

前剂量饱和指数法研究

王维达 梁宝鎏 周智新 夏君定

· · 摘要 · · 在前剂量技术中,石英110°C TL灵敏度与剂量关系一般都认为是线性的,并根据线性规律求其古剂量,但事实并非这样 · 实验发现,许多陶瓷样品在剂量小于几个Gy时,灵敏度随剂量上升呈现出次线性关系根据它们的饱和指数规律,提出了一种测定古剂量的新方法,并研究了其辐照熄灭效应的修正

关键词 · · 瓷器,热释光测定年代,前剂量,饱和指数

The saturating exponential method in pre-dose technique

· · WANG Weida¹ · LEUNG P L² · ZHOU Zhixin¹ · XIA Junding¹

1 (Shanghai Museum, Shanghai 200231) ·

2 (City University of Hong Kong, Hong Kong ·)

Abstract In the pre-dose technique, the change in 110°C TL sensitivity with dose is generally represented by a linear function. But it was found that the growth of sensitivity with dose was sublinear even if dose was less than a few Gy on porcelain and pottery. According to the saturating exponential characteristic of archaeological samples, a new method for evaluating paleodose was studied. In addition, a correction for the radiation quenching was made.

Key words · Porcelain, TL dating, Pre-dose, Saturating exponential ·

在热释光(TL)测定年代中,前剂量属于特殊的方法,它不是利用热释光随剂量的变化特性,而是利用热释光灵敏度S即单位剂量热释光随剂量D的变化特性即所谓前剂量效应 · 有这种效应的材料不止一种,然而至今可利用的还只有石英110°C TL峰这一种。前剂量与一般热释光剂量不同之处。后者的热释光强度变化是电子陷阱中电子俘获几率的变化,而前者的灵敏度变化是L释光中心空穴被复合几率的变化为了研究前剂量灵敏度随剂量变化的规律,需要对前剂量特征进行分析。

1 前剂量特征

1.1 110°C TL峰的敏化

Zimmerman^[1]的前剂量模型图1经Chen^[2]修正后有两种电子陷阱T₁和T₂以及两种空穴陷阱L和R。并假定T₁非常浅,它俘获的电子寿命仅1h左右,而T₂则非常深,一般的加热

温度不能使其排空,故称其为“绝热”陷阱同时假定L陷阱的俘获截面很小,空穴大部分被R俘获,并随辐照剂量积累而增加,所以它是一个不参与释光的“贮藏陷阱”。

前剂量110°C TL峰是指由试验剂量提供的被陷阱 T_1 俘获的电子加热释放后被释光中心L俘获,并与其空穴复合时发出的光因 T_1 的电子寿命在常温下仅1h左右,所以这个晶体即使在历史上积累了很多天然辐射剂量,在测量时仍看不到110°C的TL峰。但晶体一旦受到热的激活,情况就不同了。热是一种能量,它使价带产生电子和空穴对,电子被激励到R陷阱,与受辐照时贮藏在R中的空穴复合,使R中的空穴减少,而价带产生的空穴则被L俘获L俘获一个空穴后就成为被激活的释光中心。因为R减少的空穴等于L俘获的空穴,所以看起来就好象是热激活把空穴从R赶到了L俘获的空穴越多,将来固定试验剂量所产生的电子复合成的光子数目也越多,我们观察到的由试验剂量产生的110°C TL峰的灵敏度也越高很明显,这个灵敏度在某一个激活温度下,与L释光中心数目有关,间接地与R陷阱贮藏的空穴数目有关,而且这个空穴数目正好反映了晶体接受辐照剂量的大小于是我们就可以利用这个灵敏度的增加来测定晶体接受的辐照剂量测量时先将样品加热到激活温度,然后给一个很小的试验剂量,马上测量热释光,这时 T_1 中因试验剂量而俘获的电子还来不及在常温下逃逸就被热振动出来,这些电子与因激活而增加了的释光中心L的部分空穴复合成光子,于是发射光子的数目就大幅度地上升,这就是110°C TL峰的敏化。

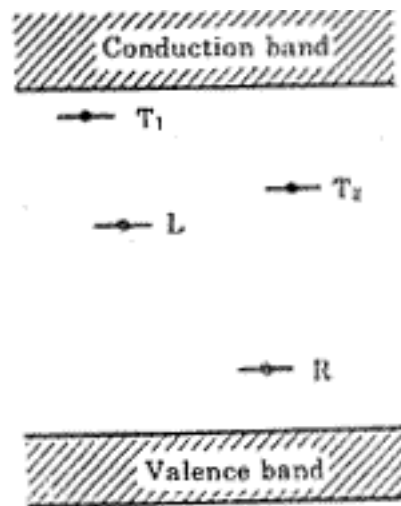


图1 · · · f003石英110°C峰的前剂量效应能级模型

Fig.1 · f003 Energy-level model for the pre-dose effect of 110°C peak in quartz

1.2 S与D的关系

110°C TL峰的S与D的关系一直是采用线性回归的方法,事实上它们并不遵循这一规则,因为许多陶瓷样品在小于几个Gy时就出现了次线性。早在1979年,Chen^[3]就提出了S随D变化的饱和指数形式。后来Bailliff^[4,5]在评述前剂量时也介绍了这一情况,并介绍了一些作者用补偿法对饱和指数作出的修正。Leung^[6]第一次用饱和指数回归法进行了实际测定,实验表明,只有采用指数回归才能使测到的结果比较准确,而用线性回归,不论是多次激活还是加剂量法,得到的结果误差都很大,分别为100%和50%。事实上,我们不难解释S随D的饱和指数规律。因为空穴的俘获是随机事件,所以R陷阱的变化规律为

$$dR/dD = -(1/B)R \cdot (1)$$

式中, $1/B$ 为俘获几率。求解式(1)可得 $R = R_0 e^{-D/B}$, 其中 R 是晶体接受剂量 D 后剩下未俘获空穴的陷阱数; R_0 是空穴陷阱总数; B 是一个常数, 也可称其为平均剂量, 是使 R 下降到只有 R_0 的 36.7% 时的剂量。显然, $R_0 - R = R_0(1 - e^{-D/B})$ 就是被俘获的空穴数, 它们被转移到 L 陷阱后就成了释光中心, 也就是由 D 所增加的 S , 所以

$$S = R_0(1 - e^{-D/B}) \cdot (2)$$

式中, R_0 是陷阱总数, 也是最大可俘获的空穴数, 当然也是最大可增加的灵敏度 S_∞ , 它表示 D 增加到无穷大时的灵敏度, 我们称其为饱和灵敏度, 于是式(2)改写成

$$S = S_\infty(1 - e^{-D/B}) \cdot (3)$$

式(3)表明, S 是 D 的指数函数, 所以从 S 求 D 应按指数规律, 如按线性规律, 得到结果偏大。因为线性法是用实验室辐照下的灵敏度变化率 $\Delta S / \Delta D$ 去求实验室辐照前所加的剂量即古剂量, 而 $\Delta S / \Delta D$ 是 S 对 D 的微商 S' , $S' = S_\infty(e^{-D/B})/B$, 是一个单调下降函数, 所以剂量增加以后的灵敏度变化率小于增加以前的灵敏度变化率, 用小灵敏度求大灵敏度的古剂量, 得到的结果肯定偏大, 而且实验室辐照剂量越大, 古剂量偏得也越大

1.3 求剂量

我们采用一个样品每次施加一个实验室 β 剂量后热激活测量的循环方式。 β 剂量在整个测量过程中固定不变, 激活温度根据每个样品的热激活特性(TAC)曲线确定。这样, 每个循环都可以得到一个 S 。只要 S 是 D 的指数函数, 后面一个 S_{i+1} 与前面一个 S_i 之差 ΔS_i 和 S_i 必然是线性关系, 反之也然。这个规律很容易得到。按式(3)有

$$S_{i+1} = S_\infty(1 - e^{-D_{i+1}/B}), \quad S_i = S_\infty(1 - e^{-D_i/B}) \cdot$$

移项后

$$S_\infty - S_{i+1} = S_\infty e^{-D_{i+1}/B}, \quad S_\infty - S_i = S_\infty e^{-D_i/B}$$

两式相除, 得

$$(S_\infty - S_{i+1}) / (S_\infty - S_i) = e^{-(D_{i+1} - D_i)/B}$$

即

$$\cdot 1-(S_{\infty}-S_{i+1})/(S_{\infty}-S_i)=1-e^{-(D_{i+1}-D_i)/B}$$

这里的 $(D_{i+1}-D_i)$ 正是我们在测量后一次 S_{i+1} 比前一次 S_i 增大 ΔS_i 时所加的一个固定 β 剂量,若用 β 代之,则

$$\cdot [S_{\infty}-S_i-(S_{\infty}-S_{i+1})]/(S_{\infty}-S_i)=1-e^{-\beta/B}$$

即

$$\begin{aligned} \cdot (S_{i+1}-S_i)/(S_{\infty}-S_i) &= 1-e^{-\beta/B} \\ S_{i+1}-S_i = \Delta S_i &= (1-e^{-\beta/B})(S_{\infty}-S_i) \end{aligned}$$

运算后,得

$$\cdot \Delta S_i = S_{\infty}(1-e^{-\beta/B}) - (1-e^{-\beta/B})S_i$$

令

$$\cdot \cdot a = S_{\infty}(1-e^{-\beta/B}), b = -(1-e^{-\beta/B})$$

则

$$\cdot \cdot \Delta S_i = a + bS_i \quad (4)$$

我们从式(4)的直线截距 a 与斜率 b 之比得到 S_{∞} ,从 b 得到常数 $B = -\beta/\ln(1+b)$ 。有了 S_{∞} 和 B ,就能从式(3)计算 D 令 S 为样品的原始灵敏度, S_N 为样品自然辐照剂量灵敏度, D_N 为自然累积剂量即古剂量。根据上述推导,可以得到

$$\cdot \cdot S_N - S_0 = (S_{\infty} - S)(1 - e^{-DN/B})$$

于是

$$\cdot \cdot D_N = -B \ln[1 - (S_N - S_0)/(S_{\infty} - S_0)] \quad (5)$$

2 测定方法

2.1 · TAC曲线测定

取一个瓷片样品或一个细粒圆片样品作TAC曲线,确定被测样品的热激活温度在测量TAC曲线时,加热速率应根据被测样品的导热率及样品的厚度进行选定。

2.2 · 灵敏度测定

另取一个瓷片或细粒样品,按标准方法测得样品的 S_0 和 S_N 。然后在样品上加一个实验室 β 标定剂量,再热激活,测其灵敏度 $S_{N+\beta}$,重复上述步骤,测其 $S_{N+2\beta}$;得到 $\Delta S_1 = S_{N+\beta} - S_N$ 和 $\Delta S = S_{N+2\beta} - S_{N+\beta}$ 。将 S_N 、 ΔS_1 和 $S_{N+\beta}$ 、 ΔS_2 这两对数据作线性回归,从直线截距 a 和斜率 b 得到 S 随 D 变化的饱和指数曲线的两个参数 B 和 S_∞ ,再根据式(5)计算 D_N 。

· · 如果测量TL时110°C峰的强度太小,可以增大试验剂量,一般常用的试验剂量为10mGy,但这是对从考古样品中选出的灵敏度较高的石英颗粒而言,对灵敏度很低的瓷器等样品,10mGy或十几mGy试验剂量的TL达不到可供精确测量的程度,因此必须加大试验剂量,以获得足够的灵敏度,因试验剂量较大,所以在计算时, β 标定剂量应加上这个试验剂量,同时在最后得到的 D_N 中将其减去。但增加和减去都只要一次试验剂量值就可以了。

· · 按上述测量步骤,一般取两片平行样品就可以做 D_N 测定。如果样品量非常少,尤其在鉴定薄胎古代瓷器艺术品真伪时,只用一片样品也可以,因为不需要做TAC根据我们的测定,当加热速率为2—5°C/s时,厚度为0.2mm的瓷器样品,最高激活温度大多数在600—700°C。另外,采用前剂量饱和指数法,即使样品没有被激活到最高灵敏度,其 S 和 D 仍然服从上述规律。但为了可靠起见,最好用平行样品重复测定1—2次,以取得 D_N 的平均值。

2.3 · 辐照熄灭修正

辐照引起灵敏度降低已在许多陶瓷样品中被发现·熄灭原因至今仍然认为是L释光中心减少所致,也就是辐照消耗了一部分L中心的数目,使灵敏度降低·我们在上述测量步骤中可以看到,由于熄灭影响, $S_{N+\beta}$ 和 $S_{N+2\beta}$ 中的 S_0 的 S_N 分别经过一次和两次实验室 β 辐照,其灵敏度已比辐照前测得的 S_0 和 S_N 有所下降,因此必须按辐照引起的灵敏度下降量对 S_N 和 S_0 作一修正。我们称这个下降量为·辐照熄灭率·,它与被辐照的剂量大小和样品有关Aitken^[7]给出辐照熄灭率为每Gy标定剂量使灵敏度下降10%·我们在陶瓷样品研究中发现每Gy的 β 标定剂量使灵敏度下降3%。这个熄灭率是对未熄灭 S 的百分比,并对每Gy而言,不是指总熄灭量。我们用这个辐照熄灭率对瓷器样品测定中的 S_N 和 S_0 进行修正后,测到的年代准确度有明显的提高。

3 讨论

(1) 最早认为灵敏度与剂量的次线性关系仅在累积剂量几个Gy以后才出现。实验表明,这个关系早在几个Gy之前就已经出现,这可能与R陷阱的非线性填满或L中心的非线性有关,同时与辐照熄灭效应有关,另外,即使R陷阱与L陷阱都是线性也会出现 S 与 D 的饱和指数现象,因为任何一个随机事件都具有一个上升指数规律,只不过在前剂量效应中, S 随 D 上升很快,开始阶段的近似直线部分相当小,只有当 D 小于 B 值的百分之一时才可以近似地当作直线 B 值范围因测量条件不同而异,但在我们的陶瓷测定条件中发现很少

超过20Gy的,也就是说,近似线性范围只有0—200mGy,这相当于距今零到几十年的陶瓷年龄。所以线性法只适用于现代仿制的古代陶瓷艺术品的赝品鉴别,很难用于年代测定,否则测到的年龄会出现偏老或误差较大的趋势。

· (2) 我们采用两点直线回归得到 B 和 S_{∞} ,可能会出现这样一个问题:它们不能证明在两点之外的 ΔS 与 S 也是线性关系。事实上,按前剂量饱和指数法不需要确认这一关系,因为我们不要求在两点之外满足线性关系,只要求所得的指数函数在两点之间满足实验测量值,即用 S_N 、 $S_{N+\beta}$ 和 $S_{N+2\beta}$ 求出 D_N 和 β 。实验证明,用两点所作直线求得的 B 和 S_{∞} 可以求出实验室所加剂量 β ,也可以求出所加的已知剂量 D_N' ,所以也可以求得样品的天然剂量 D_N ;

· (3) 关于辐照熄灭率的修正。我们得到每Gy β 辐照熄灭率3%是一个平均值,也是一个经验值。它是根据前剂量饱和指数测定方法中得到的。我们发现这个熄灭率对大多数陶瓷样品都是合适的,特别对 S_N 修正较为合理,但对 S_0 的修正还可以进一步研究。因为 S_0 含义比较复杂,虽然它经过两次实验室 β 辐照,灵敏度会下降,但 S_0 机制与前剂量不同,是否一定会产生熄灭或熄灭率相同尚不清楚。另外,辐照熄灭率也可以根据每个样品进行实际测定,例如Leung等的研究就是用熄灭灵敏度 $S_{\downarrow}$ 与 ΔS 的线性关系进行回归。但 $S_{\downarrow}$ 在许多陶瓷样品中较难测准,所以我们不测 $S_{\downarrow}$,而采用平均熄灭率对 S_0 和 S_N 进行修正。

作者单位:王维达 周智新 夏君定 上海博物馆·上海·200231
梁宝鏐 香港城市大学·香港

参考文献

- 1 Zimmerman J. J Phys C: Solid State Phys, 1971, · f0134 · f003:3277-3291 ·
- 2 Chen R, Yan X H, McKeever S W S. J Phys D: Appl Phys, 1988, · f01321 · f003:1452-1457
- 3 Chen R. PACT J, 1979, · f0132 · f003:325-335
- 4 · Z1Bailiff I K. Pre-dose dating. In: Goksu H Y, · f015et al · f003. eds. Scientific dating method, Vol.1. Eurocourses, · · Z1Kluwer Academic Publishers, CEC. 1991
- 5 Bailiff I K. Radiat Meas, 1994, · f01323 · f003(2/3):471-479
- 6 Leung P L, Yan B, Stokes M J. Ancient TL, 1997, · f01315 · f003(1):1-5
- 7 Aitken M J. Thermoluminescence Dating. London: Academic Press, 1985