

# Элемент-содержащие жидкие органические сцинтилляторы для регистрации редких событий

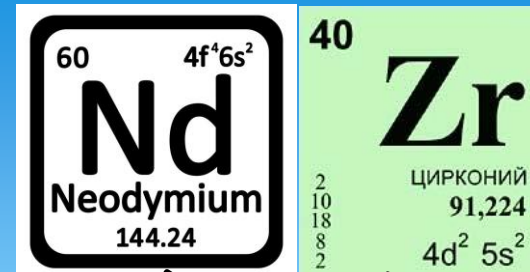
Проблема световых выходов при высокой  
загрузке элемента

Зацепинские чтения 2 июня 2023  
Новикова Г.Я., Москва, ИЯИ РАН

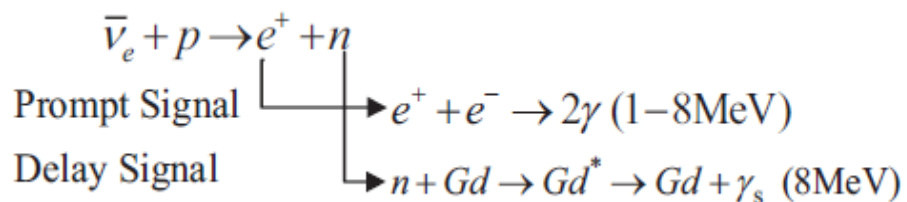


# Элемент-содержащие жидкие органические сцинтилляторы

Орг. растворитель + сцинтилляционные добавки  
+ соединение элемента



## Регистрация антинейтрино



### 1. Поиск нейтринных осцилляций

**RENO** – Reactor Experiment Neutrino Oscillation, Daya Bay, Double Chooz  
**NEOS** - NEutrino Oscillation at Short baseline  
**Stereo** – Reactor Neutrino Experiment (ILL Grenoble)  
 Нейтрино-4

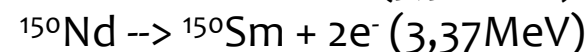
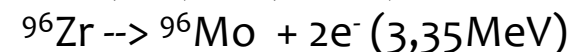
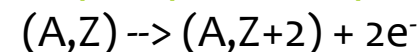
### 2. Мониторинг работы ядерных реакторов

**iDREAM** - industrial Detector REactor Antineutrino Monitoring

Gd увеличивает эффективность регистрации антинейтрино, благодаря высокому значению сечения реакции захвата нейтрона ядрами изотопов <sup>157</sup>Gd and <sup>155</sup>Gd. C<sub>Gd</sub>=1-2г/л

Поиск двойного безнейтринного бета-распада с использованием в качестве источника

<sup>150</sup>Nd (5,6%) или <sup>96</sup>Zr (2,8%)



Регистрация нейтрино от солнца



# Требования к элемент-содержащим органическим сцинтилляторам

1. Высокий световыход
2. Хорошая прозрачность
3. Стабильность характеристик в течение длительного периода времени
4. Совместимость основного растворителя с конструкционными материалами
5. Высокая температура вспышки
6. Комплексы металлов, вводимые в сцинтиллятор, должны быть стабильными, иметь хорошую растворимость в основном растворителе и не портить характеристики сцинтиллятора
7. Низкая радиоактивность всех компонентов сцинтиллятора в случае его использования для регистрации редких событий (поиск двойного безнейтринного бета-распада и др.)



# Комплексы гадолиния и неодима

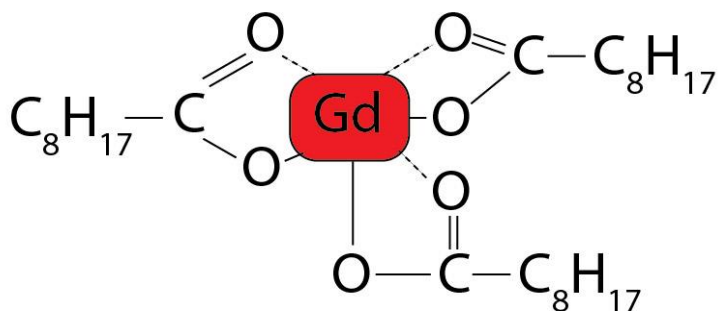


## \* Карбоксилаты

## Бета-дикетонаты

Соединения с карбоновыми кислотами

- \*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$  - 3,5,5-триметилгексановая кислота
- \* **Преимущества - высокий световыход, хорошо растворимы в органических растворителях**



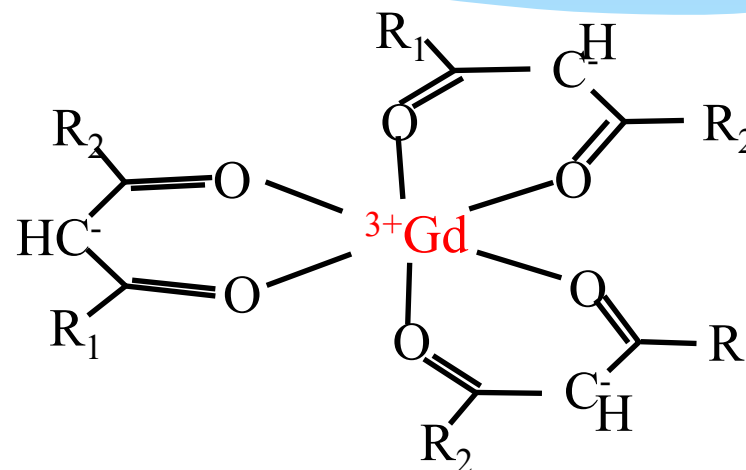
3,5,5-триметилгексаноат Gd ( $\text{Gd}(\text{TMHA})_3$ ) использовался в RENO, Day BAY, NEOS, (избыток карбоновой кислоты при синтезе), iDREAM, нейтрино-4 (использование промежуточного растворителя тетрагидрофурана).

Соединения с бета-дикетонами

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$  - дипивалоилметан  
2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион

Преимущества - летучие, очищаются возгонкой.

Недостатки - плохая растворимость, световыход хорош только при малых концентрациях (1-2г/л)



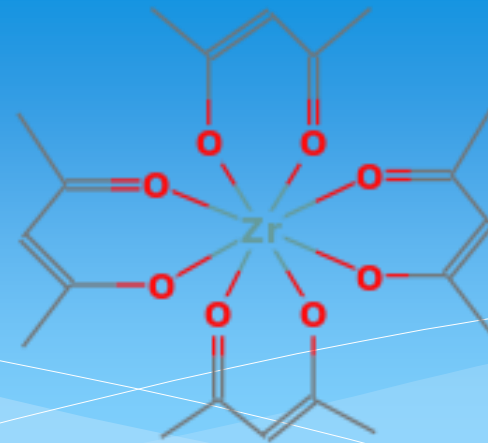
2,2,6,6-тетраметилгептандионат Gd ( $\text{Gd}(\text{THD})_3$ ) – (дипивалоилметанат), в Dooble Shooz и Stereo. Для увеличения растворимости использовали дополнительный растворитель тетрагидрофуран –  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Соединения f-элементов склонны к гидратации, полимеризации. Поэтому используют разветвленные основные лиганды и дополнительные соединения, закрывающие координационную сферу комплексообразователя.

40

**Zr**2  
10  
18  
8  
2ЦИРКОНИЙ  
91,224  
4d<sup>2</sup> 5s<sup>2</sup>

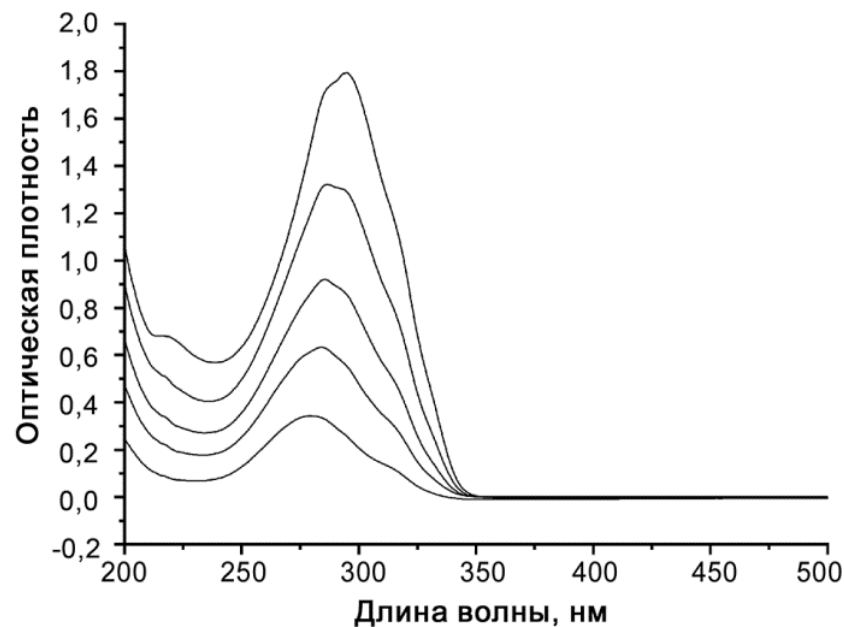
# Бета-дикетонаты циркония ацетилацетонат $Zr(AA)_4$ и дипивалилметанат $Zr(DPM)_4$



$^{96}Zr$  – 2.8% В настоящее время добились  
обогащения по  $^{96}Zr$  до 96%

**Таблица 1** Световыход сцинтиллятора с  
растворённым в псевдокумоле  $Zr(DPM)_4$  в  
зависимости от концентрации Zr и ВРО [1]

Концентрация Zr, г/л	Концентрация ВРО, г/л	Световыход, %
5	3	20
5	6	30
5	9	36
2.5	4.5	47
2.5	9	63
1.25	4.5	64
1.25	9	79



**Рис.1** Спектры поглощения  $Zr(DPM)_4$  в гексане.  
Концентрации Zr снизу в верх: (1.2; 2.2; 3.3; 4.9;  
6.5) · 10<sup>-5</sup> моль/л.

$Zr(i-Prac)_4$	Анизол	13.6г/л	ВРО	50 г/л	48.7% [2]
Изопропилацетоацетат Zr		По Zr			

2. *Fucuda Y., Anza D., Kamei Y. et al. // ZICOS – Neutrinoless Double Beta Decay experiment using Zr-96 with an organic liquid scintillator. The XXI International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics (Neutrino 2020) 22 June-2 July.*

1. Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович Е.А. и др. ЖНХ, 2021, №3.

# Зависимость световыхода NdLS от концентрации неодима в составе бета-дикетонатов и карбоксилатов

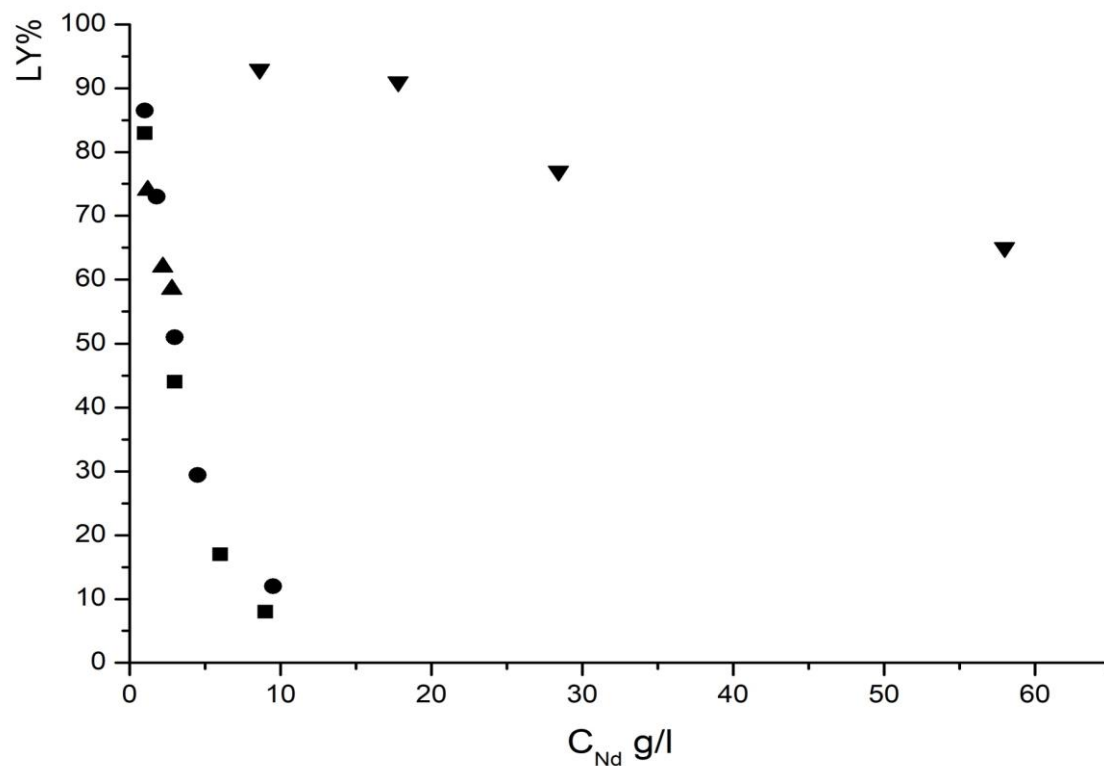


Рис.2 Зависимость световыхода Nd-LS от концентрации неодима при использовании бета-дикетонатных комплексов  $[Nd(HFA)_3 \cdot DME, Nd(HFA)_3 \cdot diglmi, Nd(DFA)_3 \cdot DME]$  и  $Nd(TMHA)_3$  (верхняя кривая). Растворитель – псевдокумол, ВРО -2г/л.

Безруков Л.Б., Новикова Г.Я., Янович Е.А.)<sup>1</sup>,  
(Костылев А.И., Корсакова Н.А., Легин А.К.), Мирославов А.Е.)<sup>2</sup>,  
(Локшин Б.В., Моргалюк В.П.)<sup>3</sup> ЖНХ, 2018, т.63, №12, с.1550-1560.  
1 - ИЯИ РАН, 2 - Институт Радия (Петербург), 3 – ИНЭОС РАН (Москва).

# УФ-спектры поглощения PPO, $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ , $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ $\epsilon = A/C_M \cdot d$

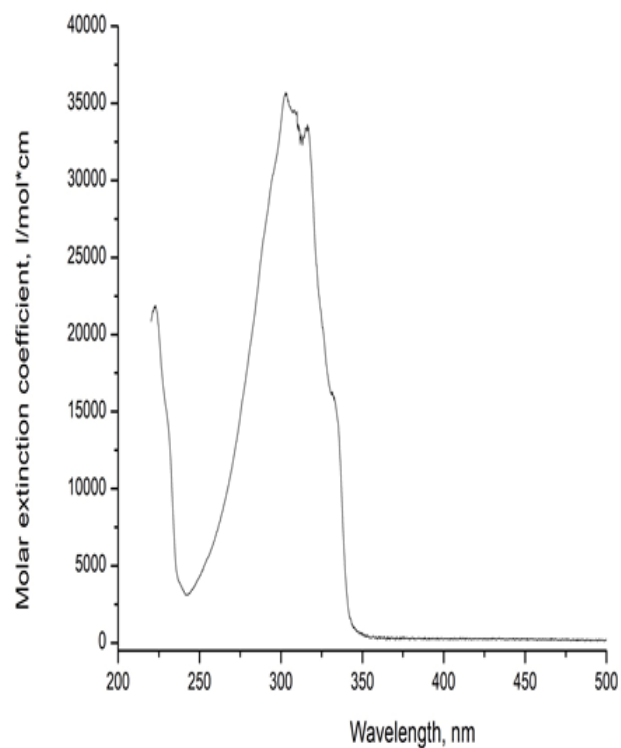


Рис.3 UV/VIS-спектр поглощения PPO  
Мах 303 нм,  $\epsilon = 37500$  л/моль·см

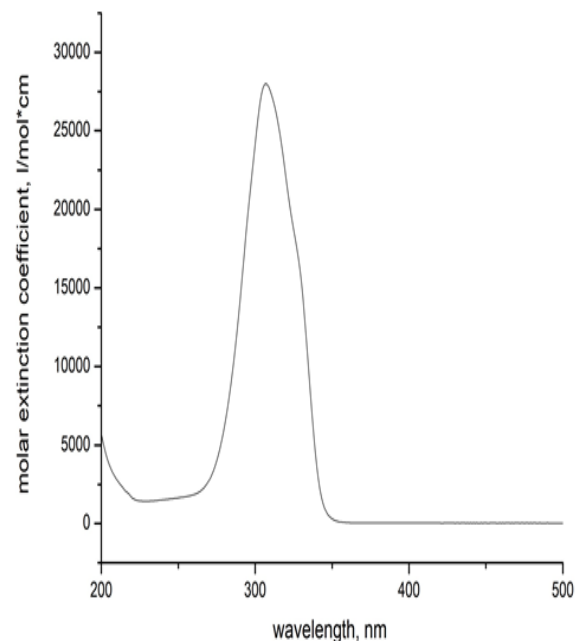


Рис. 4 UV/VIS-спектр поглощения  
 $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$  в гексане.  
Мах при 307 нм.  $\epsilon = 28000$  л/моль·см

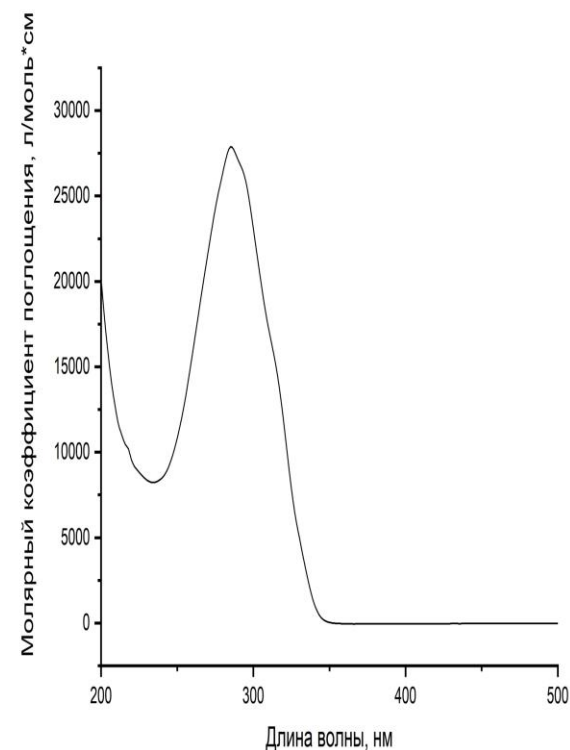


Рис.5 UV/VIS-спектр поглощения  
 $\text{Zr}(\text{DPM})_4$  в гексане.  
мах 285 нм,  $\epsilon = 28000$  л/(моль·см).



# УФ/VIS -спектры $Gd(TMHA)_3$ и $Nd(TMHA)_3$ в ЛАБе

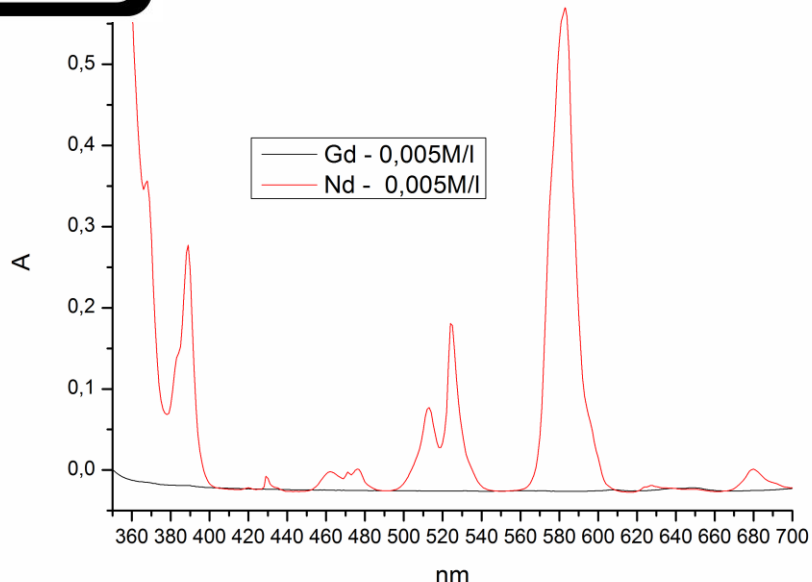


Рис.6 Спектры 0,005 М растворов  $Gd(TMHA)_3$  и  $Nd(TMHA)_3$  в ЛАБ

$Nd(TMHA)_3$  получали по той же методике, что и  $Gd(TMHA)_3$  Гадолиний, в отличие от неодима, не имеет собственных полос поглощения в видимой области спектра.

Для Nd-содержащего сцинтиллятора нужен очень низкий радиоактивный фон



Табл. 1 Очистка раствора  $NdCl_3$  от U и Th методом экстракции 0,1 М раствором ТОРО в псевдокумоле

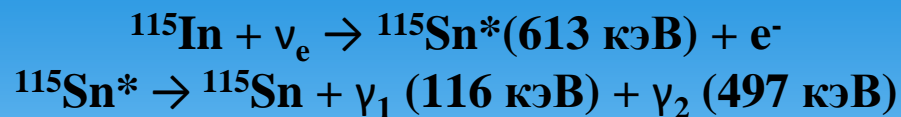
	Before Extraction C g/g <sub>Nd</sub>	After Extraction C g/g <sub>Nd</sub>
Th	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
U	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$< 9 \cdot 10^{-12}$



49 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>

**In**  
Indium  
114.818

# Прототип In-содержащего сцинтиллятора



	In(AA) <sub>3</sub>	BPO	100 г/л	51%
Анизол	47г/л	PPO	100	19 %
		PPO+	100 +	35 %
		bis-MSB	0.5	C.Buck
				2004, th.

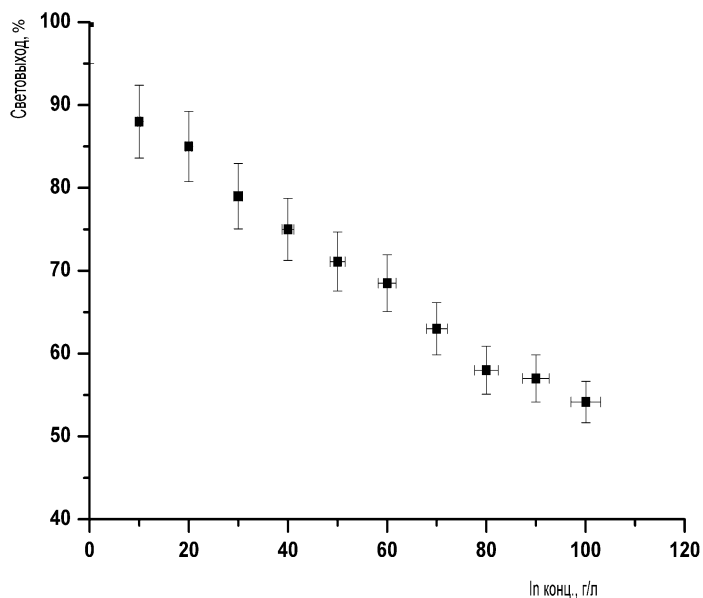
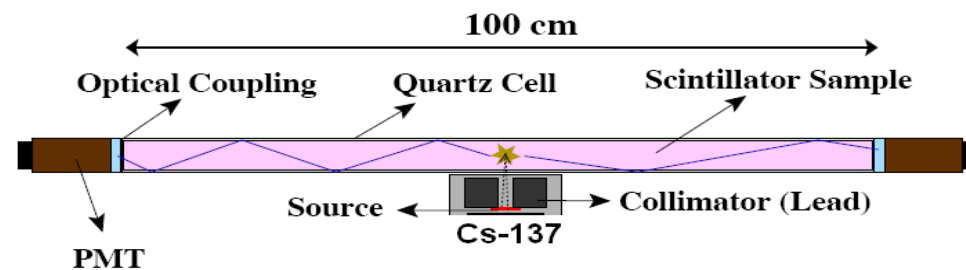
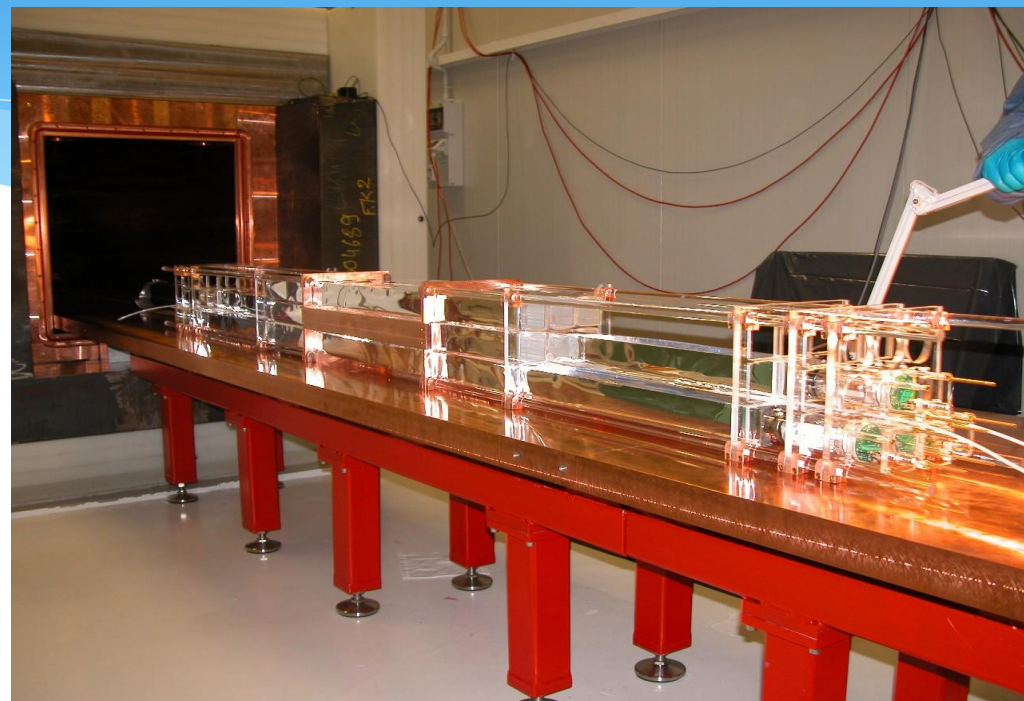


Рис.7. Влияние концентрации In на световыход

$\text{In}[(2\text{MVA})_x (\text{OH})_{3-x}]_n$ , где  $n$  – степень полимеризации,  $x \sim 0.8$ ,  $n \sim 10$ , 2MVA – анион 2-метилвалериановой кислоты



I. R. Barabanov, L. V. Bezrukov, V. I. Gurentsov, N. A. Danilov, A. di Vacri, C. Cattadori, Yu. S. Krylov, G. Ya. Novikova, N. Ferrari, and E. A. Yanovich, *Instrum. Exp. Tech.* 53, 513 (2010)

2. И.Р. Барабанов, Л.В. Безруков, В.И. Гуренцов, Г.Я. Новикова, В.В. Синев, Е.А. Янович, *ЯФ* 85, № 4, 305 (2022)

# Световыход сцинтиллятора в зависимости от растворителя

Растворитель	РРО г/л	Bis-MSB г/л	LY %
ЛАБ	5	0.04	100
РС	5	0.04	133
Din	5	0.04	138
ЛАБ + Din (10%)	5	0.04	108
ЛАБ+нафталин (10%)	5	0.04	95
Синтин	5	0.04	46
Синтин+нафталин (10%)	5	0.04	76

# Зависимость световыхода от объемной доли синтина в ЛАБе и от концентрации Nd в ЛАБе

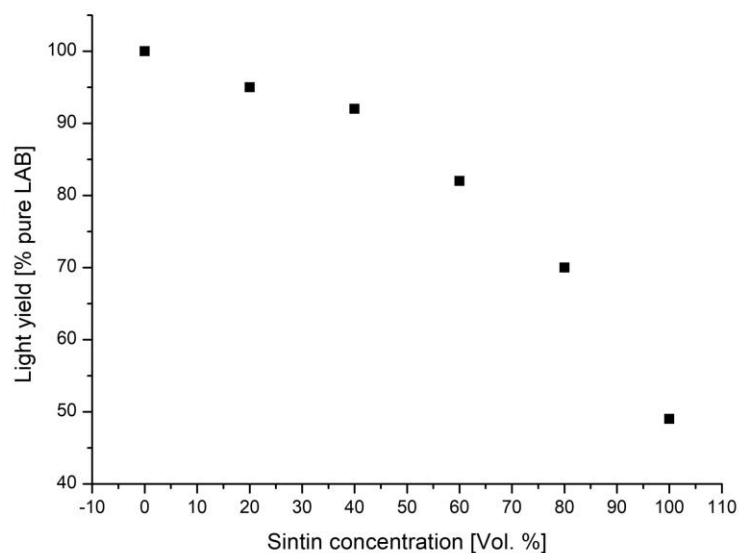


Рис.8 Световыход сцинтиллятора в зависимости от объемной доли (%) синтина в ЛАБе (PPO -3 г/л, bis-MSB – 0.02 г/л)

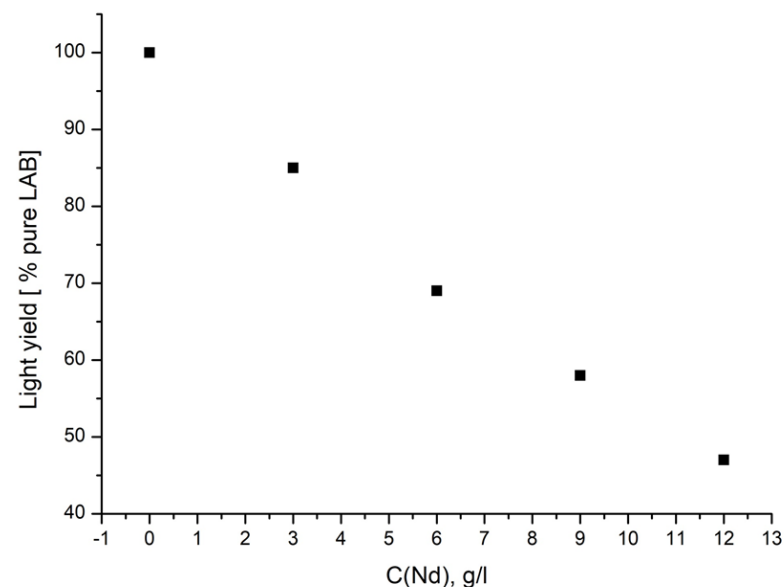


Рис.9 Световыход сцинтиллятора в зависимости от концентрации неодима (г/л) в ЛАБе,  $Nd(TMHA)_3$  (PPO -3 г/л, bis-MSB – 0.02 г/л)

# Световыход сцинтиллятора в зависимости от концентрации неодима в РС

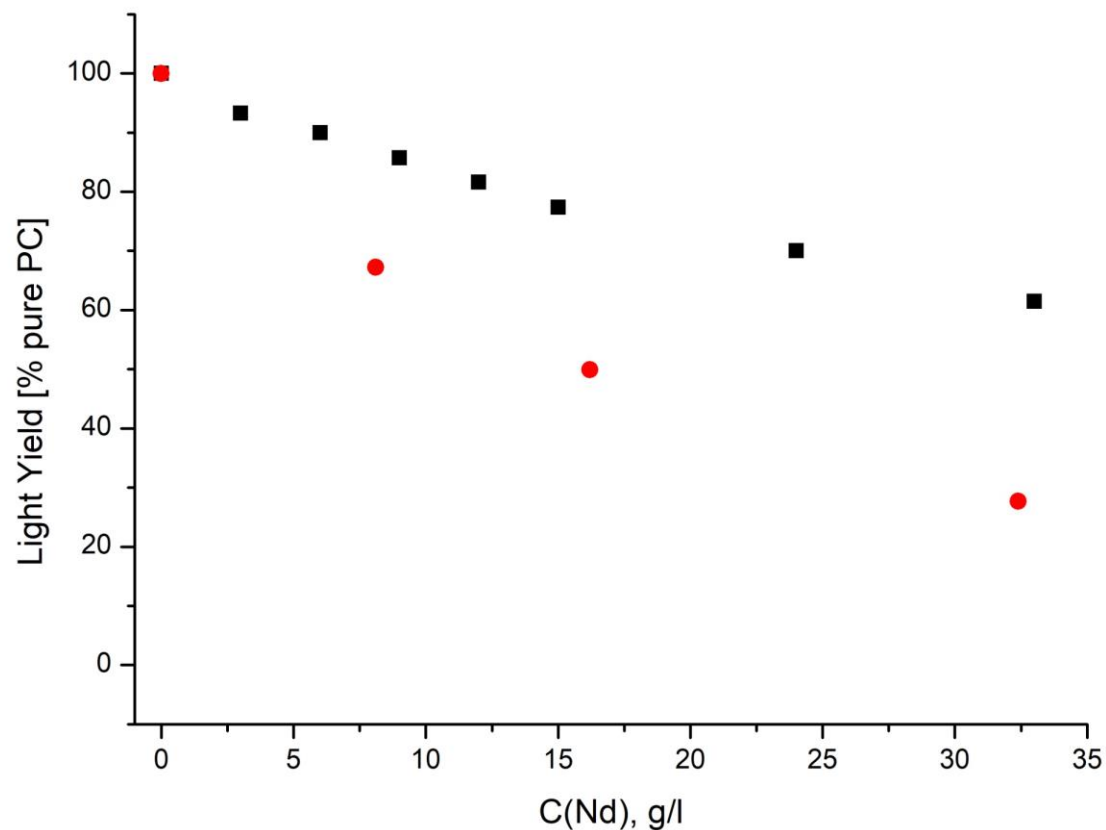


Рис. Световыход сцинтиллятора в зависимости от концентрации Nd (г/л) в ЛАБе: черные - сушеная соль  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ , красные – непросушенная соль. (PPO -3 г/л, bis-MSB – 0.02 г/л)

# Синтез Nd(TMHA)<sub>3</sub> в лабораторных условиях



1- нейтрализация  
H-TMHA  
раствором NH<sub>3</sub>  
Мольное  
соотношение  
H-TMHA : NH<sub>3</sub> =  
4 : 3  
pH=7



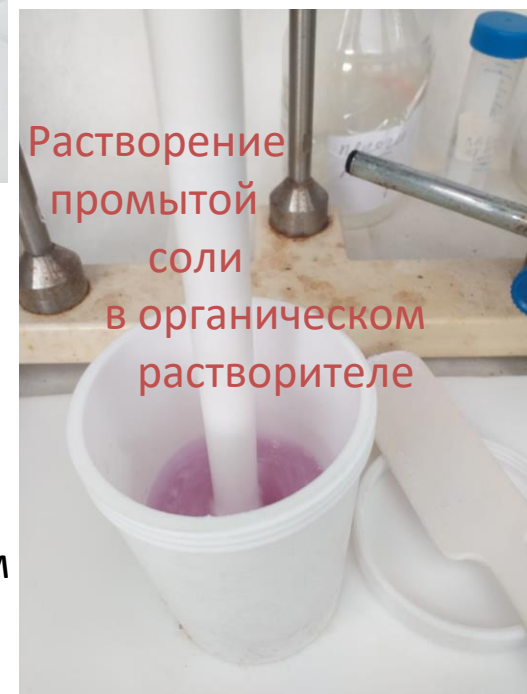
2 - синтез Nd(TMHA)<sub>3</sub>  
Раствор NdCl<sub>3</sub> (pH=5)  
прикапываем к раствору  
(H-TMHA + NH<sub>3</sub>) (pH=7)  
Мольное соотношение  
H-TMHA : Nd =  
4 : 1



3 – фильтрация осадка  
Осуществляется 5 раз  
1) После реакции  
2) После промывки водой  
3) После второй  
промывки водой  
4) После промывки спиртом  
5) После промывки  
ацетоном




Мембранный вакуумный  
насос для фильтрации



Растворение  
промытой  
соли  
в органическом  
растворителе

# Выводы

1. При высокой загрузке по металлу световыход сцинтиллятора при использовании карбоксилатов металлов значительно выше, чем при использовании бета-дикетонатов. Световыход с бета-дикетонатами имеет высокие значения только при концентрации 1-2г/л по металлу.
2. Световыход сцинтилляторов с введенными бета-дикетонатами не зависит от концевых групп бета-дикетонатов и дополнительных лигандов, а также и от природы металла, а определяется исключительно структурой самого бета-дикетоната.
3. Но природа металла может влиять на длину ослабления света сцинтиллятора. Так, ионы Nd имеют много полос поглощения в видимой и ультрафиолетовой области, которые будут влиять на поглощение света при использовании любых его соединений и любых растворителей.
4. Световыход зависит от растворителя, чем выше доля ароматических углеводородов, тем выше световыход. Использование смесей предельных углеводородов с ароматическими может увеличивать стабильность и длину ослабления света сцинтиллятора.
6. Карбоксилаты металлов перед растворением должны быть хорошо просушены под вакуумом над КОН. Бета-дикетонаты очищены сублимацией.
7. Готовый сцинтиллятор должен быть пропущен через Pall-фильтр (0.05-1 мкр), продут очищенным инертным газом и храниться под ним же.



Строить корабль –  
значит будить и будить  
страсть к морю.

Антуан де Сент Экзюпери  
("Цитадель", глава CLI)

WWW.ARTISTEASU

Спасибо за внимание