

47. Mario AGENO. — Fenomeni di fluorescenza provocati da radiazioni di elevata energia (*).

Riassunto. — Si prendono in esame le principali caratteristiche, fino ad oggi accertate, del fenomeno delle scintillazioni nei cristalli organici e nelle soluzioni.

Su queste basi, si cerca per la prima volta di dare un quadro coerente del meccanismo del fenomeno nei due casi citati, mettendo in evidenza le incertezze e le lacune che ancora rimangono.

Si indica infine la via per la quale si potrà giungere ad una migliore comprensione dei fatti sperimentali.

Résumé. — On étudie les caractères principaux, jusqu'à présent déterminés, du phénomène des scintillations dans les cristaux organiques et dans les solutions.

Sur cette base, on cherche pour la première fois de tracer un tableau cohérent du mécanisme de ce phénomène dans les deux exemples cités, en mettant en évidence les incertitudes et les lacunes devant lesquelles on se trouve encore.

On indique enfin la route à suivre pour arriver à une compréhension plus claire des faits expérimentaux.

Summary.—The main characteristics, so far ascertained, of the phenomenon of scintillations in organic crystals and solutions are investigated.

From this standpoint a first attempt is made to provide a coherent picture of the phenomenon in the two cases mentioned, emphasizing the uncertainties and gaps that still remain in our knowledge.

The way to be followed for a better understanding of the experimental facts is shown.

Zusammenfassung. — Geprüft werden die hauptsächlichlichen bisher festgestellten Kennzeichen der Erscheinung des Szintillationen in organischen Kristallen und Lösungen.

Auf dieser Grundlage wird zum ersten Mal der Versuch gemacht, ein zusammenhängendes Bild des Vorgangs und seines Ablaufs in den beiden genannten Fällen zu geben, wobei die noch bestehenden Unge- wissheiten und Lücken aufgezeigt werden.

(*) Comunicazione tenuta il 24-12-53 al Convegno sulle trasformazioni radiochimiche, promosso dalla Fondazione Donegani presso l'Accademia Nazionale dei Lincei.

Abschliessend wird der Weg angegeben, auf dem ein besseres Verständnis der im Versuch erhaltenen Tatsachen erreicht werden kann.

I - INTRODUZIONE.

Nel 1947 KALLMANN, in unione a BROSER, mise per la prima volta in evidenza, servendosi di un fotomoltiplicatore e di un oscillografo catodico, i piccoli lampi di luce emessi da cristalli di naftalina e di altre sostanze organiche sotto l'azione di singoli elettroni veloci (¹, ²).

Il fenomeno appariva non sostanzialmente dissimile da quello, ben noto fin dagli albori della radioattività, delle scintillazioni eccitate da particelle α nei cristallini di platino-cianuro di bario o di solfuro di zinco di uno schermo fluorescente, fenomeno di cui si valse il RUTHERFORD per tante sue classiche esperienze. L'interesse destatosi subito ovunque attorno alla scoperta di KALLMANN, fu rivolto quindi in un primo tempo quasi esclusivamente alle conseguenze di carattere tecnico-strumentale di essa, in quanto si era improvvisamente aperta la possibilità di numerare, oltre alle particelle α , anche gli elettroni veloci e quindi i raggi γ col metodo delle scintillazioni, che CURRAN fin dal 1944 aveva reso pratico semplicemente col sostituire all'occhio un fotomoltiplicatore elettronico (³). Il primo periodo della ricerca sul fenomeno delle scintillazioni è perciò caratterizzato da un gran numero di lavori che oggi è necessario dimenticare. Questo non perchè siano lavori sbagliati, ma perchè fatti allo scopo di trovare il più conveniente scintillatore, limitatamente a una ben determinata e particolare situazione sperimentale: in essi si confrontano fra loro varie sostanze fluorescenti, senza per esempio preoccuparsi della curva di sensibilità spettrale del fotomoltiplicatore impiegato, nè della diversa composizione spettrale della luce di fluorescenza emessa nei diversi casi. In tal modo, tutti questi lavori non contribuiscono alle nostre conoscenze sul fenomeno delle scintillazioni, che con l'indicazione qualitativa che esso in determinate sostanze si verifica.

In modo analogo, sotto la spinta dell'interesse tecnico per scintillatori di grandi dimensioni, fu nel 1949 trovato a Roma che il fenomeno delle scintillazioni si verifica anche in soluzioni diluite di scintillatori organici in determinati solventi mentre i liquidi puri presentano sotto

(¹) BROSER I., KALLMANN H. - Z. Naturforschung 2a, 439 (1947).

(²) BROSER I., KALLMANN H. - Z. Naturforschung 2a, 642 (1947).

(³) CURRAN S. C., BAKER W. R. - U. S. Atomic Commission, Rep. MDDC-4296 (1944).

l'azione di elettroni veloci una fluorescenza residua, generalmente assai debole, la cui natura è assai difficile da stabilire (⁴, ⁵).

Parimenti, nel 1950-51, M. G. SCHÖRR e F. L. TORNEY (⁶) da un lato e W. S. KOSKI (⁷, ⁸) dall'altro, fabbricarono delle soluzioni solide di scintillatori organici in polistirene, che dimostrano proprietà assai simili a quelle delle soluzioni liquide.

Realizzati tuttavia nelle loro varie forme ed applicazioni, i contatori a scintillazione con le loro singolari proprietà di rapidità dell'impulso, che permette di ottenere coincidenze con poteri risolutivi estremamente elevati, e di (limitata) proporzionalità, ci si accorse che ben poco si sapeva ancora effettivamente sul meccanismo del processo di scintillazione: a questo dunque in un secondo tempo si rivolse principalmente l'interesse dei ricercatori in questo campo.

Mi sembra di poter dire che sarebbe sbagliata l'affermazione che oggi si sia interamente capito il meccanismo delle scintillazioni in tutti e tre i casi sopra ricordati dei cristalli e delle soluzioni liquide e solide. E' viceversa probabilmente esatto che il solo caso dei cristalli inorganici contenenti attivatori (per esempio ioduro di sodio attivato con tallio), ci è ormai sufficientemente chiaro sulla base di ciò che già sapevamo della struttura di tali cristalli e sui processi di fluorescenza che in essi hanno luogo.

Assai meno sappiamo negli altri casi e talvolta anzi, esaminando la situazione, si sarebbe tentati di dire che non sappiamo quasi nulla. In questo lavoro, lasciando da parte il caso più noto ora citato dei cristalli inorganici, tenteremo tuttavia di ordinare quel poco che sicuramente sappiamo in uno schema chiaro, e di mettere per quanto possibile in luce le incertezze e le principali lacune.

II - I CRISTALLI ORGANICI.

Incominciamo dall'occuparci del fenomeno delle scintillazioni nei cristalli organici. Sarebbe innanzi tutto assai interessante di poter disporre di uno studio sistematico, in cui le proprietà di fluorescenza delle varie sostanze venissero poste a confronto con la struttura chimica di queste. Assai poco è stato fatto per questa strada. Siccome tutti i migliori scintillatori organici contengono nuclei benzenici, talora con-

(⁴) COLLINS G. B. - Phys. Rev. 74, 1543 (1948).

(⁵) AGENO M., CHIOZZOTTO M., QUERZOLI R. - Phys. Rev. 79, 720 (1950).

(⁶) Phys. Rev. 80, 474 (1950).

(⁷) Phys. Rev. 82, 230 (1951).

(⁸) Phys. Rev. 82, 317 (1951).

densati, si ritiene generalmente che le proprietà di fluorescenza siano in qualche modo associate alla presenza degli elettroni π dell'anello aromatico (², ⁹, ¹⁰, ¹¹, ¹²). Se ciò è praticamente sicuro in alcuni singoli casi, resta tuttavia l'osservazione banale che di un gran numero di composti aromatici, con nuclei benzenici condensati oppure no, non si è potuta finora mettere in evidenza la fluorescenza. Resta naturalmente anche il dubbio che la limitazione del campo di sensibilità spettrale dei nostri rivelatori introduca una corrispondente arbitraria limitazione nel numero delle sostanze organiche che noi riconosciamo quali buoni scintillatori, rendendo con ciò assai più ardua la comprensione di una eventuale correlazione tra fluorescenza e formula di struttura. Non vi sono d'altra parte ragioni particolari a mia conoscenza, per dover concludere che una tale correlazione debba essere semplice.

Contentiamoci dunque per adesso di chiedere alla esperienza ogni volta se i cristalli di una data sostanza sono o non sono usabili come scintillatori. Possiamo comunque, almeno provvisoriamente, adottare lo schema seguente per descrivere il processo di scintillazione:

A) Per effetto del passaggio attraverso il cristallo di una particella ionizzante veloce (α , elettroni, protoni di rinculo, ecc.) un certo numero di molecole organiche viene lasciato nel primo livello elettronico eccitato.

B) Le molecole così eccitate si liberano della loro energia di eccitazione e questa, almeno in parte, esce dal cristallo in forma di luce di fluorescenza.

Sia la prima, sia la seconda fase del processo sono sicuramente assai più complesse di quanto non si ritenesse in un primo tempo. Incominciamo coll'occuparci della seconda fase (B), che è certamente la più facile da studiare e da capire, in quanto per essa valgono evidentemente tutti i risultati ottenuti nello studio della foto-fluorescenza. A conferma di questo punto di vista sta il fatto che la composizione spettrale della luce emessa da queste sostanze per foto-fluorescenza oppure per scintillazioni è, nei limiti della precisione delle nostre misure, la stessa (¹³, ¹⁴).

La complessità del processo, attraverso il quale l'energia delle molecole inizialmente eccitate al primo livello elettronico esce in parte dal

(⁹) KOSKI W. S., THOMAS C. O. - Phys. Rev. 76, 308 (1949).

(¹⁰) KOSKI W. S., THOMAS C. O. - Phys. Rev. 79, 217 abs. (1950).

(¹¹) KOSKI W. S., THOMAS C. O. - J. Chem. Phys. 19, 1236 (1951).

(¹²) ALLEN A. O. - Rad. Chemistry in Ann. Rev. Phys. Chem. 3, 59 (1952).

(¹³) MILTON I. C. D., HOFSTÄDTER R. - Phys. Rev. 75, 1289 (1949).

(¹⁴) ROTH L. - Phys. Rev. 75, 983 (1949).

crystallo, è dimostrata da tutta una serie di fatti sperimentali, di cui diamo qui un elenco, limitato ai più importanti tra essi.

1) La composizione spettrale della luce di fluorescenza emessa dal crystallo non è identica a quella della luce emessa dalle stesse sostanze in forma gassosa o di soluzione solida o liquida. In genere, i massimi delle bande di fluorescenza sono sensibilmente spostati verso le lunghezze d'onda maggiori ⁽¹⁵⁾.

2) La composizione spettrale della luce di fluorescenza emessa dal crystallo dipende in modo apprezzabile dalla temperatura ⁽¹⁶⁾.

3) La vita media della fluorescenza del crystallo è più lunga, per fattori 2 o 3, della vita media degli stati elettronici eccitati corrispondenti della molecola ⁽¹⁷⁾.

4) Tale vita media dipende sensibilmente dalla temperatura e in generale aumenta col crescere della temperatura ^(18, 16, 19, 20).

5) La luce di scintillazione non viene emessa soltanto in quelle zone del crystallo che si trovano nelle immediate vicinanze della traiettoria della particella veloce, ma anche da punti a qualche millimetro di distanza da tale traiettoria ⁽²¹⁾.

Un orientamento in mezzo a questa piuttosto complicata fenomenologia può trovarsi, prendendo quest'ultimo risultato come punto di partenza. Esso è stato dimostrato con un'esperienza eseguita a Roma alla fine del 1951, con mezzi estremamente semplici ⁽²¹⁾. Si è eccitata la fluorescenza di un crystallo di stilbene bombardandone una faccia con le particelle α del Polonio. Contemporaneamente, mediante un opportuno obiettivo, si è prodotta su di una pellicola fotografica una immagine ottica della sorgente di luce di fluorescenza. Le particelle α penetravano nel crystallo per poco più di una trentina di micron; la sorgente di luce di fluorescenza risultava invece estesa all'interno del crystallo per parecchi millimetri. Risultati analoghi, non pubblicati, si sono ottenuti anche con altri cristalli, per esempio con cristalli di naftalina.

L'energia ceduta dalla particella veloce viaggia dunque attraverso il crystallo per un tratto di alcuni millimetri prima di venire emessa

⁽¹⁵⁾ HARRISON F. B., REYNOLDS G. T. - Phys. Rev. 79, 732 (1950).

⁽¹⁶⁾ KELLEY G. G., GOODRICH M. - Phys. Rev. 17, 138 (1950).

⁽¹⁷⁾ LIEBSON S. H., BISHOP M. E., ELLIOT J. O. - Phys. Rev. 80, 807 (1950).

⁽¹⁸⁾ ELLIOT J. O., LIEBSON S. H., RAVILIOUS C. F. - Phys. Rev. 79, 393 (1950).

⁽¹⁹⁾ LIEBSON S. H., ELLIOT J. O. - Phys. Rev. 78, 65 (1950).

⁽²⁰⁾ POST R. F., SHIREN M. S. - Phys. Rev. 78, 80 (1950).

⁽²¹⁾ AGENO M., CORTELLESA G. - N. Cimento 9, 196 (1952).

sotto forma di luce di fluorescenza. Ciò spiega il fatto già osservato che la vita media della fluorescenza del cristallo t_c è sensibilmente più lunga della vita media t_m del primo livello elettronico eccitato della molecola. Qualunque sia infatti il meccanismo attraverso il quale l'energia di eccitazione passa da molecola a molecola attraverso il cristallo, è facile vedere che se indichiamo con a la probabilità per unità di tempo che una molecola ceda (per qualunque via) ad un'altra molecola del cristallo la sua energia di eccitazione, si ha

$$t_c = \frac{t_m}{1 - a t_m} \quad (1)$$

Una misura per la stessa sostanza di t_c e di t_m permette quindi di stabilire il valore della probabilità a . Questa determinazione è stata fatta per l'antracene da J. B. BIRKS e W. A. LITTLE nel 1953⁽²²⁾. Essi misurarono la vita media della foto-fluorescenza di un cristallo di antracene dello spessore di 1 cm e trovarono: $t_c = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$ sec. Riferero poi la stessa misura con dei microcristalli di antracene, trovando una vita media assai più breve $(3.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-9}$ sec. Se, con BIRKS e LITTLE, si fa l'ipotesi che all'interno dei microcristalli di antracene non avvengano fenomeni di trasporto dell'energia di eccitazione da molecola a molecola, questa è sostanzialmente la vita media dello stato elettronico eccitato, t_m . Sostituendo nella (1) viene allora: $a t_m \simeq 0.77$, cioè (come subito si verifica) il 77% delle molecole eccitate cedono ad un'altra molecola la loro energia di eccitazione.

Nello stesso quadro si può facilmente far rientrare l'altro fatto già citato che la composizione spettrale della luce di fluorescenza dipende dallo stato fisico della sostanza emittente (vapore, soluzione, microcristallo, cristallo). Basta infatti supporre che la probabilità di trasferimento dell'energia di eccitazione (che nel caso dell'antracene vale in media 0,77) sia in realtà funzione della lunghezza d'onda e, in particolare, sia più elevata per le lunghezze d'onda più brevi. Questa ipotesi non si accorda con la spiegazione che generalmente si dà del fenomeno: esso viene di solito attribuito a perturbazioni dello stato della molecola da parte delle molecole circostanti, cioè da parte dell'ambiente in cui la molecola si trova. Ora, è da osservare prima di tutto che questa spiegazione è oltremodo improbabile: le forze di legame nei cristalli molecolari sono sempre assai deboli ed è quindi sicuramente assai difficile spiegare per questa via le assai sensibili alterazioni che si osservano

⁽²²⁾ Proc. Phys. Soc. A66, 924 (1953).

dello spettro di fluorescenza in dipendenza dello stato fisico. Naturalmente, la ragionevolezza dell'ipotesi alternativa da noi fatta può valutarsi soltanto nel quadro di un ben determinato meccanismo per il trasferimento dell'energia di eccitazione da molecola a molecola.

Su tale meccanismo sono state fatte finora tre ipotesi diverse. La prima, proposta da BOWEN e collaboratori nel 1949 ⁽²³⁾ per spiegare in particolare i fenomeni di fluorescenza che si osservano in cristalli misti di naftalina e antracene, consiste nell'ammettere che il trasferimento dell'energia avvenga per mezzo di « onde di eccitazione » o excitons. La presenza di excitons in cristalli teneri come i cristalli molecolari è peraltro certamente assai dubbia, mancando quel forte accoppiamento tra molecole simili adiacenti che è necessario per il prodursi del fenomeno. Inoltre, ciascuna molecola rimane nello stato eccitato un tempo sicuramente lungo in confronto ai periodi di oscillazione e anche questo fatto esclude la presenza di excitons.

La seconda ipotesi, proposta da I. FRANCK e R. LIVINGSTON nel 1949 ⁽²⁴⁾ come alternativa a quella ora discussa delle onde di eccitazione, consiste nell'ammettere che il processo di trasferimento sia analogo a quello della fluorescenza sensibilizzata nei gas. A parte il fatto che non è ben chiaro quale sia esattamente il processo proposto da FRANCK e LIVINGSTON nel caso dei cristalli, dato che qui le funzioni d'onda non vengono come nei gas a sovrapporsi nel corso di un urto, ma dovrebbero sovrapporsi stabilmente a notevoli distanze, l'ipotesi varrebbe in ogni caso solo per spiegare il trasferimento dell'energia da un componente all'altro in un cristallo misto e non la migrazione dell'energia di eccitazione in un cristallo puro.

La terza ipotesi, proposta a Roma alla fine del 1951 ⁽²⁵⁾, per spiegare in particolare i fenomeni di trasferimento dell'energia di eccitazione nelle soluzioni diluite, consiste nell'ammettere che si tratti semplicemente di un processo di emissione di radiazioni e di successivo riassorbimento della radiazione emessa nello stesso mezzo scintillante.

E' da notare che mentre le prime due ipotesi possono giustificare una migrazione dell'energia di eccitazione nel cristallo su distanze certamente non più lunghe di 50 o 100 distanze molecolari, solo la terza ipotesi può dare ragione del trasporto trovato sperimentalmente su distanze lunghe fino ad alcuni millimetri. Essa è d'altra parte anche la sola ipotesi che spieghi in modo soddisfacente e semplice la dipendenza dello spettro di fluorescenza dallo stato fisico della sostanza emittente.

⁽²³⁾ BOWEN E. J., MIKIEWICZ E., SMITH F. W. - Proc. Phys. Soc. A 62, 26 (1949).

⁽²⁴⁾ Rev. Mod. Phys. 21, 503 (1949).

⁽²⁵⁾ AGENO M., QUERZOLI R. - N. Cimento 9, 282 (1952).

Mettendo anzi a confronto gli spettri di foto-fluorescenza di microcristalli e di cristalli macroscopici di antracene, J. B. BIRKS è riuscito nel 1953 a dimostrare in modo conclusivo che il trasporto di energia su distanze grandi, messo in evidenza a Roma nel 1951, avviene effettivamente via radiazione ⁽²⁶⁾.

Gli spettri di fluorescenza dell'antracene furono misurati nel 1949 da L. ROTH ⁽¹⁴⁾ e da BOWEN e coll. ⁽²³⁾, e nel 1953 da LITTLE e BIRKS ⁽²²⁾.

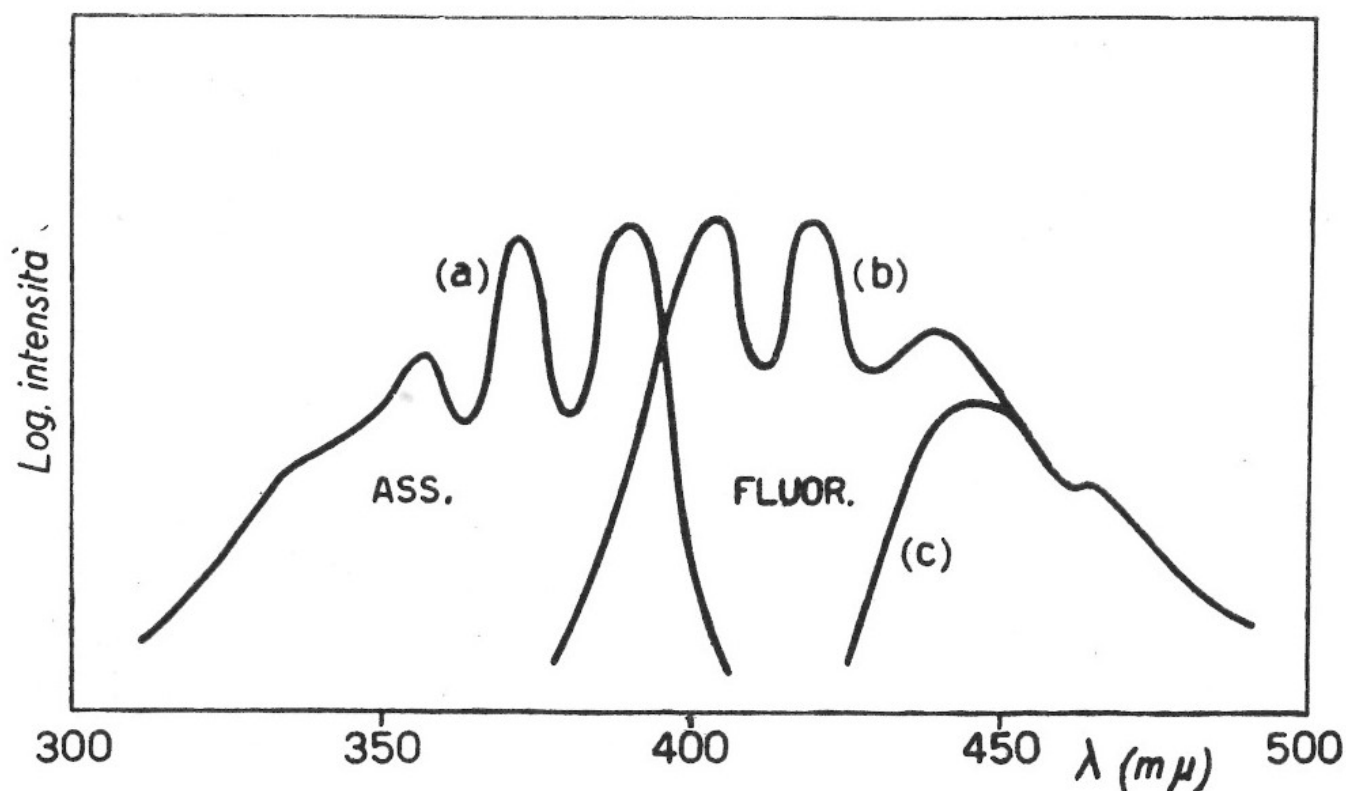
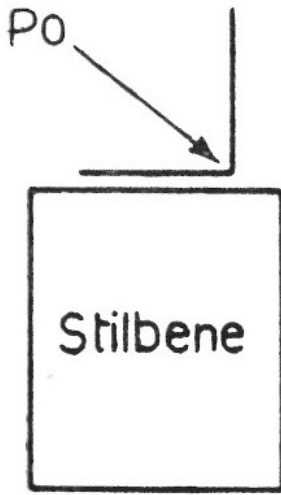


Fig. 2. - Spettri di assorbimento e di fluorescenza dell'antracene.

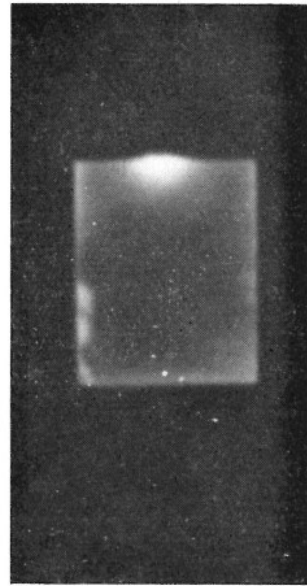
La figura 2 riportata da BIRKS, riassume i risultati di queste misure: a) è lo spettro di assorbimento dell'antracene e b) lo spettro di fluorescenza di microcristalli che BIRKS suppone coincidente con lo spettro di fluorescenza molecolare. La figura 3, che rappresenta l'andamento del potenziale in funzione della distanza tra i due atomi per una molecola biatomica nello stato fondamentale e nel primo livello elettronico eccitato, giustifica qualitativamente:

a) lo spostamento verso il rosso dello spettro di fluorescenza, rispetto allo spettro di assorbimento;

⁽²⁶⁾ BIRKS J. B. - « Scintillation counters », Pergamon Press, London 1953.



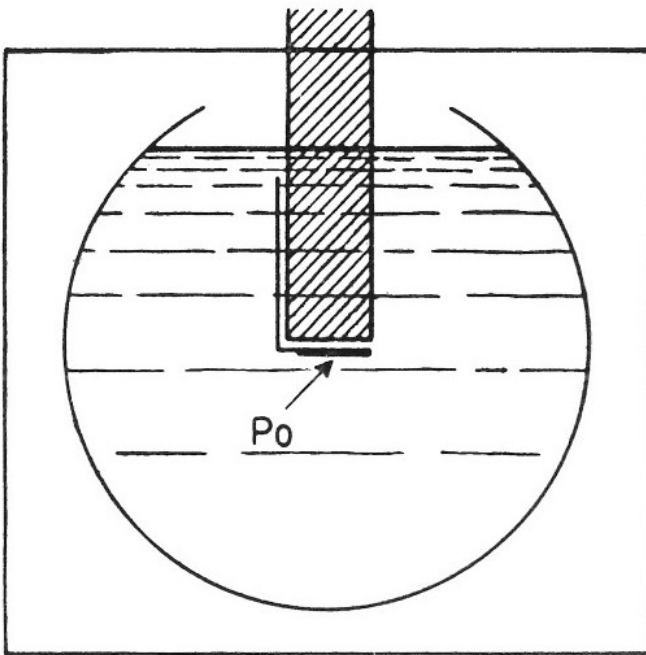
a)



b)

Fig. 1. - Trasporto dell'energia nei cristalli organici.

- a) Cristallo di stilbene, bombardato con le α del Po: dispositivo sperimentale.
- b) Immagine fotografica della sorgente di luce di fluorescenza.



a)



b)

Fig. 5. - Trasporto dell'energia in soluzioni scintillanti.

- a) Soluzione di trifenile in xilolo, eccitata coi raggi α del Polonio: dispositivo sperimentale.
- b) Immagine fotografica della sorgente di luce di fluorescenza.

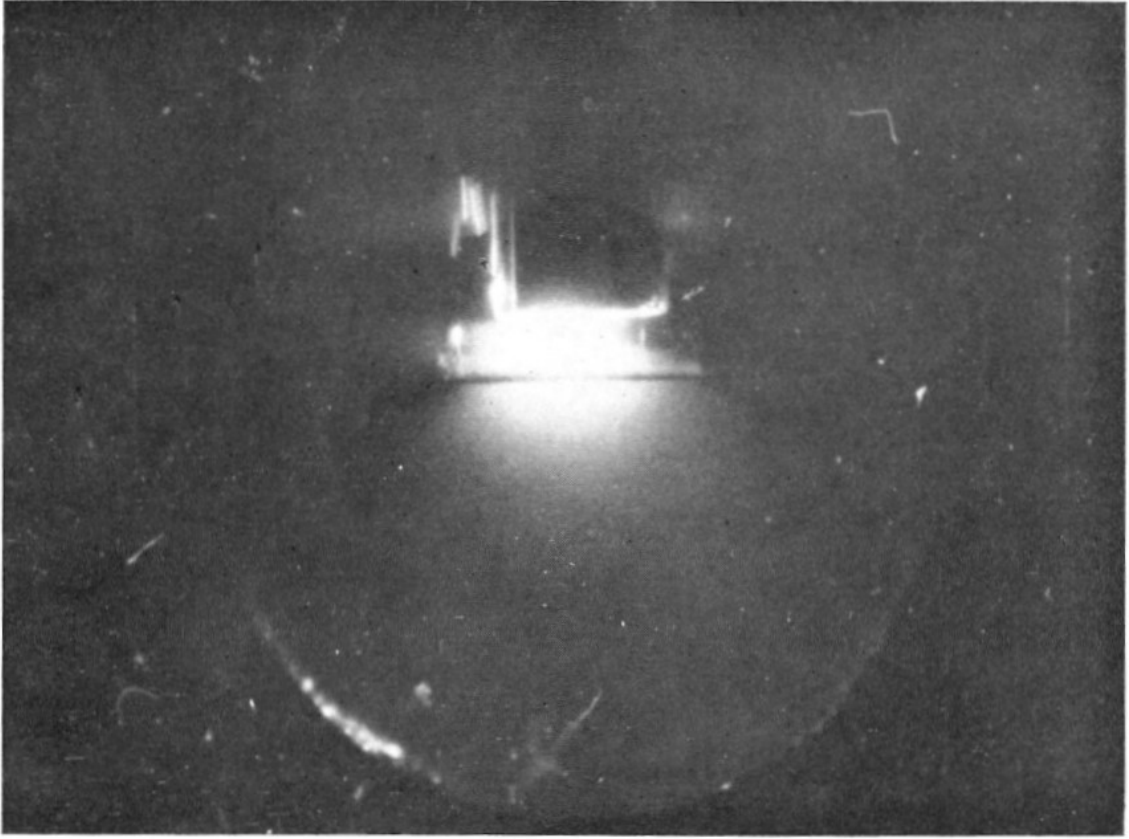
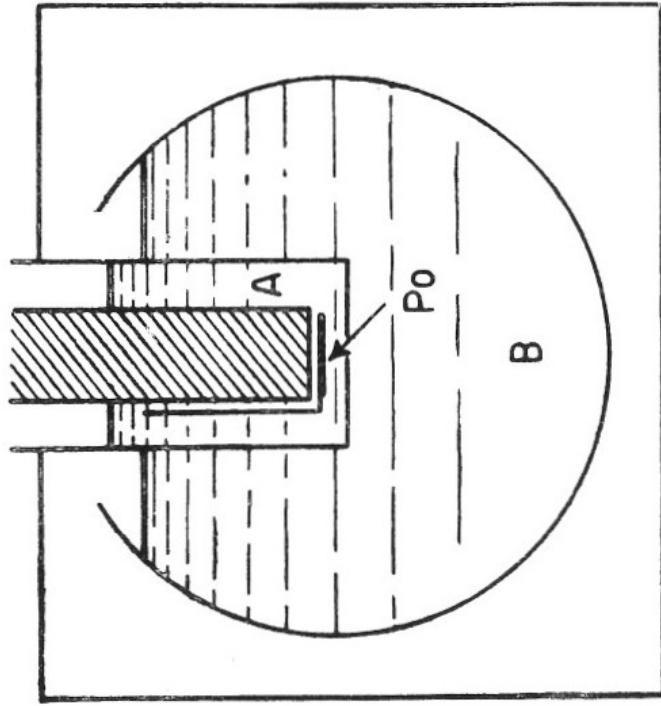
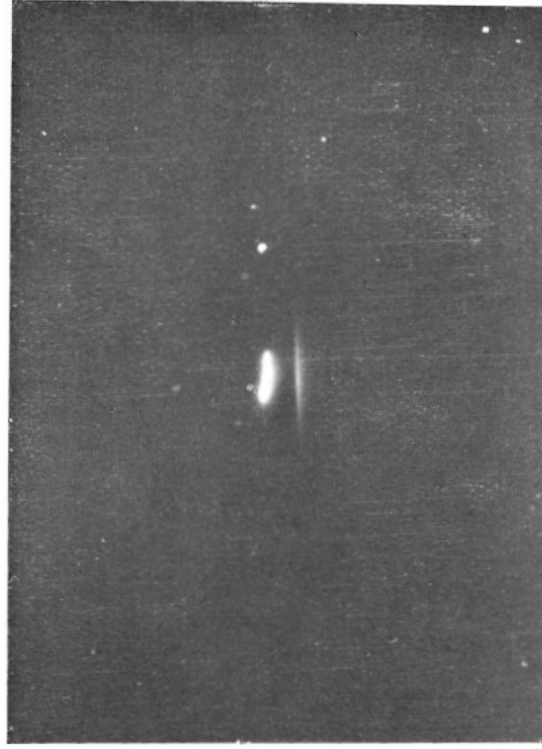


Fig. 6. - Stesso dispositivo sperimentale della fig. 5. - La sorgente di luce di fluorescenza si estende al di là di un vetrino coprioggetto posto alcuni millimetri al di sotto della sorgente di particelle α .



a)



b)

Fig. 7. - Trasferimento dell'energia dal solvente al soluto in una soluzione scintillante.
a) Xilolo puro eccitato dalle α del polonio nella provetta interna; soluzione di trifenile in xilolo nel recipiente esterno. Dispositivo sperimentale.
b) Immagine fotografica della sorgente di luce di fluorescenza.

b) la specularità approssimativa dei due spettri di emissione e di assorbimento;

c) la parziale sovrapposizione dei due spettri;

d) la dipendenza dei due spettri dalla temperatura.

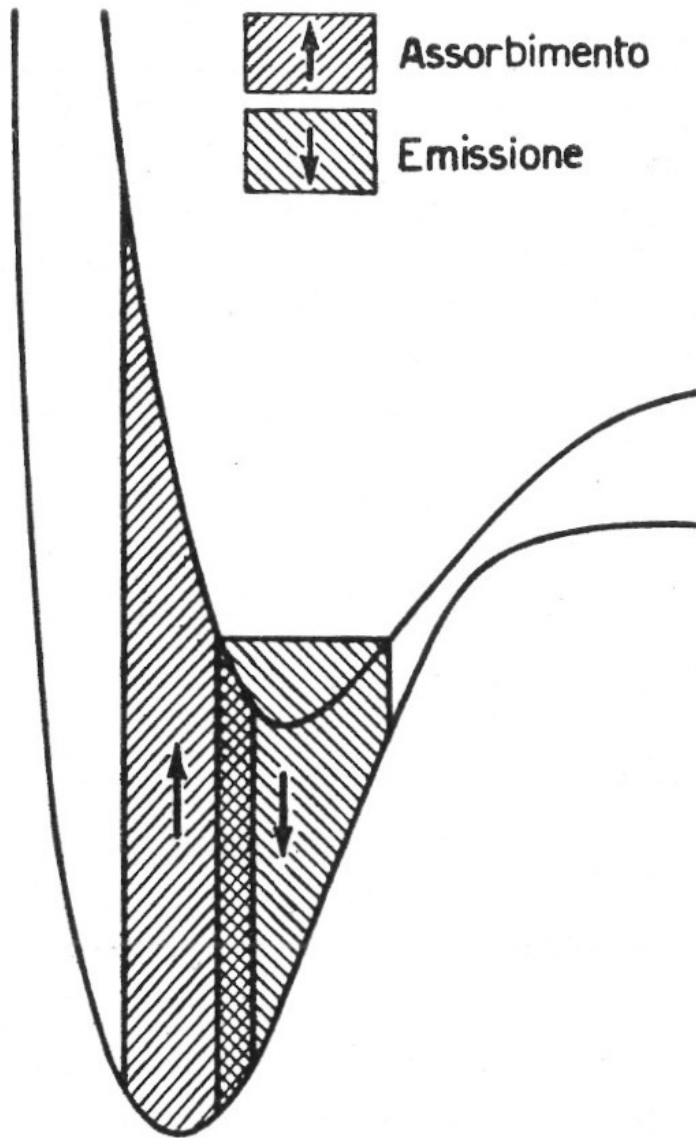


Fig. 3. - Assorbimento ed emissione di energia in molecole biatomiche.

Nella figura 2, la curva c rappresenta lo spettro della luce di foto-fluorescenza emessa da un cristallo di dimensioni macroscopiche. Come si vede, manca tutta la parte dello spettro di corta lunghezza d'onda e ciò è presumibilmente da attribuirsi a riassorbimento della luce di fluorescenza nello stesso cristallo. Per provarlo, BIRKS ha graficato i due spettri di foto-fluorescenza di microcristalli b) e di cristalli c) in modo da farli coincidere dalla parte delle grandi lunghezze d'onda, là dove

l'influenza del riassorbimento è sicuramente ormai trascurabile. Il rapporto tra le aree comprese sotto le due curve permette allora di calcolare la probabilità di riassorbimento della radiazione emessa nel cristallo, cioè (se non vi sono altri fenomeni di trasporto oltre quello via radiazione) la probabilità che una molecola eccitata ceda la sua energia ad altra molecola del cristallo. In tal modo, BIRKS ritrovò per questa probabilità il valore 0.77 già trovato con la (1) dalla misura delle vite medie.

La seconda fase del processo di scintillazione nei cristalli organici è quindi oggi sufficientemente chiarita. Le molecole lasciate nel primo livello elettronico eccitato emettono la loro luce di fluorescenza normale (spettro b, della fig. 2). A causa del parziale sovrapporsi degli spettri di fluorescenza e di assorbimento e degli elevati rendimenti quantici dei processi di foto-fluorescenza, parte della luce emessa, se il cristallo è di dimensioni microscopiche, viene riassorbita nel cristallo stesso, riemessa e successivamente riassorbita, anche più volte di seguito. Ciò provoca nei cristalli estesi: a) un apparente allungamento della vita media di fluorescenza; b) un'alterazione della composizione spettrale della luce di fluorescenza, con soppressione di tutta la parte dello spettro di breve lunghezza d'onda. Si giustificano inoltre almeno qualitativamente in modo assai facile gli altri fenomeni prima citati, cioè:

a) la dipendenza dello spettro della luce di fluorescenza dalla temperatura (al crescere della temperatura la zona di sovrapposizione dei due spettri di assorbimento e di fluorescenza si allarga);

b) la dipendenza della vita media apparente di fluorescenza dalla temperatura, poichè variando con la temperatura la probabilità di riassorbimento della luce, varia secondo la (1) t_c , mentre t_m è indipendente dalla temperatura.

Non si può tuttavia escludere che il meccanismo della fase B) sia più complicato di quello ora descritto. L'esperienza di Roma ha dimostrato l'esistenza di un trasporto su distanze grandi e BIRKS ha brillantemente confermato il fatto, già del resto abbastanza pacifico, che questo trasporto avviene via radiazione, discutendo inoltre il quadro generale del fenomeno. Non si può però escludere, sulla base di questa esperienza, che esistano anche fenomeni di trasporto su distanze brevi: per intenderci, dell'ordine del percorso delle particelle α del Polonio nello stilbene o delle dimensioni dei microcristalli di BIRKS, cioè proprio su distanze dell'ordine di quelle previste per esempio per le onde di eccitazione (excitons).

In tal caso, la vita media relativa ai microcristalli non coinciderebbe con la vita media molecolare, ma sarebbe già allungata dai feno-

meni di trasporto a corto raggio. Non è facile dimostrare od escludere sperimentalmente l'esistenza di questi fenomeni. Si può pensare di misurare direttamente la vita media del processo molecolare in vapori della sostanza in questione, ma qui o si incontrano grandi difficoltà per l'intensità luminosa estremamente ridotta o sono da attendersi gravi difficoltà interpretative dei risultati, a causa degli urti fra molecole. Un metodo indiretto potrebbe forse basarsi sul confronto delle vite medie misurate eccitando il cristallo in modo da avere forte differenza nella densità locale di molecole inizialmente eccitate al primo livello elettronico.

Vediamo adesso che cosa si può dire della prima fase del processo di scintillazione dei cristalli organici, quella cioè nella quale l'energia passa dalla particella ionizzante veloce che attraversa il cristallo a un certo numero di molecole che restano eccitate al primo livello elettronico.

Di questa prima fase sappiamo certamente dire assai meno che della seconda. Tuttavia qualche cosa sappiamo dire.

Innanzitutto è sicuro che il numero di molecole direttamente eccitate al primo livello elettronico dalla particella veloce è in generale trascurabile. Ciò è dimostrato da un fatto assai significativo, osservato a Roma fin dal 1949⁽²⁷⁾. Sostanze fluorescenti all'ultravioletto, tipiche come le soluzioni di fluoresceina e di clorofilla, praticamente *non* fluorescono per effetto di particelle veloci. Ciò significa che alle molecole eccitate al primo livello elettronico, di cui all'inizio della fase B) del processo di scintillazione, si arriva non per azione diretta della particella veloce, ma attraverso un processo complicato nel corso del quale può talora avvenire che l'energia ceduta al mezzo dalla particella veloce venga totalmente dissipata.

Inoltre, le vite medie nel processo di scintillazione sono più lunghe di quelle per foto-fluorescenza; per es. la vita media di scintillazione nei cristalli macroscopici di antracene è $2,7 \cdot 10^{-8}$ sec contro una vita media per foto-fluorescenza di $1,4 \cdot 10^{-8}$ sec^(4, 28, 17, 29)

Ciò significa che anche la prima fase del processo di scintillazione consuma tempo.

Secondo BIRKS, il passaggio di una particella veloce attraverso il cristallo produrrebbe l'emissione di un certo numero di fotoni primari di energia prossima a quella di ionizzazione delle molecole (~ 8 eV)⁽²⁶⁾. Questi fotoni primari sarebbero prodotti:

⁽²⁷⁾ AGENO M., CHIOZZOTTO M., QUERZOLI R. - Rend. Acc. Naz. Lincei 6, 626 (1949).

⁽²⁸⁾ ELLIOT J. O., LIEBSON S. H., MYERS R. D., RAVILIOUS C. F. R.S.I. 21, 631 (1950).

⁽²⁹⁾ LUNDBY A. - Phys. Rev. 80, 477 (1950).

a) da ricombinazione ionica;

b) da rapido passaggio di molecole in istati elettronici fortemente eccitati allo stato fondamentale.

Riassorbiti nel cristallo stesso, e successivamente riemessi e riassorbiti con un meccanismo simile a quello descritto per la fase B), essi produrrebbero le molecole eccitate nel primo livello elettronico da cui la fase B) ha inizio.

Non vi è dubbio che restano ancora da superare notevoli difficoltà. Tra l'altro, se il meccanismo fosse sempre e solo quello descritto non si capisce come possano esistere sostanze fluorescenti all'ultravioletto e non fluorescenti sotto l'azione di particelle veloci.

E' probabile che i quanti prodotti nella ricombinazione ionica e quelli emessi da molecole che si diseccitano da stati elettronici molto eccitati, giochino una parte abbastanza secondaria nel processo di scintillazione e che siano invece per la maggior parte le molecole che si ricombinano che passino a livelli elettronici via via meno eccitati per lo più attraverso dissipazione interna dell'energia di eccitazione, e che parte di esse venga alla fine a trovarsi eccitata al primo livello elettronico.

Sarà comunque necessario indagare sperimentalmente la presenza e l'importanza ai fini delle scintillazioni dei fotoni di ricombinazione postulati da BIRKS.

III - LE SOLUZIONI

Vediamo adesso di riassumere e discutere brevemente lo stato delle nostre conoscenze relativamente al meccanismo delle scintillazioni nelle soluzioni. Ci riferiamo in modo particolare alle soluzioni liquide, ma in genere ciò che diremo, a meno di esplicito avviso contrario, sarà applicabile anche alle soluzioni solide e ai cristalli misti.

La fenomenologia delle scintillazioni in soluzioni è ancora oggi assai intricata e il terreno è ancora completamente ingombro di una massa di dati sperimentali tecnicamente interessanti, ma quasi privi di valore dal punto di vista interpretativo. Di questo tipo sono ad esempio gran parte dei dati raccolti da KALLMANN e FURST nei tre grossi lavori pubblicati nella *Physical Review* (³⁰, ³¹, ³²). Vi sono tuttavia alcuni risultati sicuri, che cercheremo di mettere alla base di una nostra rappresentazione schematica del fenomeno.

(³⁰) KALLMANN H., FURST M. - *Phys. Rev.* 79, 857 (1950).

(³¹) KALLMANN H., FURST M. - *Phys. Rev.* 81, 853 (1951).

(³²) KALLMANN H., FURST M. - *Phys. Rev.* 85, 816 (1952).

Il primo di questi risultati, stabilito a Roma nel 1949 ⁽²⁷⁾, e confermato poi da KALLMANN nel 1950 ⁽³⁰⁾ e successivamente da molti altri ricercatori si può esprimere dicendo che la quantità di energia emessa sotto forma di luce di fluorescenza da una soluzione, sotto un dato irraggiamento costante, non è una funzione additiva dei componenti di essa.

Supponiamo in altre parole di irraggiare con un flusso costante di elettroni o di raggi γ una certa quantità di xilolo puro: un fotomoltiplicatore non rivela in questo caso altro che una debolissima fluorescenza. Se ora noi sciogliamo nello xilolo una piccola quantità di trifenile (in modo da realizzare ad esempio una proporzione di 1 o 2 molecole di trifenile ogni 1000 di xilolo), il numero di quanti di fluorescenza emessi dalla soluzione diventa fortemente maggiore. Se si potesse imputare l'aumento della fluorescenza al solo trifenile disciolto ed ammettere che le molecole eccitate di questo ricevano energia solo direttamente dalla radiazione incidente, si giungerebbe alla conseguenza assurda che il trifenile converte in questo caso in luce di fluorescenza una frazione fortissima, vicina all'unità, della energia che sottrae alla radiazione incidente: credo anzi di poter dire che in qualche caso si troverebbe, ragionando in tal modo, che la sostanza disciolta converte in luce di fluorescenza una frazione dell'energia assorbita... maggiore dell'unità.

Non vi è molto accordo fra i diversi gruppi di ricercatori relativamente all'andamento delle curve che rappresentano la quantità totale di luce di fluorescenza emessa da un volume noto di soluzione in funzione della concentrazione ^(27, 5, 30, 31, 33). Tuttavia è certo che tale quantità cresce rapidamente con la concentrazione fino a concentrazioni di alcune molecole di soluto per mille di solvente, per poi rimanere quasi costante o diminuire assai più lentamente, dopo un largo massimo.

Il mancato accordo dipende dal fatto che piccolissime quantità di sostanze presenti come impurezze alterano fundamentalmente l'andamento di queste curve di fluorescenza. Abbiamo potuto dimostrare a Roma come la curva di fluorescenza di soluzioni ritenute praticamente inalterabili, conservate in recipienti chiusi ed in normale ambiente di laboratorio, cambino andamento nel corso di alcuni mesi con l'invecchiamento delle soluzioni ⁽³⁴⁾.

Il secondo risultato fondamentale, abbastanza sicuramente accertato, è che la composizione spettrale della luce di fluorescenza emessa da una soluzione è caratteristica del soluto e non del solvente. Questo risultato è stato controllato per esempio da REYNOLDS nel 1952 ⁽³⁵⁾. In realtà,

⁽³³⁾ CICCONE A. - N. Cimento 9, 36 (1952).

⁽³⁴⁾ AGENO M., CORTELLESA G., QUERZOLI R. - N. Cimento 9, 1242 (1952).

⁽³⁵⁾ REYNOLDS G. T. - Nucleonics 10, VII, 46 (1952).

si osserva che lo spettro di emissione del soluto si estende dalla parte delle lunghezze d'onda minori più di quanto non si estenda lo spettro emesso da cristalli della stessa sostanza. Come ha fatto rilevare BIRKS (²⁶), ciò non è probabilmente da imputarsi a differenze dell'ambiente circo-

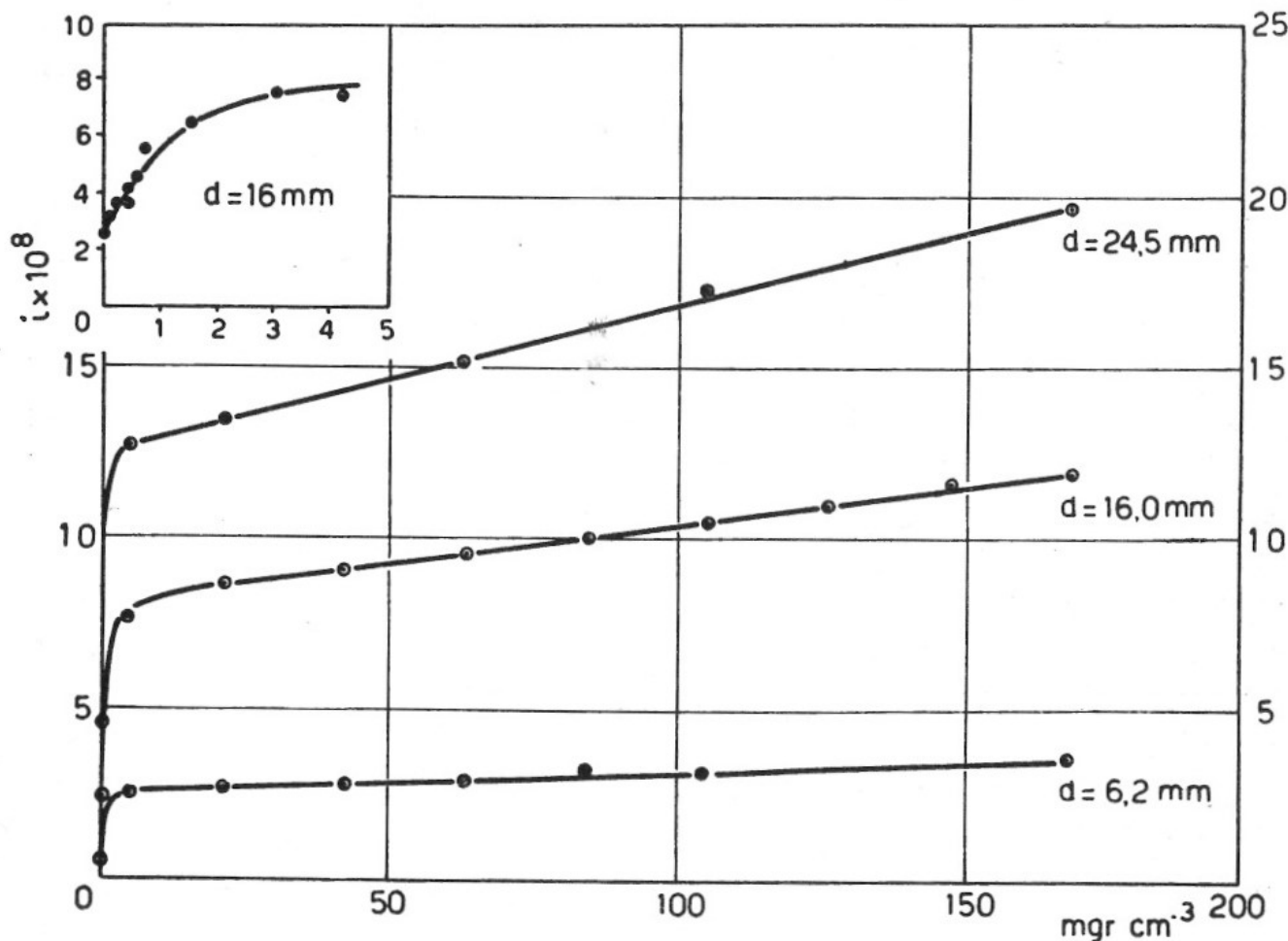


Fig. 4. - Fluorescenza di soluzioni di naftalina in xilolo, in funzione della concentrazione.

stante la molecola emittente, ma semplicemente al fatto che il fenomeno del riassorbimento e della riemissione successiva della luce di fluorescenza gioca, nel caso di una soluzione diluita, assai meno che nel caso di un cristallo e di conseguenza lo spettro di fluorescenza è ora più simile allo spettro molecolare.

E' dunque certo, sulla base dei due risultati ora citati, che le molecole del soluto ricevono energia da molecole eccitate del solvente e la riemettono poi in parte, in forma di luce di fluorescenza loro propria.

Questa conclusione è d'altra parte indirettamente confermata dal fatto che le soluzioni in cui il fenomeno delle scintillazioni si verifica con particolare intensità sono (almeno nei casi per cui si hanno dati) quelle il cui solvente è a sua volta fluorescente in soluzione diluita e la cui banda di emissione ha lunghezza d'onda più breve di quella del soluto.

Un terzo risultato sperimentale assai importante ai fini della comprensione del meccanismo del fenomeno è quello stabilito a Roma alla fine del 1951 (25). Con una tecnica fotografica identica a quella già descritta nel caso dei cristalli organici, è stato possibile dimostrare che l'energia ceduta alla soluzione da particelle di elevata energia viaggia attraverso la soluzione stessa per tratti dell'ordine di parecchi millimetri, prima di essere liberata in forma di luce di fluorescenza del soluto. Inoltre è stato possibile eccitare la fluorescenza del soluto, immergendo nella soluzione un contenitore di vetro molto sottile, ripieno del solo solvente eccitato dalle particelle α del Polonio. Con quest'ultima esperienza è stata dimostrata direttamente la cessione di energia via radiazione dal solvente al soluto. Gli stessi argomenti che valgono nel caso di cristalli, per escludere che questi trasporti di energie su lunghi percorsi possano avvenire con meccanismi del genere delle onde di eccitazione (excitons) o della fluorescenza sensibilizzata, valgono nel caso delle soluzioni, per giungere alla conclusione che tali trasporti avvengono via radiazione. Di questo fatto si è del resto potuta avere la conferma sperimentale diretta.

Sulla base dei risultati sperimentali ora ricordati sembra dunque che ci si possa fare del fenomeno delle scintillazioni nelle soluzioni la seguente rappresentazione schematica e senza dubbio assai semplificata.

Attraverso un processo senza dubbio complicato e sul quale per ora sorvoliamo, ma che si può pensare non molto dissimile da quello discusso nel caso dei cristalli, la radiazione incidente cede parte della sua energia alle molecole del solvente, parte delle quali vengono alla fine a trovarsi eccitate nel primo livello elettronico. Queste molecole del solvente eccitate irradiano la loro energia di eccitazione sotto forma di quanti di radiazione che viaggiano attraverso la soluzione.

Non è escluso che tali quanti possano venire successivamente riassorbiti e riemessi da altre molecole del soluto, analogamente a quanto avviene per la luce di fluorescenza nei cristalli organici.

Alcuni dei quanti irradiati da molecole del solvente saranno tuttavia catturati da molecole del soluto, le quali riemettono poi parte dell'energia assorbita in forma di luce di fluorescenza loro propria. E' da escludere che per questa luce di fluorescenza si possano avere nelle soluzioni importanti fenomeni di riassorbimento e riemissione successivi, simili a quelli che avvengono nel caso dei cristalli: ciò a causa della piccola concentrazione del soluto.

E' naturalmente assai difficile dire, oggi, se questa rappresentazione schematica del fenomeno potrà resistere a lungo alla prova dei fatti. Vi sono indubbiamente molti aspetti importanti che sono stati trascurati:

per esempio gli urti tra molecole del soluto, che alle concentrazioni maggiori si possono ritenere responsabili della diminuzione della quantità di luce emessa in totale per scintillazione, favorendo così la dissipazione dell'energia di eccitazione, per vie diverse dall'irraggiamento.

KALLMANN e FURST, a causa della trascurabile fluorescenza del solvente puro, credono di poter escludere un trasferimento di energia dal solvente al soluto via radiazione (³³, ³¹). E' stato invece dimostrato sperimentalmente che questo trasferimento esiste, ma non saprei dire per ora se esso rappresenta un aspetto essenziale del fenomeno di scintillazione, oppure un fatto collaterale di piccola probabilità. E' però mia impressione che si tratti di un fatto importante.

Analogamente, non si può escludere che esistano altre vie di trasferimento dell'energia di eccitazione dal solvente al soluto, per esempio quella per onde di eccitazione o per fluorescenza sensibilizzata. Vi sono tuttavia delle indicazioni che fanno pensare che questi fenomeni non siano importanti: il fatto che lo spettro di fluorescenza della soluzione sia più prossimo allo spettro molecolare di quello del cristallo, fa per esempio pensare che le molecole del soluto siano trascurabilmente « disturbate » dalle molecole circostanti, il che sfavorisce i due processi ora citati. Pochi dati sono disponibili per ora sulle vite medie del processo di fluorescenza in soluzioni. Esse sembrano per altro sensibilmente più brevi (e quindi più prossime alla vita media molecolare) di quelle dei cristalli del soluto. Ciò può per altro essere dovuto alla concorrenza dei processi di dissipazione dell'energia di eccitazione.

Sarebbe senza dubbio incauto dare un peso eccessivo al rozzo schema sopra proposto. Vogliamo per altro far notare come le teorie più complete sul tipo di quella di KALLMANN e FURST che postulando un numero sufficiente di fenomeni e introducendo un elevato numero di costanti, riesce a dar ragione di ogni possibile forma della curva di fluorescenza, sono in questo caso assai poco utili.

Il problema è adesso quello di accertare con sicurezza quali siano i fenomeni elementari che danno dei contributi importanti. Per esempio, delle accurate misure della vita media di fluorescenza in funzione della concentrazione potranno mettere in luce l'importanza degli urti molecolari e di un eventuale riassorbimento della luce da parte del soluto. Occorrerà inoltre studiare meglio la natura della radiazione emessa dal puro solvente, che eccita la fluorescenza della soluzione. Sarebbe interessante riuscire a portare queste esperienze su un sicuro piano quantitativo, per quanto ciò sia assai difficile a causa dell'incertezza introdotta dalla dubbia purezza dei soluti e dei solventi. Delle indicazioni importanti si potranno anche avere dallo studio delle soluzioni solide, per

esempio le plastiche in polistirene. Abbiamo potuto dimostrare che anche in esse si ha un trasporto di energia su grandi distanze, come nelle soluzioni liquide e nei cristalli, per quanto i risultati ottenuti non siano per ora stati mai pubblicati.

In ogni modo l'unico indirizzo che potrà contribuire alle nostre conoscenze sul fenomeno delle scintillazioni è senza dubbio quello che si propone di accertare la natura dei processi elementari in gioco e di valutarne direttamente l'importanza relativa.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di fisica.
