

β-ДИКЕТОНАТЫ И КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ (Gd, In, Nd, Zr) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

© 2021 г. Г. Я. Новикова^а, *, В. П. Моргалюк^б, Е. А. Янович^а

^аИнститут ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^бИнститут элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: g-novikova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Исследованы β-дикетонаты и карбоксилаты металлов с целью их использования для создания элементсодержащих жидких органических сцинтилляторов. Изучено их влияние на световыход и прозрачность сцинтилляторов. Приведены спектры поглощения β-дикетонатов неодима и циркония, а также 3,5,5-триметилгексаноатов неодима и гадолиния. Исходя из световыходов сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами и карбоксилатами сделан вывод, что при больших концентрациях β-дикетонатов высокие значения световыхода (50%) могут быть получены только при введении значительных количеств сцинтилляционных добавок (вплоть до 100 г/л). Изучен вопрос стабильности металлсодержащих сцинтилляторов, связанный со структурой введенных соединений, глубиной очистки всех компонентов сцинтиллятора и влиянием карбоксилатов и β-дикетонатов металлов на окислительные процессы алкилбензолов.

Ключевые слова: гадолиний, индий, неодим, цирконий, дипивалоилметанат, 3,5,5-триметилгексаноат, фторированные β-дикетонаты, световыход сцинтилляторов

DOI: 10.31857/S0044457X21080183

ВВЕДЕНИЕ

β-Дикетонаты и карбоксилаты металлов в комплексе с другими органическими лигандами в настоящее время широко применяются для создания эффективных люминесцентных материалов [1–4], в которых органические компоненты усиливают люминесценцию за счет так называемого “антенного эффекта” [5].

Особенно большой интерес вызывают комплексы β-дикетонатов металлов, которые в силу своей летучести и высокой стабильности используются в качестве прекурсоров для получения пленок и покрытий методом MOCVD [6, 7].

В последнее время β-дикетонаты и карбоксилаты металлов нашли новое применение в области нейтринной физики для введения металлов в жидкие органические сцинтилляторы, предназначенные для исследования свойств нейтрино [8]. Так, для увеличения эффективности регистрации реакторных антинейтрино в сцинтиллятор вводится гадолиний, изотопы которого (^{157,155}Gd) имеют очень высокое сечение захвата нейтрона [9]. Для регистрации солнечных нейтрино хорошо подходит изотоп индия (¹¹⁵In [10]).

Изотопы неодима (¹⁵⁰Nd [11]) и циркония (⁹⁶Zr [12]) являются кандидатами для поиска двойного безнейтринного β-распада, регистрация которого очень важна для изучения новых свойств нейтрино и определения его массы.

В решении каждой из этих задач есть общая проблема, стоящая перед химиками, – необходимость подбора металлсодержащих комплексов, достаточно липофильных для хорошей растворимости в жидком органическом сцинтилляторе и не ухудшающих его основные характеристики: световыход и прозрачность.

Как показала многолетняя практика, одними из лучших соединений, подходящих для этой цели, являются карбоксилаты и β-дикетонаты металлов. Например, в проекте LENS (Low Energy Neutrino Spectroscopy), целью которого было создание In-содержащего жидкого органического сцинтилляционного детектора, двумя группами химиков параллельно были разработаны сцинтилляторы на основе ацетилацетоната (In(AA)₃) [13] и 2-метилвалериата индия (In(2MVA)₃) [14]. Характеристики двух составов сцинтилляторов были измерены на специально созданном прототипе сцинтилляционного детектора [15].

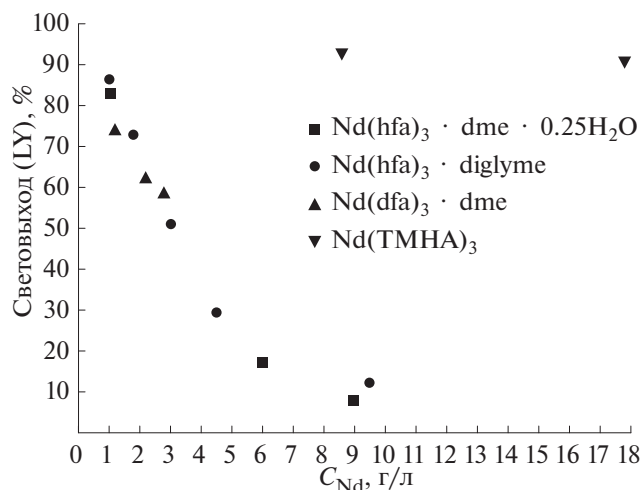


Рис. 1. Зависимость световыхода сцинтиллятора (LY, %) от концентрации неодима.

При разработке Gd-содержащих сцинтилляторов для проекта Double Chooz (для регистрации реакторных антинейтрино) были проведены исследования, связанные с синтезом и очисткой дипивалоилметаната гадолия [16], и одновременно в другой лаборатории для этих целей была изучена серия карбоксилатов Gd [17].

В настоящее время в мире выполняется несколько полномасштабных экспериментов, в которых используется как дипивалоилметанат гадолия (Double Chooz [18, 19], Nucifer [20], Stereo [21]), так и 3,5,5-триметилгексаноат гадолия в растворителе ЛАБ (RENO [22], Daya Bay [23], NEOS [24], Neutrino-4 [25]). Гадолийсодержащие сцинтилляторы могут применяться не только для фундаментальных исследований, но и для прикладных задач, в частности, для контроля работы ядерных реакторов [20, 26]. В большинстве случаев, за исключением поиска так называемых “стерильных” нейтрино [21, 24, 25], для успешной работы Gd-содержащих сцинтилляторов достаточно иметь небольшую концентрацию по металлу (~0.1%).

При создании неодим- и цирконийсодержащих сцинтилляторов задача усложняется тем, что они нацелены на поиск крайне редкого вида распада, поэтому концентрация металлов в сцинтилляторе должна быть как можно более высокой. Однако при высоких концентрациях введенные комплексы металлов в большей степени будут влиять на ключевые характеристики сцинтиллятора.

Цель настоящей работы — исследование влияния β-дикетонатов и карбоксилатов металлов Gd, Nd, In, Zr на световойход жидкого органического сцинтиллятора при высоких концентрациях по металлу, а также стабильности сцинтилляторов с

введенными β-дикетонатами и карбоксилатами металлов.

СВЕТОВОХОД СЦИНТИЛЛЯТОРОВ С ВВЕДЕННЫМИ β-ДИКЕТОНАТАМИ И КАРБОКСИЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ

Световойход является важной характеристикой, которая во многом определяет чувствительность (энергетическое разрешение) сцинтилляционного детектора. В связи с этим главная задача химиков при введении в сцинтиллятор новых соединений заключается в том, чтобы свести к минимуму их негативное влияние на световойход. Для этого прежде всего необходимо понять, что является причиной уменьшения световыхода при введении в сцинтиллятор β-дикетонатов и карбоксилатов металлов.

Известно [27], что летучесть β-дикетонатов металлов зависит от концевых групп используемых β-дикетонатов. Из них наиболее летучими являются те, в которые введены электроотрицательные атомы фтора. Представляет интерес исследовать влияние наличия атомов фтора в молекуле β-дикетонатов на световойход сцинтилляторов. Для этого был измерен световойход сцинтилляторов с введенными в него β-дикетонатами неодима с разным количеством атомов фтора и дополнительными лигандами с разным количеством мостиковых атомов кислорода. С этой целью были изучены следующие хелатные комплексы неодима(III): Nd(hfa)₃ · dme · 0.25H₂O, Nd(hfa)₃ · diglyme, Nd(dfa)₃ · dme, где hfa — 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандион (гексафторацетилацетон), dfa — 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафтор-3,5-гептандион, dme — 1,2-диметоксиглан (глим) и diglyme — 1-метокси-2-[2-(1-метоксиэтокси)]этан (диглим), синтез и свойства которых описаны в работе [28]. Световойход (LY) измеряли по методике, представленной в работе [29], и рассчитывали в процентах от эталонного незагруженного сцинтиллятора (растворитель — псевдокумол (РС), сцинтилляционная добавка — 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазол (ВРО), 2 г/л). Найденная зависимость световыхода от концентрации используемых фторированных β-дикетонатных комплексов неодима представлена на рис. 1. Для сравнения на том же рисунке приведены значения световыхода сцинтиллятора, полученные при использовании 3,5,5-триметилгексаноата неодима (Nd(ТМНА)₃) [29].

Из рис. 1 видно, что световойход фторированных β-дикетонатов неодима с разным содержанием фтора в β-дикетонатах (гексафторацетилацетон и декафторацетилацетон) и разным содержанием кислорода в дополнительных лигандах (глим и диглим) практически одинаковый (в пределах 5%-ной ошибки измерений) и

Таблица 1. Световойход сцинтиллятора с введенным $Zr(DPM)_4$ в зависимости от концентрации Zr и ВРО

Концентрация, г/л		Световойход, %
Zr	ВРО	
1.25	4.5	64
1.25	9.0	78
2.5	4.5	47
2.5	9.0	62
5.0	3.0	20
5.0	6.0	30
5.0	9.0	36

зависит только от концентрации неодима. Световойход сцинтиллятора с введенными β -дикетонатами неодима имеет высокие значения (>60%) только при концентрациях по металлу не более 2 г/л, в то время как при введении 3,5,5-триметилгексаноата неодима высокий световойход возможен вплоть до концентрации ~60 г/л.

По-видимому, природа самого металла не оказывает сильного влияния на световойход сцинтиллятора. Так, при исследовании β -дикетонатов циркония [30] было обнаружено, что световойход сцинтиллятора имеет достаточно высокие значения только при малых концентрациях циркония. Для примера в табл. 1 представлены значения световойхода при использовании дипивалоилметаната циркония $Zr(DPM)_4$ (растворитель РС, сцинтилляционная добавка ВРО, световойход приведен в процентах от незагруженного сцинтиллятора).

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что хороший световойход (>60%) получается только при концентрации Zr не более 2.5 г/л. Видно, что световойход сцинтиллятора увеличивается с ростом концентрации сцинтилляционной добавки, в данном случае ВРО.

При создании индийсодержащих сцинтилляторов с использованием ацетилацетоната было установлено, что хороший световойход достигается только в случае очень высокой концентрации сцинтилляционной добавки ВРО. В работе [31] показано, что при концентрации индия 4.7% в анизоле световойход 51% получается только в том случае, когда концентрация ВРО достигает 100 г/л. Причем при использовании другой сцинтилляционной добавки – РРО (2,5-дифенилоксазол) световойход составляет всего 19%. При добавлении к РРО вторичной сцинтилляционной добавки *bis*-MSB световойход немного увеличивается (световойход считали относительно стандартного сцинтиллятора ВС-505 (Saint-Gobain Crystals)).

В последней работе проекта ZICOS [32] приведено значение световойхода $48.7 \pm 7.1\%$ (по отношению к ВС-505) при следующем составе сцинтиллятора: растворитель – анизол, концентрация РРО 5%, концентрация вторичной добавки РОРОР 0.2%, загруженность соединения циркония 10%, при этом концентрация указана по соединению циркония, а не по металлу, в пересчете на цирконий она составляет 1.36%. В качестве соединения циркония использовали *тетраakis*(изопропилацетоацетат) циркония $Zr(i-Prac)_4$, структурно близкий β -дикетонатам, у которого одной из концевых групп является изопропоксигруппа $-OCH(CH_3)_2$.

Все найденные в литературе данные по световойходу сцинтилляторов с введенными β -дикетонатами и карбоксилатами при большой концентрации по металлу приведены в табл. 2 (для удобства все концентрации приведены в г/л). Световойход рассчитан в процентах к незагруженному сцинтиллятору.

Из табл. 2 видно, что при стандартной концентрации сцинтилляционных добавок (2–4 г/л) высокий световойход (65–70%) получается лишь при использовании карбоксилатов металлов. При вы-

Таблица 2. Световойход сцинтилляторов с введенными β -дикетонатами и карбоксилатами металлов

Образец		Растворитель	Концентрация по металлу, г/л	Сцинт. добавка	Концентрация сцинт. добавки, г/л	Световойход, %
β -дикетонаты	$In(AA)_3$	Анизол	47	ВРО	100	51 [31]
				РРО	100	19 [31]
				РРО + <i>bis</i> -MSB	100 + 0.5	35 [31]
	$Zr(i-Prac)_4$ $Zr(DPM)_4$	Анизол	13.6	РРО	50	48.7 [32]
				РС	9	36 [30]
				РС	2	17 [28]
Карбоксилаты	[$In(OH)_{2.2}(2MVA)_{0.8}]_n$ $Nd(TMHA)_3$	РС	54 58	ВРО	4	70 [15]
				ВРО	3	65 [29]
				РС	6	17 [28]

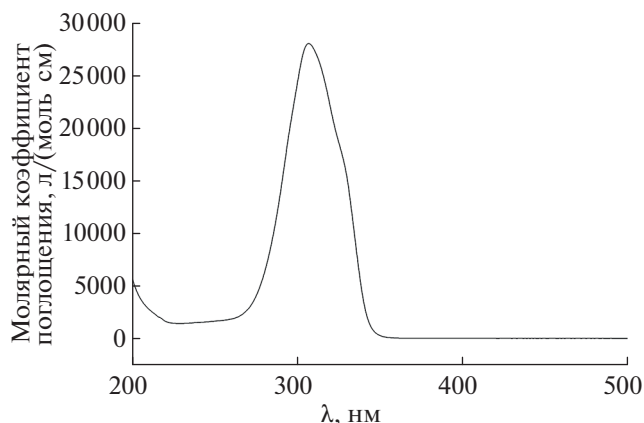


Рис. 2. UV/VIS-спектр поглощения $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ в гексане.

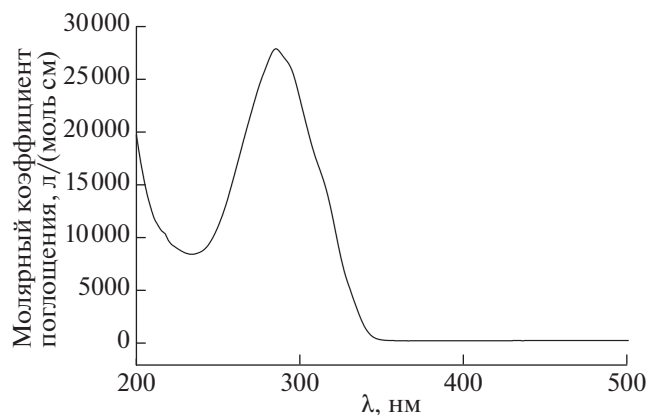


Рис. 3. UV/VIS-спектр поглощения $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ в гексане.

сокой концентрации β-дикетонатов металлов достаточно хороший световыход (~50%) может быть достигнут только при нетипично высокой концентрации сцинтилляционных добавок (50–100 г/л).

В табл. 2 не приведены карбоксилаты и β-дикетонаты гадолиния, так как для тех задач, где используется Gd-содержащий сцинтиллятор, как было сказано выше, достаточно иметь небольшую концентрацию по металлу (0.1%), а при таких концентрациях и карбоксилаты, и β-дикетонаты незначительно влияют на световыход. Хотя для поиска “стерильных” нейтрино высокая концентрация гадолиния желательна, поэтому в экспериментах, где применяется карбоксилат гадолиния, концентрация гадолиния составляет 0.5% [24], а где β-дикетонаты — достигает всего 0.2% [20, 21]).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ β-ДИКЕТОНАТОВ И КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Принято считать [33], что на первом этапе энергия регистрируемой в сцинтилляторе частицы поглощается молекулами органического растворителя, которые затем передают ее путем безызлучательного и радиационного механизма специально подобранным сцинтилляционным добавкам-люминофорам (PPO, ВРО и др.). Люминофоры (в ряде случаев с добавкой сместителя спектра (shifter) типа РОРОР или bis-MSB) испускают свет в области, наиболее чувствительной для используемых фотоприемников (фотоэлектронные умножители (ФЭУ)).

Введенные в сцинтиллятор β-дикетонаты металлов, как было показано в предыдущем разделе, в значительно большей степени уменьшают световыход сцинтиллятора по сравнению с карбок-

силатами, и важно понять, что является причиной этого различия.

Для этого следует оценить способность β-дикетонатов и карбоксилатов металлов к поглощению света.

Исследования спектров поглощения β-дикетонатных комплексов неодима ($\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$) и циркония ($\text{Zr}(\text{DPM})_4$) в гексане (рис. 2 и 3) показали, что они обладают очень высокой поглощающей способностью в области 250–350 нм. Молярный коэффициент экстинкции обоих комплексов в максимуме поглощения практически одинаковый и равен 28000 л/(моль см) (максимум поглощения $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ находится при 307 нм, а $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ — при 285 нм). Из литературных данных [31] известно, что максимум поглощения ацетилацетоната индия в циклогексане также находится при 285 нм, а молярный коэффициент экстинкции составляет 14000 л/(моль см). Вероятно, сдвиг максимума поглощения комплекса $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ в более длинноволновую область по сравнению с другими β-дикетонатами обусловлен влиянием добавки — диглима, который наряду с фторированным β-дикетоном входит в координационную сферу иона неодима. В спектре комплекса $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{dme}$ максимум поглощения находится при 303 нм, а молярный коэффициент экстинкции составляет примерно столько же — 28000 л/(моль см).

Наиболее часто используемая в экспериментах сцинтилляционная добавка PPO имеет максимум поглощения при той же длине волны 303 нм, а ее молярный коэффициент экстинкции в максимуме еще больше, чем у β-дикетонатов, и равен 37500 л/(моль см). У ВРО молярный коэффициент экстинкции в максимуме (320 нм) еще больше — 45000 л/(моль см) [31]. Поэтому при малых концентрациях β-дикетонатов сцинтилляционные добавки (при стандартных концентрациях 2–4 г/л)

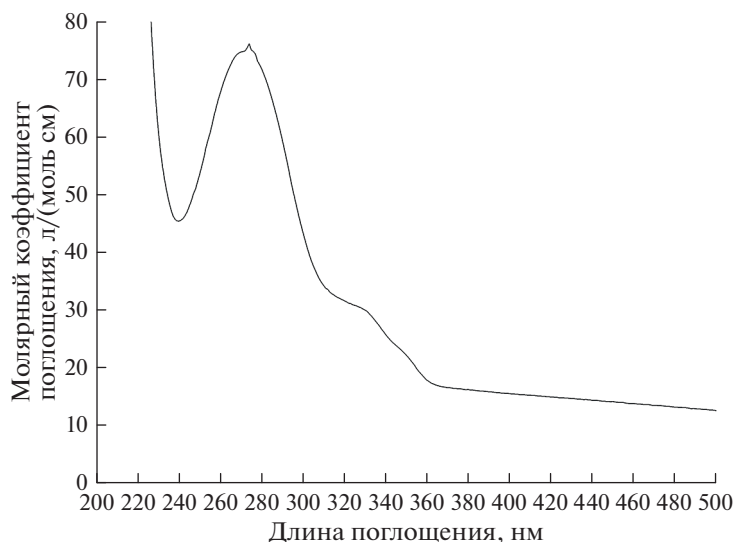


Рис. 4. UV/VIS-спектр поглощения $Gd(TMHA)_3$ в гексане.

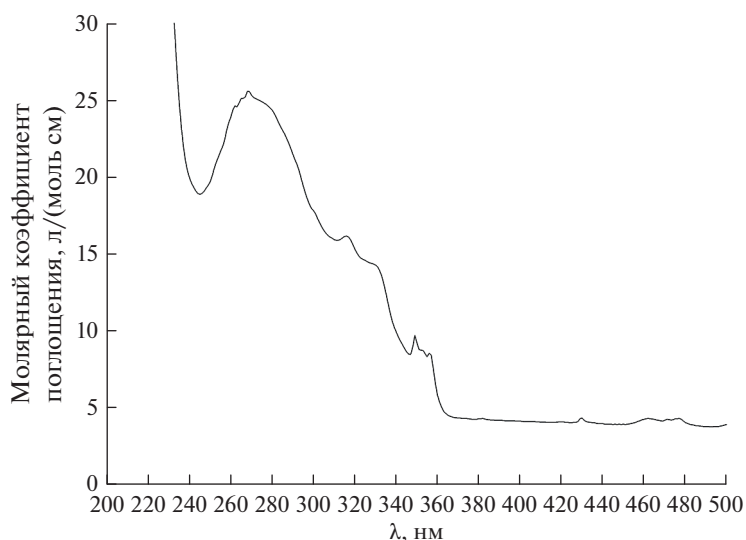


Рис. 5. UV/VIS-спектр поглощения $Nd(TMHA)_3$ в гексане.

справляются с перехватом энергии от молекул растворителя, но при увеличении концентрации β -дикетонаты начинают конкурировать со сцинтилляционными добавками и световыход сцинтиллятора резко снижается, как это показано на рис. 1.

Карбоксилаты металлов обладают гораздо меньшей способностью поглощать свет по сравнению с β -дикетонатами. На рис. 4 представлен спектр 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния ($Gd(TMHA)_3$), синтезированного в работе [34], а на рис. 5 — спектр аналогичного комплекса неодима ($Nd(TMHA)_3$), синтезированного в работе [35].

Из спектров поглощения 3,5,5-триметилгексаноатов гадолиния и неодима в гексане (рис. 4 и 5) видно, что молярные коэффициенты экстинкции исследуемых карбоксилатов металлов практически на 3 порядка меньше, чем у β -дикетонатных комплексов, а их максимумы сдвинуты в коротковолновую область. Молярный коэффициент экстинкции карбоксилата гадолиния в максимуме поглощения (максимум 274 нм, коэффициент экстинкции 76.2 л/(моль см)) немного больше, чем у соответствующего комплекса неодима (максимум 268 нм, коэффициент экстинкции 25.6 л/(моль см)). Очевидно, это связано с тем, что линия поглощения иона гадолиния (272.8 нм)

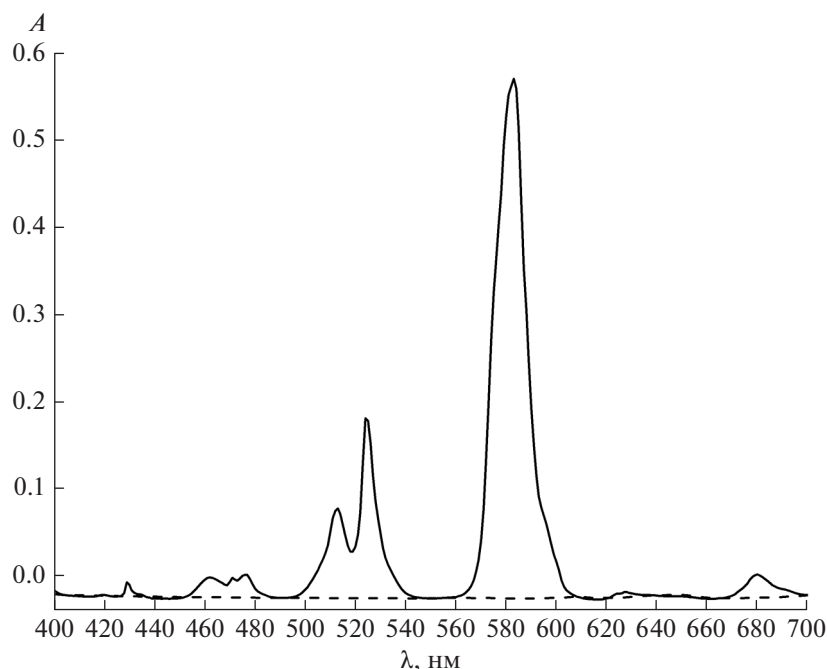


Рис. 6. UV/VIS-спектры поглощения 0.005 М растворов в ЛАБе: $Gd(TMHA)_3$ (пунктир) и $Nd(TMHA)_3$ (сплошная линия).

находится в области поглощения комплекса $Gd(TMHA)_3$.

Ион неодима, в отличие от иона гадолиния, имеет много полос поглощения в длинноволновой области спектра, что можно видеть из рис. 6, где представлены спектры поглощения 0.005 М растворов 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния и неодима в ЛАБе.

В спектре раствора $Nd(TMHA)_3$ в ЛАБе (рис. 6) имеется полоса поглощения с максимумом при 430 нм, попадающая в область высокой чувствительности ФЭУ, что следует учитывать при оценке прозрачности Nd-содержащих сцинтилляторов.

Таким образом, исходя из спектрофотометрических исследований растворов β-дикетонатов и карбоксилатов металлов можно сделать вывод, что одной из причин уменьшения световых выходов сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами является их успешная конкуренция со сцинтилляционными добавками за перехват света от молекул растворителя, так как β-дикетонаты имеют высокий молярный коэффициент экстинкции в той же области, что и сцинтилляционные добавки.

Однако следует принимать во внимание и безызлучательный механизм передачи энергии от молекул растворителя к молекулам введенных β-дикетонатов. Об этом говорит тот факт, что попытки выбрать соединения и растворители таким образом, чтобы спектр поглощения β-дикетоната металла не перекрывался со спектром испускания выбранного растворителя, не привели к по-

ложительным результатам. Так, в работе [36] $Zr(i-Prac)_4$ был выбран потому, что его спектр поглощения в гексане (максимум при 240 нм) сдвинут влево относительно спектра испускания растворителя анизол (максимум при 271 нм). Однако сами авторы в дальнейшем [37] показали, что в более полярном растворителе анизоле спектр $Zr(i-Prac)_4$ сдвигается в более длинноволновую область и его максимум находится при 278 нм. $Zr(i-Prac)_4$ имеет такие же тенденции к поглощению света, как и β-дикетонаты, и высокий световых выходов только при очень больших концентрациях сцинтилляционной добавки РРО (табл. 2).

Авторы [31] предположили, что световых выходов сцинтиллятора должен увеличиться, если спектр испускания растворителя не будет перекрываться со спектром поглощения ацетилацетоната индия, и использовали вместо анизол 1,4-диметоксибензол, у которого максимум испускания находится при 321 нм (в более длинноволновой области по сравнению с анизолом). Однако и в этом случае улучшения световых выходов не наблюдалось.

Вероятно, в случае с β-дикетонатами металлов большое значение имеет безызлучательный способ передачи энергии, при котором молекулы β-дикетонатов напрямую могут перехватывать энергию возбуждения молекул растворителя. Очевидно, это связано с тем, что по сравнению с анионами карбоновых кислот β-дикетонаты в большей степени экранируют центральный ион металла и вместе с ним образуют циклическую ше-

стиченную структуру с делокализованными электронами, подобную структуре ароматических углеводородов. Если ароматические углеводороды, поглотив энергию, затем испускают ее в виде фотонов (известно, что с повышением концентрации ароматических молекул в базовом растворителе сцинтиллятора возрастает его световыход), то β -дикетонаты при высокой поглощающей способности релаксируют в растворе без испускания света.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Стабильность, т.е. сохранение характеристик сцинтиллятора со временем, особенно важна для металлсодержащих сцинтилляторов, предназначенных для регистрации редких событий.

Деградация сцинтиллятора может происходить как за счет изменения структуры введенных комплексов металлов, так и за счет образования продуктов окисления алкилбензолов, спектр поглощения которых сдвинут в более длинноволновую область по сравнению с исходными алкилбензолами.

Известно, что алкилбензолы, входящие в состав базового растворителя, подвержены процессам окисления, а липофильные соли металлов, вводимые в сцинтиллятор, могут выступать в роли катализаторов процессов окисления. Так, при исследовании влияния 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния на процессы окисления изопропилбензола (ИПБ) было показано [38], что в присутствии этой соли возрастает скорость накопления продуктов окисления ИПБ (гидропероксида кумола, ацетофенона и диметилфенилкарбинола), что отрицательно сказывается на прозрачности раствора и, как следствие, ведет к снижению световыхода.

При исследовании β -дикетонатов циркония [30] было показано, что спустя некоторое время в спектрах их растворов в псевдокумоле появляются дополнительные пики в более длинноволновой области, которые, очевидно, можно связать с продуктами окисления растворителя, но это требует более подробных исследований.

С точки зрения стабильности очень важно учитывать природу самих металлов. При использовании соединений гадолиния и неодима следует помнить, что они относятся к f -элементам и вследствие этого имеют высокое координационное число. При образовании β -дикетонатов и карбоксилатов этих элементов задействованы только шесть координационных связей, и для придания большей стабильности и устойчивости в координационную сферу иона-комплексобразователя необходимо вводить дополнительные

лиганды. В случае синтеза карбоксилатов металлов в качестве дополнительных лигандов может быть использован избыток карбоновой кислоты [34, 35], а в случае синтеза β -дикетонатов хорошо подходят глимы и диглимы [28]. Дополнительный растворитель тетрагидрофуран, который используется в экспериментах Double Chooz [14, 15], Nucifer [16] и Stereo [17], на наш взгляд, также играет роль дополнительного лиганда по отношению к дипивалоилметанату гадолиния.

Следует также использовать разветвленные основные лиганды, например, дипивалоилметанаты оказываются более стабильными по сравнению с ацетилацетонатами [30].

Большое значение для стабильности металлсодержащих сцинтилляторов имеет глубокая очистка всех компонентов от примесей. Например, в экспериментах RENO [39] и Daya Bay [40] использовали один и тот же растворитель ЛАБ и одно и то же соединение гадолиния 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния, тем не менее наблюдалась разная скорость деградации Gd-содержащего сцинтиллятора. Одной из важных характеристик стабильности сцинтиллятора является длина ослабления света, которая характеризует прозрачность жидкого сцинтиллятора. Например, в эксперименте RENO [39] за ~4 года прозрачность упала в 2 раза. В другом аналогичном эксперименте Daya Bay [40] стабильность сцинтиллятора была значительно выше и уменьшение длины ослабления света составило 1.3% в год.

Возможным объяснением такого различия в уровне стабильности для Gd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора одинакового состава является более глубокая очистка всех химических реагентов, используемых при создании сцинтиллятора Daya-Bay [40]. Так, применение тонкопленочной вакуумной дистилляции 3,5,5-триметилгексановой кислоты позволило уменьшить в ~2 раза поглощение света в области спектральной чувствительности используемых фотоэлектронных умножителей.

Показано, что оптические свойства (световыход и прозрачность) сцинтиллятора значительно улучшаются после дополнительной очистки (дистилляция и рекристаллизация) добавки PPO, а также после очистки от возможных окрашенных примесей (в основном соединений железа) исходной соли хлорида гадолиния $GdCl_3 \cdot H_2O$ [40, 41].

Сублимация как эффективный метод получения чистых веществ, в отличие от карбоксилатов, может быть использована для очистки комплексов β -дикетонатов металлов. При этом процедура сублимации может быть встроена в технологическую цепочку растворения β -дикетоната в органическом растворителе на стадии приготовления сцинтиллятора. В реакторном эксперименте Double Chooz сублимационная очистка β -дике-

тоната гадолия позволила увеличить прозрачность растворов примерно в два раза [42].

При создании In-содержащих сцинтилляторов обнаружено, что поглощение света в сцинтилляторе при использовании свежезогазанного ацетилацетоната индия намного ниже, чем при использовании незогазанного, это может быть связано с удалением органических примесей и железа, которое, как было найдено, содержалось в исходном хлориде индия [13].

Для создания сцинтилляторов, нацеленных на поиск редких распадов, особенно важна очистка используемых соединений от радиоактивных элементов (U, Th, ⁴⁰K), которая в случае использования β-дикетонатов также может осуществляться методом сублимации непосредственно перед введением их в сцинтиллятор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При всех достоинствах β-дикетонатов металлов (стабильность, высокая летучесть) существенным их недостатком с точки зрения использования для создания металлосодержащих сцинтилляторов является снижение световыхода сцинтиллятора при повышении концентрации металла. Достаточно высокий световыход (~50%) может быть достигнут только при использовании нетипично высоких для сцинтилляторов концентраций сцинтилляционных добавок PPO, BPO (50–100 г/л).

При использовании карбоксилатов металлов в сцинтилляторах высокий световыход (65–70%) сохраняется вплоть до концентрации по металлу (50–60 г/л), причем при обычной загрузке сцинтилляционных добавок BPO (2–4 г/л).

Вероятно, разница в световыходах сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами и карбоксилатами обусловлена различием в структурах этих соединений: β-дикетонаты обладают структурой, подобной ароматическим углеводородам, но в отличие от последних, хорошо поглощая энергию возмущения, далее релаксируют в растворах сцинтилляторов без излучения света.

Для стабильной работы сцинтиллятора важна глубокая очистка от примесей всех компонентов сцинтиллятора: растворителя, сцинтилляционных добавок, выбранных комплексов металлов. Свойства β-дикетонатов, а именно высокая термическая устойчивость по сравнению с карбоксилатами, позволяют использовать метод сублимации для очистки от органических и неорганических примесей (железа и др.), а также радиоактивных элементов. Применение сублимационной очистки дает возможность оптимизировать технологический процесс приготовления металлосодержащего жидкого органического сцинтиллятора.

Следует также учитывать, что как карбоксилаты, так и β-дикетонаты металлов могут являться катализаторами процессов окисления алкилбензолов, поэтому при создании металлосодержащих сцинтилляторов особенно важна очистка растворителя не только от растворенного в нем кислоты, но и от кислородсодержащих примесей, образовавшихся в нем во время транспортировки и хранения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН” (ИНЭОС РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-12-01331-П.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chikineva T.Yu., Koshelev D.S., Medvedko A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020057>
2. *Kang J., Zaen R., Park K. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 9. P. 6129. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00838>
3. *Каплин В.С., Копылов А.С., Зархина Т.С. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2020. № 7. С. 869. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07.49555.30-20>
4. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1134/S0036023606010141>
5. *Weissman S.I.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>
6. *Sysoev S.V., Kuzin T.M., Zelenina L.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620050241>
7. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8379. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
8. *Agostiny M. et al.* (Borexino Collaboration) // Nature. 2020. V. 587. P. 577. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2934-0>
9. *Ajmi A., Tanaka T., Hagiwara K. et al.* // PoS ICHEP. 2018. V. 340. <https://doi.org/10.22323/1.340.0120>
10. *Raghavan R.S.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 259.

11. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Veresnikova A.V. et al.* // Phys. Part. Nucl. 2019. V. 82. № 2. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S1063778819020029>
12. *Fukuda Y., Kamei Y., Narengerile et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1342 P. 012093. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1342/1/012093>
13. *Buck C., Hartmann F.X., Schonert S., Schwan U.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. № 2. P. 255263. <https://doi.org/10.1023/A:1026273318339>
14. *Danilov N.A., Krylov Yu.S., Tsvadze A.Yu. et al.* // Radiochem. 2008. V. 50. № 3. P. 274.
15. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Gurentsov V.I. et al.* // Instrum. Exp. Techn. 2010. V. 53. P. 513. <https://doi.org/10.1134/S002044121004007X>
16. *Abe Y. et al.* (Double Chooz Collab.) // J. High Energy Phys. 2014. V. 2014. P. 86. [https://doi.org/10.1007/JHEP10\(2014\)086](https://doi.org/10.1007/JHEP10(2014)086)
17. *Danilov N.A., Tsvadze A.Yu., Krylov Yu.S. et al.* // Radiochem. 2007. V. 49. № 3. P. 281. <https://doi.org/10.1134/S1066362207030137>
18. *De Kerret H.* (Double Chooz Collaboration) // Nature Phys. 2020. V. 16. № 5. P. 558. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0831-y>
19. *Aberle C., Buck C., Gramlich B. et al.* // JINST. 2012. V. 7. Art. P06008. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/06/P06008>
20. *Boireau G. et al.* (Nucifer Collaboration) // Phys. Rev. D. 2016. V. 93. Art. 112006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.93.112006>
21. *Buck C., Gramlich B., Lindner M. et al.* // JINST. 2019. V. 14. Art. P01027. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/01/P01027>
22. *Kim S.-B.* // Part. Phys. Pros. 2015. V. 265–266. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysbps.2015.06.024>
23. *An F.P. et al.* (Daya Bay Collab.) // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. Art. 171803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.171803>
24. *Ko Y.J., Kim B.R., Kimet J.Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. № 12. Art. 121802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.121802>
25. *Serebrov A.P., Samoilov R.M.* // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 199. <https://doi.org/10.1134/S0021364020160122>
26. *Gromov M.B., Lukyanchenko G.A., Novikova G.Ya. et al.* // Physics of Particles and Nuclei. 2017. V. 48. № 6. P. 981. <https://doi.org/10.1134/S1063779617060193>
27. *Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В.* Тензисметрическое изучение летучих β-дикетонатов металлов. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 120 с.
28. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1564. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120045>
29. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 533. <https://doi.org/10.1134/S0020441217030162>
30. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 421. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030037>
31. *Buck C., Hartmann F.X., Lasserre T. et al.* // J. Lumin. 2004. V. 106. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00134-0)
32. *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. <https://indico.fnal.gov/event/19348/sessions/15287/>
33. *Birks J.B.* The Theory and Practise of Scintillation Counting. Pergamon Press. Oxford, 1964. 662 p. E-book: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
34. *Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020157>
35. *Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А.* // Препринт1427/2016 ИЯИ РАН.
36. *Fukuda Y., Moriyama S., Ogawa I.* // Nucl. Instr. and Methods A. 2013. V. 732. P. 397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.06/043>
37. *Fukuda Y., Narengerile, Obata A. et al.* // Ryohei journal or publication title Bulletin of Miyagi University of Education. 2015. V. 49. P. 109. <http://id.nii.ac.jp/1138/00000410/>
38. *Novikova G.Ya., Solovyova M.V., Yanovich E.A.* // Phys. Part. Nucl. 2020. V. 83. № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S106377882001010X>
39. *Kim H.S. et al.* (RENO Collab.) // arXiv: 1609.09483v1[physics.ins-det] 29 Sep. 2016.
40. *Beriguete W., Cao J., Ding Y. et al.* // Nucl. Instrum. Methods, A. 2014. V. 763. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.05.119>
41. *Yeh V., Cumming J.B., Hans S., Yahn R.L.* // Nucl. Instrum. Methods, A. 2010. V. 618. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.02.124>
42. *Buck C., Yeh M.* // arXiv: 1608.04897 V1 [physics.ins-det] 17 aug. 2016.