

12

Фотолюминесцентные свойства водных растворов триглицинсульфата различных концентраций

© Ю.К. Альтудов, А.М. Кармоков, А.М. Пшуков

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
E-mail: karmokov@kbsu.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2025 г.

В окончательной редакции 18 июня 2025 г.

Принято к публикации 18 июня 2025 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования фотолюминесценции водных растворов триглицинсульфата при различных концентрациях. Установлены спектры возбуждения и эмиссии, характерные длины волн и концентрационная зависимость интенсивности. Полученные данные свидетельствуют о стабильности люминесцентных центров и потенциальной пригодности растворов триглицинсульфата для применения в сцинтилляционных детекторах.

Ключевые слова: триглицинсульфат, люминесценция, спектроскопия, сцинтиллятор.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.17.60974.20389

Жидкие сцинтилляторы широко применяются в астрофизических исследованиях и реакторных экспериментах с антинейтрино [1,2]. С развитием современных крупномасштабных нейтринных установок возрастает потребность в детекторах больших объемов, что актуализирует задачу поиска недорогих и высокоэффективных жидких сцинтилляторов. В настоящее время в таких детекторах в качестве растворителей используют ароматические углеводороды [2–8], смеси насыщенных ароматических углеводородов [9–11], а также другие органические соединения. Жидкие сцинтилляторы, как правило, представляют собой органические вещества, растворенные в органических растворителях, однако их применение сопряжено с рядом ограничений, связанных с пожароопасностью и негативным воздействием на окружающую среду.

В связи с этим особое значение приобретают исследования, направленные на разработку жидких сцинтилляторов на водных растворах [12,13]. Такие сцинтилляторы будут обладать не только улучшенными экологическими характеристиками, но и рядом функциональных преимуществ, включая возможность регистрации направления движения взаимодействующей частицы. Несмотря на значительные перспективы, жидкие сцинтилляторы на водной основе пока не получили широкого распространения. Поэтому рассмотрение альтернативного варианта жидкого сцинтиллятора на водных растворах является перспективной задачей.

Кристаллический триглицинсульфат (ТГС) обладает сегнетоэлектрическими свойствами с водородными связями, интенсивным фотолюминесцентным излучением [12–15] и имеет хорошую растворимость в воде. При возбуждении ультрафиолетовым излучением (310 nm) в кристалле ТГС была зарегистрирована широкая полоса люминесценции (300–700 nm) с максимумом при 442 nm [12]. В [13] обсуждаются возможные механиз-

мы термолюминесценции и отмечается, что оптический переход с участием SO_4^{2-} -центра лежит в области 300–400 nm. Однако в разных исследованиях встречаются различные данные о длинах волн возбуждения и эмиссии, что свидетельствует о неоднозначности результатов. В работах [14,15] показано влияние легирующих добавок в кристалл ТГС на оптические свойства и температуру фазового перехода. Так, введение красителя повышает температуру фазового перехода примерно на 50 °C и вызывает увеличение интенсивности люминесценции с синим смещением [14]. При легировании кроконовой кислотой $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра возникают дополнительные полосы поглощения, отсутствующие в чистом ТГС [15]. Однако флуоресцентные свойства водных растворов ТГС до сих пор не исследованы. В связи с этим в настоящей работе представлены новые результаты исследования спектров люминесценции чистых кристаллов и водных растворов ТГС в широком диапазоне спектров возбуждения и излучения с перспективой создания высокоэффективного сцинтиллятора для использования в подземных нейтринных экспериментах.

Исследование фотолюминесцентных свойств проводилось на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS 55. В спектрометре фотоумножитель PMT оптимизирован на диапазон длин волн от 250 до 800 nm, а ширина щели регулируется от 2.5 до 20 nm. Точность измерения длины волны составляет ± 0.5 nm, а относительная ошибка при многократных измерениях (6–10 повторов) составляет $\sim 0.1\%$. Прибор имеет программное обеспечение FL WinLab.

Образцы для исследования готовились из монокристаллического слитка ТГС высокой чистоты и дистиллированной воды. Концентрация водных растворов ТГС менялась от 20 до 80 g/l, что значительно ниже предела растворимости ТГС в воде при комнатной температуре,

который составляет 150 g/l [16]. Поэтому в растворах не наблюдалось образования кристаллических зародышей, и эти растворы представляли собой гомогенные фазы.

Измерения спектров возбуждения и фотолюминесценции проводились на образцах чистого кристалла ТГС и его водных растворов с концентрациями 20, 40, 50, 60, 70 и 80 g/l в диапазоне длин волн от 300 до 800 nm.

Длину волны возбуждения выбирали по максимальному значению интенсивности спектра возбуждения чистого кристалла ТГС и его водного раствора. Из дисперсионной зависимости интенсивности возбуждения кристалла ТГС и его водного раствора (рис. 1) видно, что наиболее выдающийся максимум возбуждения кристалла соответствует ультрафиолетовой области спектра с длиной волны 310 nm, что согласуется с данными [14]. Поэтому для регистрации спектров излучения в режиме стандартного сканирования была выбрана фиксированная длина волны возбуждения 310 nm и ширина щели монохроматора возбуждения 5 nm.

На рис. 2 представлены обзорные спектры фотолюминесценции кристаллического ТГС и его водного раствора с концентрацией 50 g/l при возбуждении излучения на длине волны 310 nm. Как видно из рис. 1 и 2, спектры возбуждения и излучения кристаллического и водного растворов согласуются между собой.

С целью установления степени совпадения спектров фотолюминесценции в кристалле и растворе проводили синхронное сканирование спектров возбуждения и излучения с высокой чувствительностью. Измерения проводились при постоянном сдвиге в $\Delta\lambda = 10$ nm между длинами волн возбуждения и излучения в процессе измерения в диапазоне 300–750 nm, а концентрация водного раствора составляла 80 g/l (рис. 3).

Тонкая структура спектра показывает полное совпадение пиков, полученных от кристаллического образца и водного раствора, причем при изменении концентрации

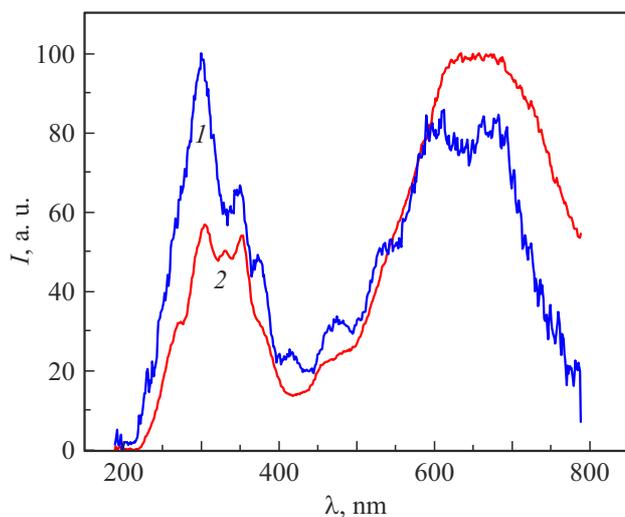


Рис. 1. Спектры возбуждения кристаллического ТГС (1) и водного раствора ТГС с концентрацией 50 g/l (2) при возбуждении на длине волны 310 nm.

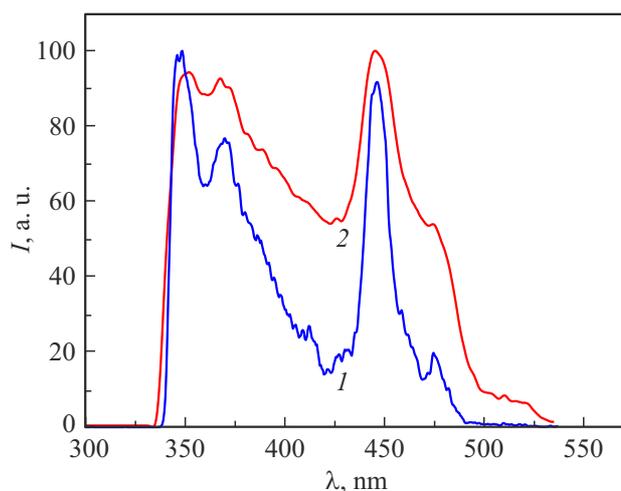


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллического ТГС (1) и его водного раствора с концентрацией 50 g/l (2) при возбуждении на длине волны 310 nm.

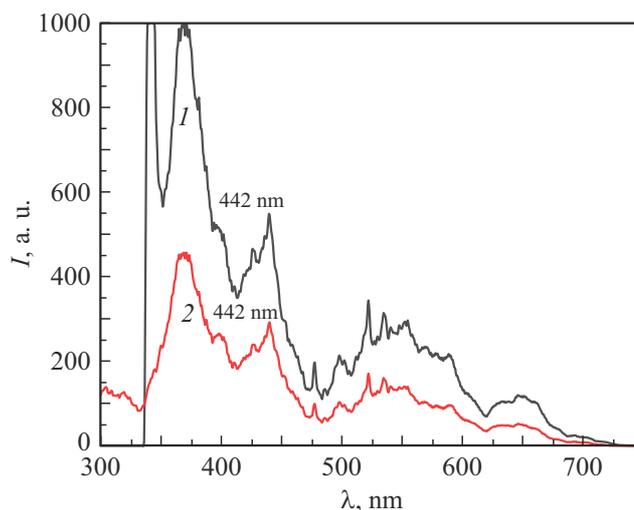


Рис. 3. Спектры излучения чистого кристалла ТГС (1) и его водного раствора с концентрацией 80 g/l (2), полученные методом синхронного сканирования при фиксированном сдвиге между длинами волн возбуждения и излучения $\Delta\lambda = 10$ nm в процессе измерения.

раствора они сохраняются. Очевидно, это связано с тем, что электронная структура молекул ТГС в растворе не изменяется при изменении концентрации в воде. Если бы в растворе между молекулами ТГС возникали новые межмолекулярные взаимодействия, это привело бы к смещению спектров. По-видимому, в результате растворения в воде молекула ТГС не диссоциирует и две формульные единицы, составляющие элементарную ячейку кристалла ТГС (включающие SO_4^{2-} и две молекулы глицина), сохраняются в растворе. Поэтому можно предположить, что в растворе сохраняются энергетические пары: электронный центр захвата–дырочный центр свечения и дырочный центр захвата–электронный

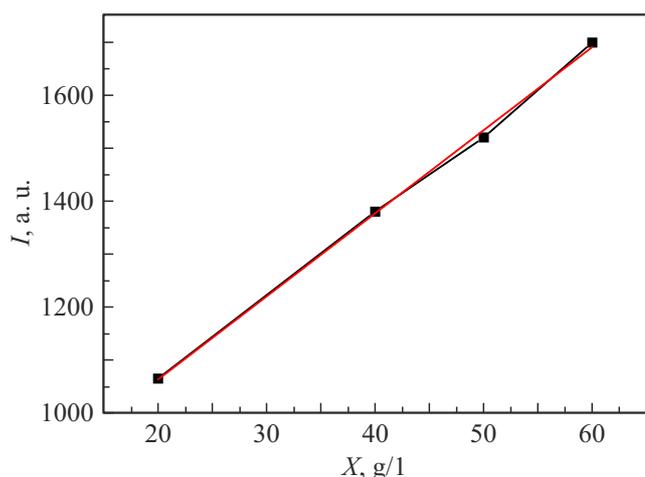


Рис. 4. Концентрационная зависимость интенсивности фотолюминесценции при длине волны спектра излучения, равной 442 nm, для растворов с концентрациями ТГС в дистиллированной воде от 20 до 60 g/l.

центр свечения [13]. Авторы [13] отмечают, что именно центры с участием SO_4^{2-} могут способствовать дополнительной люминесценции в коротковолновой области (300–400 nm), в водном растворе ее вклад остается значительным.

Для построения концентрационной зависимости интенсивности водных растворов ТГС была выбрана длина волны 442 nm, соответствующая наиболее выдающемуся пику спектра фотолюминесценции водного раствора ТГС. На рис. 4 представлена концентрационная зависимость интенсивности фотолюминесценции водных растворов ТГС.

При этих концентрациях зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией, что важно для приборов назначения в качестве сцинтилляционных детекторов. Увеличение концентрации приводит к отклонению от линейности, причем наблюдается сначала возрастание, а затем уменьшение интенсивности. Поэтому для использования водных растворов ТГС в качестве приемников коротковолновых излучений следует использовать концентрации в пределах от 20 до 60 g/l.

В результате проведенного анализа фотолюминесцентных свойств кристаллического ТГС и его водного раствора установлена максимальная интенсивность возбуждения кристалла ТГС и его водного раствора при длине волны 310 nm. Максимальная интенсивность фотолюминесценции водного раствора ТГС наблюдается при длине волны, равной 442 nm. Впервые построена концентрационная зависимость интенсивности флуоресцентного излучения водного раствора при концентрациях ТГС от 20 до 60 g/l. Полученные результаты могут быть применены при создании сцинтилляционных детекторов для преобразования рентгеновского и гамма-излучения в видимый свет. Люминесценция водных растворов ТГС делает его перспективным материалом для

медицинской визуализации, диагностики, дозиметрии, биосенсорики и др.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 25-12-00322).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.М. Пшуков, А.А. Кокоева, А.З. Кашежев, Д.Н. Ермоленко, Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та, **14** (3), 30 (2024).
- [2] G. Alimonti, Nucl. Instrum. Meth. A, **600** (3), 568 (2009). DOI: 10.1016/j.nima.2008.11.076
- [3] F.P. An, J.Z. Bai, A.B. Balantekin, H.R. Band, D. Beavis, W. Beriguete, M. Bishai, S. Blyth, K. Boddy, R.L. Brown, B. Cai, G.F. Cao, J. Cao, R. Carr, W.T. Chanet et al., Phys. Rev. Lett., **108** (17), 171803 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.171803
- [4] J.K. Ahn, Phys. Rev. Lett., **108** (19), 191802 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.191802
- [5] F. An, G. An, Q. An, V. Antonelli, E. Baussan, J. Beacom, L. Bezrukov, S. Blyth, R. Brugnera, M. Buizza Avanzini, J. Busto, A. Cabrera, H. Cai, X. Cai, A. Cammi et al., J. Phys. G, **43**, 030401 (2016). DOI: 10.1088/0954-3899/43/3/030401
- [6] M. Wurm, Astropart. Phys., **35** (11), 685 (2012). DOI: 10.1016/j.astropartphys.2012.02.011
- [7] А.П. Серебров, В.Г. Ивочкин, Р.М. Самойлов, А.К. Фомин, А.О. Полюшкин, В.Г. Зиновьев, П.В. Неустроев, В.Л. Головцов, А.В. Черный, О.М. Жеребцов, М.Е. Чайковский, В.П. Мартемьянов, В.Г. Тарасенков, В.И. Алешин, А.Л. Петелин, А.Л. Ижугтов, А.А. Тузов, С.А. Сазонтов, М.О. Громов, В.В. Афанасьев, М.Е. Зайцев, А.А. Герасимов, Д.К. Рязанов, Письма в ЖЭТФ, **109** (4), 209 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19040015 [A.P. Serebrov, V.G. Ivochkin, R.M. Samoilov, A.K. Fomin, A.O. Polyushkin, V.G. Zinoviev, P.V. Neustroev, V.L. Golovtsov, A.V. Chernyj, O.M. Zherebtsov, M.E. Chaikovskii, V.P. Martemyanov, V.G. Tarasenkov, V.I. Aleshin, A.L. Petelin, A.L. Izhutov, A.A. Tuzov, S.A. Sazontov, M.O. Gromov, V.V. Afanasiev, M.E. Zaytsev, A.A. Gerasimov, D.K. Ryazanov, JETP Lett., **109** (4), 213 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019040040].
- [8] Y.J. Ko, Phys. Rev. Lett., **118** (12), 121802 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.121802
- [9] А.М. Пшуков, Ш.И. Умеров, Жидкий сцинтиллятор на основе синтина, препринт ИЯИ РАН № 1442/2019 (М., 2019).
- [10] А.М. Пшуков, А.А. Кокоева, Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та, **13** (3), 39 (2023).
- [11] F. Elisei, F. Masetti, U. Mazzucato, F. Gatti, G. Testera, Nucl. Instrum. Meth. A, **400**, 53 (1997). DOI: 10.1016/S0168-9002(97)00933-9
- [12] J. Caravaca, B.J. Land, M. Yeh, G.D. Orebi, Eur. Phys. J. C, **80**, 867 (2020). DOI: 10.1140/epjc/s10052-020-8418-4

- [13] M. Yeh, S. Hans, W. Beriguete, R. Rosero, L. Hu, R.L. Hahn, M.V. Diwan, D.E. Jaffe, S.H. Kettell, L. Littenberg, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **660**, 51 (2011). DOI: 10.1016/j.nima.2011.08.040
- [14] P. Rajesh, G. Babu Rao, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, **468**, 340 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.070
- [15] В.С. Лысаков, *Вестн. Оренбург. гос. ун-та*, № 4, 155 (2009). DOI: 10.25198/1814-6457
- [16] H.V. Alexandru, C. Berbecaru, *Cryst. Res. Technol.*, **30** (3), 307 (1995). DOI: 10.1002/crat.2170300305