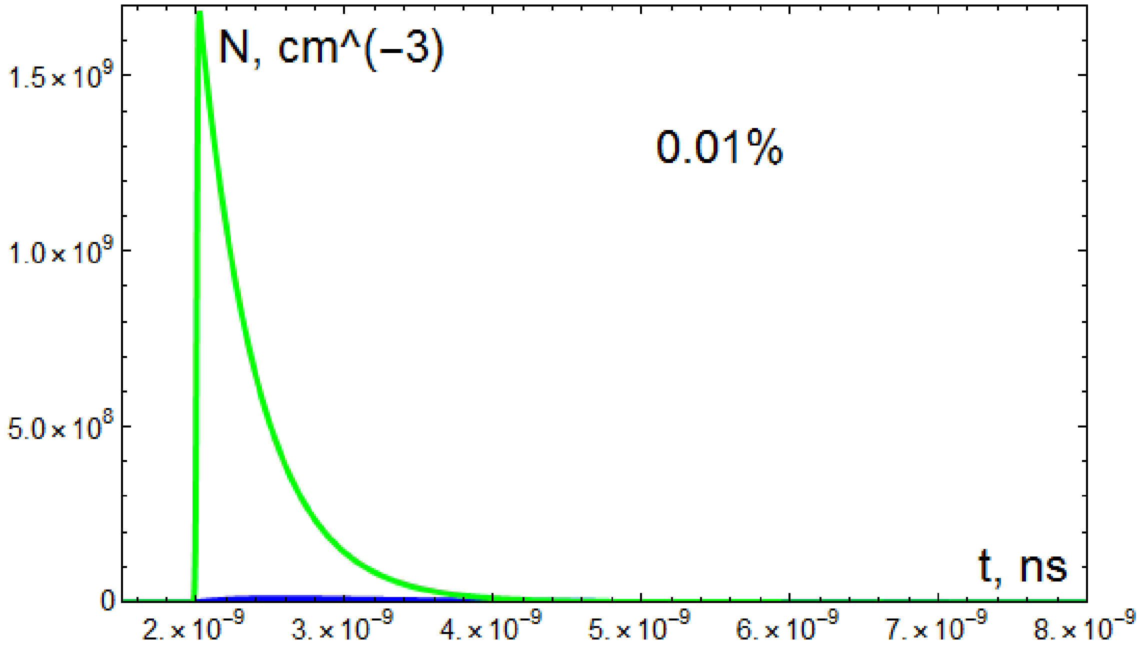


Рис. 2. Временная зависимость концентраций экситонов основного материала (зеленый) и допирующего материала (синий). Уровнень допирования 0.01 процента.

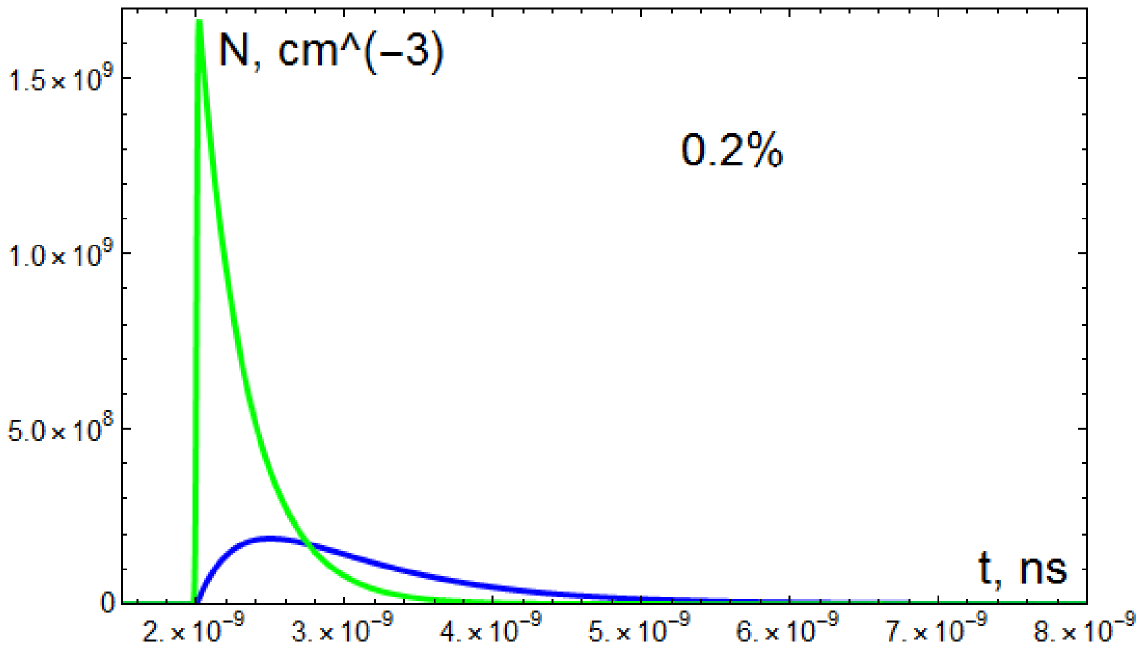


Рис. 3. Временная зависимость концентраций экситонов основного материала (зеленый) и допирующего материала (синий). Уровнень допирования 0.2 процента.

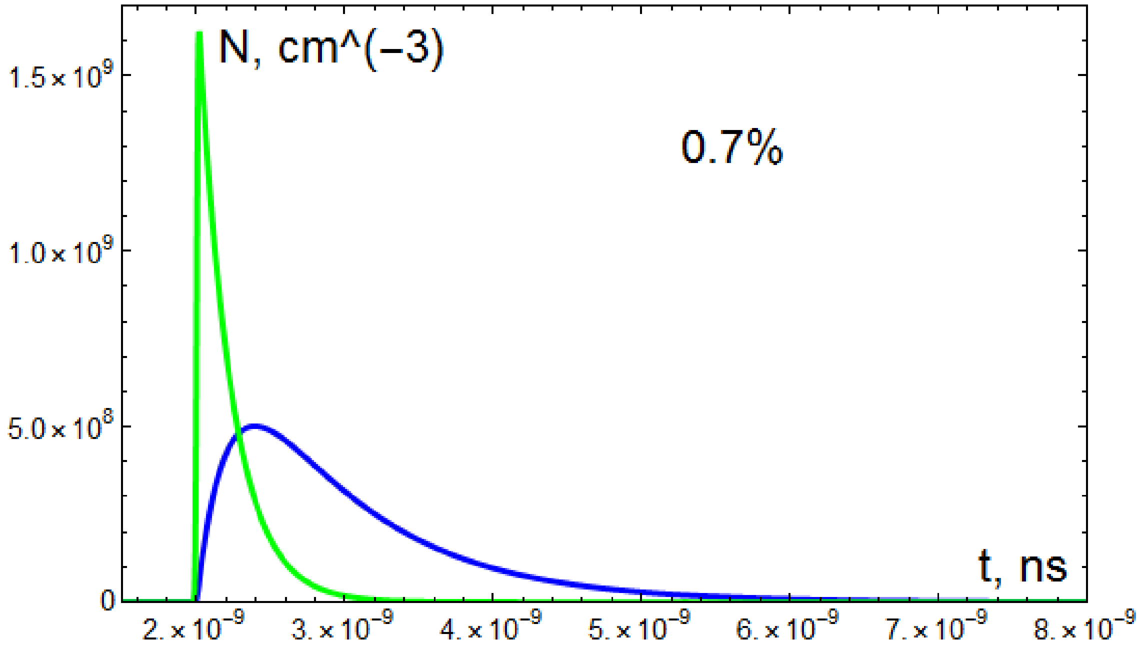


Рис. 4. Временная зависимость концентраций экситонов основного материала (зеленый) и допирующего материала (синий). Уровнень допирования 0.7 процента.

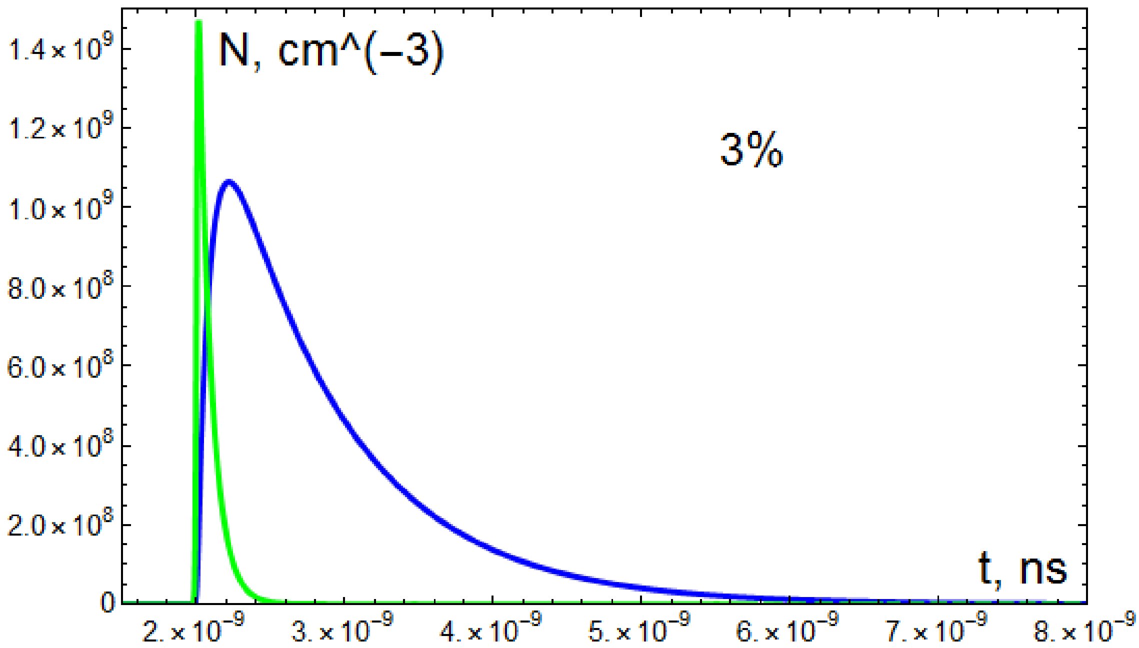


Рис. 5. Временная зависимость концентраций экситонов основного материала (зеленый) и допирующего материала (синий). Уровнень допирования 3 процента.

Каждый экситон затухает с течением времени, и есть определенная вероятность, что данный процесс будет сопровождаться излучением фотона. Обозначим через $P_r(\lambda)$ вероятность испускания экситоном фотона с длиной волны λ. Соответственно, она определяется как отношение интенсивности излучения с данной длиной волны λ к суммарной интенсивности излучения:

$$P_r(\lambda) = \frac{I_{PL}(\lambda)}{\Sigma_{\lambda'} I_{PL}(\lambda')}. \tag{9}$$

Концентрации экситонов, испытывающих радиационное затухание, оцениваются как произведение общей концентрации соответствующих экситонов на скорость радиационного затухания:

$$S_h = K_{rh} n_h, S_d = K_{rd} n_d. \tag{10}$$

Далее само конкретное местоположение события испускания фотона определяется структурой материала и особенностями излучающего устройства. Его можно получить из системы (1) – (2). Число излученных фотонов с длиной волны λ с координатой x определяется как $S(x) \cdot P_r(\lambda)$. Энергия фотонов равна hc/λ. Соответственно, спектр излучения будет определяться следующими отношениями [4]:

$$I_{ELh}(\lambda) = \int_0^d S_h(x) P_{rh}(\lambda) \cdot h\frac{c}{\lambda} dx, \tag{11}$$

$$I_{ELd}(\lambda) = \int_0^d S_d(x) P_{rd}(\lambda) \cdot h\frac{c}{\lambda} dx, \tag{12}$$

$$I_{ELtot}(\lambda) = I_{ELh}(\lambda) + I_{ELd}(\lambda), \tag{13}$$

где $I_{ELh}(\lambda)$ – спектр излучения основного материала, $I_{ELd}(\lambda)$ – спектр излучения допантов, а $I_{ELtot}(\lambda)$ – общий спектр излучения.

Сами вероятности излучения экситона $P_r(\lambda)$ для материалов основы и допанта брались из экспериментальных данных по излучению соответствующих материалов и показаны на Рис. 6.

Далее по формулам (11) – (13) вычислялась зависимость полной интенсивности излучения от длины волны. Далее для каждого момента времени определялась длина волны, на которой излучение максимально. Данные вычисления проводились для различных уровней допирования. График зависимости от времени длины волны максимального излучения для различных уровней допирования показан на Рис. 7. Эти результаты сравнивались с результатами экспериментов, что показано на Рис. 8.

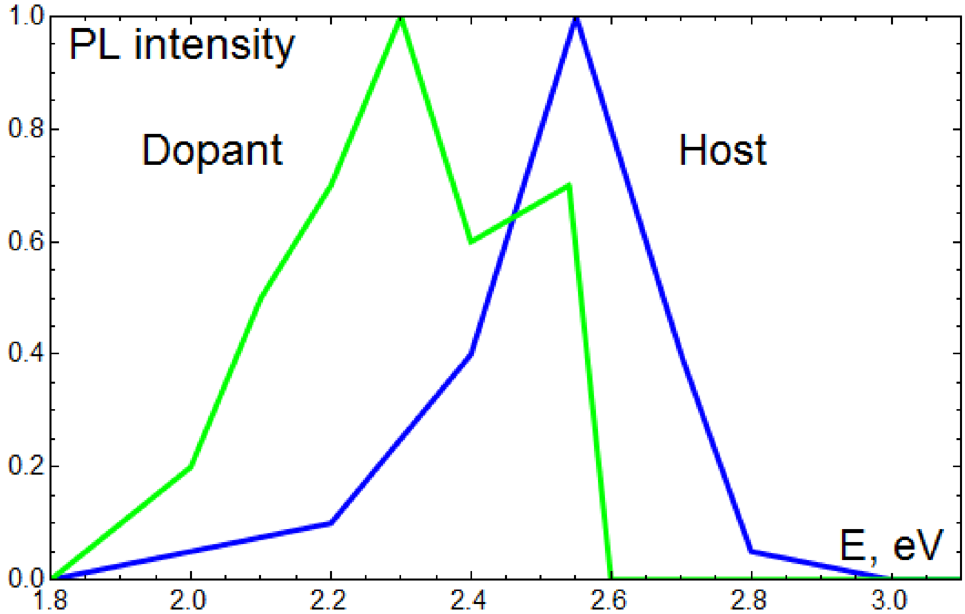


Рис. 6. Спектр излучения основы и допанта по данным работы [3].

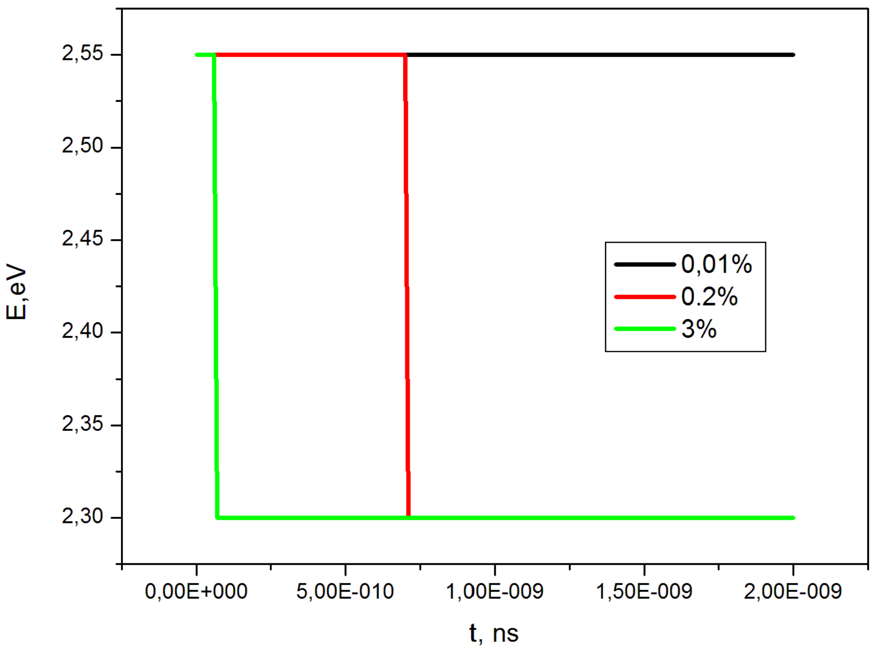


Рис. 7. Результаты численнного расчета динамического сдвига средней энергии излучения образцов сцинтиллятора с различным уровнями допирования. Цифрами показаны уровни допирования.

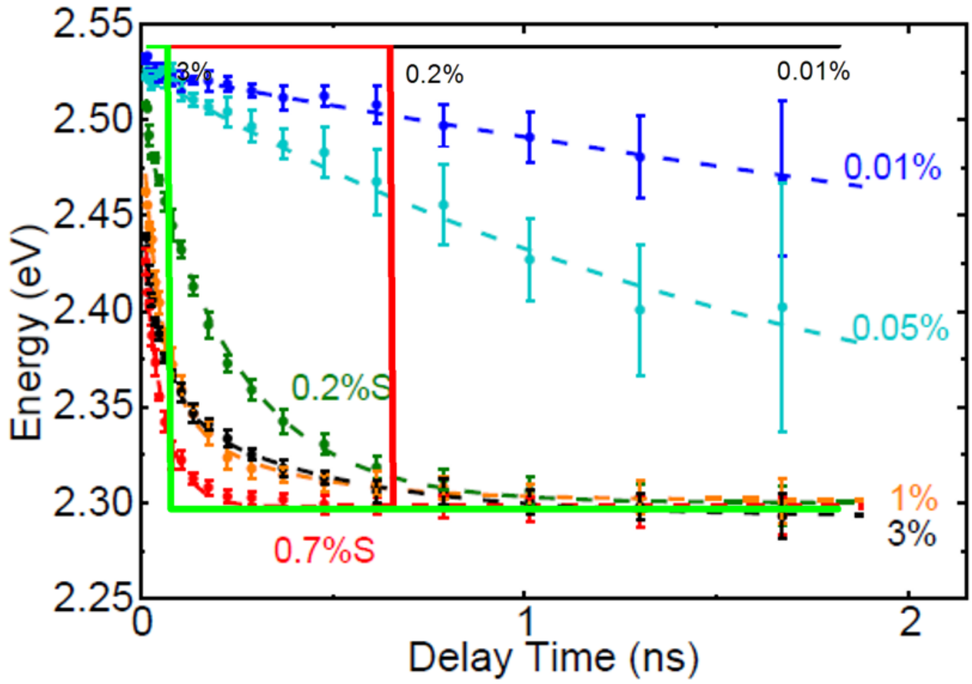


Рис. 8. Сравнение численных и экспериментальных данных сдвига средней энергии излучения образцов сцинтиллятора с различным уровнями допирования. Цифрами показаны уровни допирования.

Как видно, результаты моделирования неплохо предсказывают влияние уровня допирования на результирующую длину волны максимального излучения. Наклон экспериментальных кривых связан с более сложными процессами, которые не рассматривались в представленной физико-математической модели (поглощение на дефектах, затухание и т. д.).

Представленная достаточно простая модель позволяет описать излучение сцинтиллятора при различной концентрации допирующих материалов. Точность ее вполне достаточна для применения в инженерной практике.

6. Заключение

В данной работе представлена математическая модель органического сцинтиллятора с одной допирующей добавкой. Проведено математическое моделирование его поведения при фотонном облучении (лазерное и гамма-излучение). Представлено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными. Показано, что такая модель с хорошей точностью описывает результаты эксперимента и может применяться в инженерной практике для моделирования отклика сцинтиллятора на излучение.

Список литературы

[1] *Köhler A., Bässler H.* Electronic processes in organic semiconductors: An introduction. — John Wiley & Sons, 2015.

[2] *Lanzani G.* The photophysics behind photovoltaics and photonics. — John Wiley & Sons, 2012.

[3] Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals / O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, V. G. Konstantinov et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2018. — Vol. 28, no. 21. — P. 1800116.

[4] Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer / C.-C. Lee, M.-Y. Chang, P.-T. Huang et al. // *Journal of applied physics*. — 2007. — Vol. 101, no. 11.

Оглавление