

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

Немченко Игорь Борисович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТМАССОВЫХ И ЖИДКИХ
СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
В ОБЛАСТИ НЕЙТРИННОЙ ФИЗИКИ**

Специальность: 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Дубна, 2018

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Модификация элементного состава – основной путь повышения эффективности регистрации излучений органическими сцинтилляторами	20
1.1. Основы сцинтилляционного метода регистрации ионизирующих излучений.....	20
1.2. Краткая характеристика органических сцинтилляторов.....	21
1.3. Области применения элементосодержащих органических сцинтилляторов и общие подходы к их разработке.....	29
1.4. Элементосодержащие органические сцинтилляторы для регистрации тепловых нейтронов.....	32
1.5. Органические сцинтилляторы, содержащие металлы III группы.....	49
1.6. Органические сцинтилляторы, содержащие «тяжелые» элементы.....	68
1.7. Выводы к главе.....	71
Глава 2. Жидкие сцинтилляторы для нейтринного эксперимента Daya Bay	72
2.1. Цели, результаты и общая характеристика эксперимента Daya Bay.....	72
2.2. Жидкий сцинтиллятор «стандартного состава» эксперимента Daya Bay.....	80
2.3. Методические исследования гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.....	92
2.4. Гадолинийсодержащий жидкий сцинтиллятор нейтринного эксперимента Daya Bay.....	100
2.5. Технологические схемы производства гадолинийсодержащей добавки и жидких сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay.....	103

2.6. Свойства жидких сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay.....	106
2.7. Выводы к главе.....	113
Глава 3. Борсодержащие органические сцинтилляторы.....	115
3.1. Пластмассовые борсодержащие сцинтилляторы.....	115
3.2. Жидкие борсодержащие сцинтилляторы.....	125
3.3. Выводы к главе.....	128
Глава 4. Органические сцинтилляторы, содержащие редкоземельные элементы.....	129
4.1. Гадолиний- и неодимсодержащие пластмассовые сцинтилляторы.....	130
4.2. Неодимсодержащие жидкие сцинтилляторы.....	143
4.3. Выводы к главе.....	148
Глава 5. Кадмийсодержащие органические сцинтилляторы.....	150
5.1. Кадмийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы.....	151
5.2. Кадмийсодержащие жидкие сцинтилляторы.....	155
5.3. Выводы к главе.....	159
Глава 6. Пластмассовые сцинтилляторы «стандартного состава» на основе полистирола.....	160
6.1. Технология получения пластмассовых сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.....	161
6.2. Эксперимент по исследованию двойного β -распада NEMO-3.....	166
6.3 Пластмассовые сцинтилляторы для NEMO-3.....	165
6.4. Выводы к главе.....	174
Глава 7. Экспериментальная часть.....	176
7.1. Подготовка реагентов и растворителей.....	176
7.2. Получение элементосодержащих добавок.....	177
7.3. Получение неодимсодержащих жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола методом жидкостной экстракции.....	178
7.4. Получение экспериментальных образцов пластмассовых сцинтилля-	

торов.....	179
7.5. Методики измерений.....	180
7.6. Методики анализа веществ и материалов.....	182
Заключение.....	184
Список использованной литературы.....	188
Приложение А. Заключение о практической значимости диссертации.....	213
Благодарности.....	219

Введение

В самом общем смысле задача регистрации ионизирующего излучения (ИИ) состоит в преобразовании его энергии в энергию иного вида. Среди всего разнообразия методов регистрации особое место занимает сцинтилляционный (радиолюминесцентный) метод, принцип которого состоит в конвертировании энергии ИИ в энергию фотонов ультрафиолетовой или видимой области спектра.

Одним из наиболее востребованных классов сцинтилляционных детекторов являются органические сцинтилляторы (ОС), широко используемые для решения как фундаментальных, так и прикладных задач. Это связано с их уникальными свойствами и преимуществами, по сравнению с неорганическими аналогами:

- быстродействием;
- относительной простотой создания на их основе детекторов больших размеров, любой формы и конфигурации;
- доступностью и низкой стоимостью сырья;
- низким собственным радиоактивным фоном и относительно простыми способами очистки от радиоактивных загрязнений и др.

Кроме этого, жидкие сцинтилляторы (ЖС) очень прозрачны к собственному излучению, их можно использовать для идентификации частиц по форме импульса, а пластмассовые (ПС) – безопасны в обращении, нетоксичны и стабильны в широком диапазоне температур (на основе поливинилтолуола от -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$, на основе полистирола от -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$).

Как и для детектора любой природы, основным параметром сцинтилляционного детектора является эффективность регистрации им ИИ, определяемая как отношение числа зарегистрированных сигналов к числу частиц, попавших в детектор [1, С. 102]. Специфической, но не менее важной, чем эффективность регистрации характеристикой сцинтилляционного детектора, является световыход (полное число фотонов, возникающих в сцинтилляторе при попадании в него заряженной частицы) [1, С.209]. Абстрагируясь от конструкции детектора и условий измерения,

можно утверждать, что оба эти параметра зависят от материала детектора.

Процесс преобразования энергии ионизирующего излучения в энергию фотонов в материале сцинтилляционного детектора чрезвычайно сложен и, в первом приближении, может быть описан последовательностью этапов [2]:

- передача энергии налетающей частицы на возбуждение атомов и молекул и на образование вторичных частиц, вызывающих, в свою очередь, ионизацию и возбуждение;
- перенос энергии от возбужденных или ионизированных частиц к непосредственно высвечивающим центрам (атомам, ионам, молекулам или более сложным комплексам);
- испускание света сцинтилляции высвечивающим центром.

Механизм первого этапа, включающий в себя первичное взаимодействие излучения с веществом сцинтиллятора и зависящий от его элементного (изотопного) состава и плотности, определяет эффективность регистрации детектором различных видов излучений. ОС «стандартного» состава (не содержащие кроме углерода и водорода каких-либо других специально введенных элементов) чувствительны к заряженным частицам (электронам, протонам, α -частицам, мюонам и др.), γ - и рентгеновским квантам при использовании достаточных объемов рабочего вещества, нейтронам средних и высоких энергий.

Основные задачи в области ОС «стандартного» состава нацелены на совершенствование их эксплуатационных характеристик: увеличение световыхода, улучшение спектрометрических свойств и получение безопасных в работе жидких сцинтилляторов.

С другой стороны, ОС «стандартного состава» можно рассматривать как основу для направленной модификации их элементного состава и расширения спектра детекторов, пригодных для решения разнообразных физических задач как фундаментального, так и прикладного характера. Введение в полимерную или жидкую сцинтилляционную композицию добавок на основе некоторых элементов откры-

вает путь к новому поколению органических сцинтилляторов (элементосодержащих) с повышенной эффективностью регистрации отдельных видов излучений.

Элементосодержащие органические сцинтилляторы (ЭОС) представляют интерес с точки зрения фундаментальных физических исследований, как основа разнообразных детекторов: нейтронных, калориметров полного поглощения, для поиска нейтринных осцилляций и двойного β -распада, для регистрации солнечных и астрофизических нейтрино.

Наряду с этим, ЭОС – основа для разработки приборной базы для решения таких прикладных задач как дозиметрия, радиоэкологический мониторинг воды, продуктов питания, строительных материалов, контроль несанкционированного перемещения радиоактивных и делящихся материалов, физическая защита различных объектов.

Актуальность настоящей работы определяется постоянно возрастающей потребностью в детекторах на основе органических сцинтилляторов с повышенной эффективностью регистрации отдельных видов излучений, пригодных для использования в крупномасштабных экспериментах в области нейтринной физики.

Степень разработанности темы исследования.

Автор в полной мере разработал сформулированную тему исследования. В работе описаны методы получения новых органических сцинтилляторов (как «стандартного состава», так и целого семейства элементосодержащих: гадолинийсодержащих, жидких и пластмассовых; борсодержащих, жидких и пластмассовых; неодимсодержащих, жидких и пластмассовых; кадмийсодержащих, жидких и пластмассовых), пригодных для использования в крупномасштабных экспериментах в области нейтринной физики. Проведено подробное исследование свойств новых детектирующих материалов. Одновременно с этим особое внимание уделено усовершенствованию оборудования для получения пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола, что привело к улучшению их качества и увеличению мощности их производства в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Целью настоящего диссертационного исследования является разработка совокупности методов получения, а также усовершенствование и экспериментальное исследование пластмассовых и жидких сцинтилляторов для крупномасштабных нейтринных детекторов.

Реализация этой цели включала в себя решение следующих **задач**:

1. Разработка и исследование свойств жидкого сцинтиллятора «стандартного состава», пригодного для использования в крупномасштабных детекторах.

2. Разработка и исследование свойств семейства элементосодержащих жидких сцинтилляторов, пригодных для использования в крупномасштабных детекторах.

3. Разработка и исследование свойств семейства элементосодержащих пластмассовых сцинтилляторов.

4. Усовершенствование технологии изготовления пластмассовых сцинтилляторов «стандартного состава» на основе полистирола для получения материала с улучшенными свойствами.

Объектами исследования стали:

- пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола и полиметилметакрилата;
- жидкие сцинтилляторы на основе линейного алкилбензола и его смесей с трибутилфосфатом, смесей 1-метилнафталина с трибутилфосфатом, смесей фенилциклогексана с дифенилоксидом.

Предмет исследования – методы получения пластмассовых и жидких сцинтилляторов, их характеристики.

Научная новизна работы определяется:

1. Разработкой и исследованием свойств жидкого сцинтиллятора «стандартного состава», предназначенного для использования в крупномасштабных экспериментах.

2. Разработкой и исследованием свойств жидкого гадолинийсодержащего

сцинтиллятора, предназначенного для использования в крупномасштабных экспериментах.

3. Использованием о-карборана в качестве элементосодержащей добавки для получения борсодержащих пластмассовых и жидких сцинтилляторов, пригодных для использования в крупномасштабных экспериментах, исследованием их свойств.

4. Использованием комплексных соединений солей гадолиния и неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты в качестве элементосодержащих добавок для получения гадолиний- и неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов.

5. Разработкой и исследованием свойств гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов с рекордной массовой долей (4%) металла.

6. Разработкой и исследованием неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов.

7. Разработкой и исследованием неодимсодержащих жидких сцинтилляторов, пригодных для использования в крупномасштабных экспериментах.

8. Разработкой и исследованием пластмассовых кадмийсодержащих сцинтилляторов.

9. Разработкой и исследованием свойств жидких кадмийсодержащих сцинтилляторов с высокой температурой вспышки.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработка проекта и создание технологического участка по производству высококачественных пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола. Использование разработанного нового оборудования обеспечило изготовление ПС для:

- эксперимента по исследованию двойного β -распада NEMO-3 (LSM, г. Модан, Франция);
- создания нескольких модификаций низкофонового детектора ViPO, предназначенного для измерения сверхнизких уровней естественной радиоактивности

пленочных материалов (LSM, Canfranc, Испания);

- создания вето-системы Демонстратора SuperNEMO для поиска безнейтринного двойного β -распада ^{82}Se (LSM, г. Модан, Франция);
- экспериментов по исследованию широких атмосферных ливней: НЕВОД-ШАЛ (НИУ «МИФИ»), в Чешском Техническом университете в Праге.

2. Разработанные совместно с коллегами по коллаборации Daya Bay жидкий сцинтиллятор «стандартного» состава и гадолинийсодержащий жидкий сцинтиллятор изготовлены в количестве 200 тонн и 185 тонн, соответственно, и успешно применяются в эксперименте.

3. Разработанные пластмассовые и жидкие бор-, гадолиний- и кадмийсодержащие сцинтилляторы могут быть успешно использованы для регистрации нейтронов как в научных целях, так и для решения прикладных задач.

4. Разработанные жидкие неодимсодержащие сцинтилляторы создают предпосылки для проектирования нового поколения крупномасштабных детекторов по исследованию двойного β -распада.

Практическая значимость диссертации подтверждается заключениями директора Института физики высоких энергий Китайской Академии Наук и директора Подземной лаборатории Модан (приложение А).

Методология и методы исследования.

В основу настоящей работы положены экспериментальные методы. Это – исследования по разработке, оптимизации состава и направленному получению новых сцинтилляционных материалов, изучение свойств разработанных сцинтилляторов ядерно-физическими и оптическими методами.

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

1. Разработан жидкий сцинтиллятор «стандартного состава», используемый в крупномасштабном нейтринном эксперименте Daya Bay.
2. Разработан жидкий гадолинийсодержащий сцинтиллятор, используемый в нейтринном эксперименте Daya Bay.

3. Разработаны технологические схемы производства гадолинийсодержащей добавки, ЖС «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора для нейтринного эксперимента Daya Bay.

4. Показана возможность использования о-карборана в качестве добавки для получения борсодержащих сцинтилляторов: пластмассовых и жидких, пригодных для использования в крупномасштабных детекторах.

5. Разработан метод получения гадолиний- и неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов. Получены гадолинийсодержащие сцинтилляторы с рекордной концентрацией металла.

6. Получены неодимсодержащие жидкие сцинтилляторы, пригодные для использования в крупномасштабных экспериментах.

7. Получены пластмассовые и жидкие кадмийсодержащие сцинтилляторы с высокой температурой вспышки.

8. Разработан проект и введен в эксплуатацию участок по производству высококачественных пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола.

9. Исследованы свойства разработанных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов определяется:

- воспроизводимостью разработанных экспериментальных методик;
- стандартными методами обработки экспериментальных данных;
- использованием сертифицированного оборудования или его комплектующих.

Результаты, представленные в диссертации, доложены на семинарах и рабочих совещаниях:

- в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия);
- в Лаборатории линейных ускорителей (LAL, Орсе, Франция);
- в Карловом университете (Прага, Чехия);
- в Генуэзском отделении Национального института ядерной физики (Генуя,

Италия);

– в Институте физики высоких энергий Китайской Академии Наук (Пекин, Китай);

– в Университете Гонконга (Гонконг, Китай);

– в Китайском университете Гонконга (Гонконг, Китай),

а также на ряде научных конференций:

– Международная конференция по ядерной физике «Кластеры в ядерной физике» (50 совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра), Санкт-Петербург, 2000 г.;

– 33 научная Ассамблея Комитета космических исследований, Варшава, Польша, 2000 г.;

– III Международное совещание по идентификации Темной материи, Йорк, Великобритания, 2000 г.;

– V Международное совещание «Проблемы прикладной спектрометрии и радиометрии. ППСР-2001», Дубна, Россия, 2001 г.;

– Международная конференция «Новая физика в неускорительных экспериментах. NANP'01», Дубна, Россия, 2001;

– Международная конференция Европейской федерации полимеров, EURO-ROC 2001, Эйндховен, Нидерланды;

– 52 Международное Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Ядро 2002, Москва, Россия, 2002 г.;

– Пятая Международная конференция «Современные проблемы ядерной физики», Самарканд, Узбекистан, 2003 г.;

– 58 Международное Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Ядро 2008, Москва, Россия, 2008 г.;

– Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии, ИСМАРТ-2008» Харьков, Украина, 2008 г.;

– 60 Международная конференция по ядерной физике, Ядро 2010, Санкт-Петербург, Россия, 2010 г.;

- Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Харьков, Украина, 2010 г.;
- 61 Международная конференция по проблемам ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра, Ядро 2011, Саров, Россия, 2011 г.;
- Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», Дубна, Россия, 2012 г.

Личный вклад. Автор был инициатором, руководителем и непосредственным участником всех работ, результаты которых вошли в диссертацию. Содержание диссертации, основные положения, выносимые на защиту, практическая значимость полученных результатов отражают персональный вклад автора.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и включает в себя 212 страниц, 98 рисунков и 44 таблицы. Список литературы включает 235 наименований.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор, в соответствии с основными задачами исследования проанализировано состояние следующих вопросов:

- основные особенности взаимосвязи элементного состава и свойств органических сцинтилляторов;
- современное состояние исследований в области разработки элементосодержащих органических сцинтилляторов.

Вторая глава подводит итоги многолетних исследований по разработке жидких сцинтилляторов для нейтринного эксперимента Daya Bay: жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора.

Daya Bay – современный нейтринный эксперимент, направленный на измерение с высокой точностью одного из параметров смешивания нейтрино – $\sin^2 2\theta_{13}$. Принципиальная возможность решения этой задачи состоит в использовании для регистрации нейтрино реакции обратного β -распада на протоне и основана на высоком сечении захвата тепловых нейтронов изотопами ^{155}Gd и ^{157}Gd .

Возможность достижения цели напрямую связана со свойствами жидких сцинтилляторов, используемых в эксперименте. Оба сцинтиллятора обладают высоким световыходом, высоко прозрачны, доступны и безопасны в работе.

В главе описаны исследования по оптимизации состава, технологии получения и приведены результаты изучения свойств сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay, а также результаты методических исследований автора по разработке других гадолинийсодержащих ЖС.

В третьей главе описаны новые, разработанные нами, борсодержащие органические сцинтилляторы – материалы для регистрации тепловых нейтронов: пластмассовые на основе полистирола и жидкие на основе линейного алкилбензола.

Четвертая глава посвящена разработке и исследованию новых ОС, содержащих гадолиний и неодим:

- пластмассовых гадолиний- (Gd-ПС) и неодимсодержащих (Nd-ПС);
- жидких неодимсодержащих (Nd-ЖС).

Интерес к этим материалам связан с экспериментами по измерению параметров нейтринных осцилляций, регистрации солнечных нейтрино и исследованию двойного β -распада.

В пятой главе описаны исследования по разработке кадмийсодержащих органических сцинтилляторов (Cd-ОС), являющихся альтернативой Gd-содержащим материалам.

Шестая глава посвящена усовершенствованию технологии получения пластмассовых сцинтилляторов «стандартного состава» на основе полистирола, их использованию для эксперимента NEMO-3 по исследованию двойного безнейтринного β -распада и других экспериментов.

В седьмой главе описаны экспериментальные методики, использованные при выполнении настоящей диссертационной работы.

В заключении суммированы основные результаты, полученные в диссертации.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 34 работы, в том числе 19 статей, (14 из них в журналах, рекомендованных ВАК, 5 – в других изданиях) и 15 тезисов докладов.

В составе коллаборации Daya Bay автор удостоен престижной премии в области науки «Breakthrough Prize in Fundamental Physics 2016» за исследование осцилляций нейтрино. Работы автора в составе авторских коллективов удостоены первой премии Объединенного института ядерных исследований за цикл работ по эксперименту Daya Bay (2012) и двух первых премий Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ: за цикл работ по эксперименту NEMO-3 (2013) и за цикл работ по эксперименту Daya Bay (2016).

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Бруданин, В.Б. Боросодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе полистирола / В.Б. Бруданин, О.И. Кочетов, **И.Б. Немченко** и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2001. – Т. 65. – №1. – С. 60-65.

2. Bregadze, V.I. Element-loaded organic scintillators for neutron and neutrino physics / V.I. Bregadze, V.B. Brudanin, D.V. Filosofov, ... **I.B. Nemtchenok** et al. // Particles and Nuclei, Letters. – 2001. – No 6[109]. – P. 69-77.

3. Arnold, R. Technical design and performance of the NEMO 3 detector / R. Arnold, C. Augier, A.M. Bakalyarov, ... **I. Nemchenok** et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. – V. 536. – P. 79-122.

4. Богомоллов А.В. Прототип спектрометра нейтронов и гамма-квантов для исследования солнечной активности на расстояниях от 0,5 астрономических ед. до 25 солнечных радиусов / А.В. Богомоллов, С.Н. Кузнецов, А.Э. Лишневский, **И.Б. Немченко** и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – №3. – С. 24-36.

5. Амельчаков М.Б. Кластер сцинтилляционных счетчиков для ливневой установки НЕВОД-ШАЛ / М.Б. Амельчаков, В.Б. Бруданин, К.С. Ерин, ... **И.Б. Немченко** и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – №4. – С. 580-

582.

6. Ампилогов Н.В. Сцинтилляционный детектор с оптоволоконным съемом информации / М.Б. Амельчаков, Г.И. Бритвич, В.Б. Бруданин, **И.Б. Немченко** и др., // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 5. – С. 675-679.

7. Argyriades J. Results of the BiPo-1 prototype for radiopurity measurements for the SuperNEMO double beta decay source foils / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier, ... **I.B. Nemchenok** et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2010. – V. 622. – P. 120-128.

8. Argyriades J. Spectral modeling of scintillator for the NEMO-3 and SuperNEMO detectors / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier, ... **I.B. Nemchenok** et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – V. 625. – P. 20-28.

9. **Немченко И.Б.**, Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола / **И.Б. Немченко**, В.И. Бабин, В.Б. Бруданин и др. // Письма в ЭЧАЯ. – 2011. – Т. 8. – №2. – С. 218-227.

10. **Немченко И. Б.**, Неодимсодержащий жидкий сцинтиллятор / И.Б. Немченко, В.Б. Бруданин, О.И. Кочетов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – № 7. – С. 1070-1073.

11. An F. P. Side-by-side comparison of Daya Bay Antineutrino Detectors / F.P. An, Q. An, Bai J. Z., ... **I. Nemchenok** et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2012. – V. 685. – P. 78 – 97.

12. An F.P. Observation of Electron-Antineutrino Disappearance at Daya Bay / F. P. An, J. Z. Bai, A. B. Balantekin, ... **Nemchenok I.** et al. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – P. 171803-1 – 171803-7.

13. **Немченко И.Б.** Cd-содержащие органические сцинтилляторы / **И.Б. Немченко**, А.А. Шуренкова, В.Б. Бруданин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 11. – С. 1326–1329.

14. Beriguete, W. Production of a gadolinium-loaded liquid scintillator for the Daya Bay reactor neutrino experiment / W. Beriguete, J. Cao, Ya. Ding ...**I. Nemchenok** et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – V. 763. – P.

82-88.

Другие статьи:

1. Ding Ya. A liquid scintillator for thermal neutron detection / Ya Ding, N.A. Gundorin, Zh. Zhang ... **I.B. Nemchenok** et al. // Functional materials. – 2009. – V. 16. – No. 1. – P. 73-75.

2. Бруданин В.Б. **Немченко И.Б.** Элементосодержащие органические сцинтилляторы // В сб.: Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройство, применение - Харьков: «ИСМА», 2009. - С. 254 - 286.

3. **Немченко И.Б.**, Ольшевский А.Г. Нейтринный эксперимент DAYA BAY // В сб.: Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройство, применение - Харьков: «ИСМА», 2011, С. 181–195.

4. **Nemchenok I.B.** Boron-loaded liquid scintillator / **I.B. Nemchenok**, N.A. Gundorin, I.I. Kamnev et al. // Functional Materials. – 2013. – V.20. – No 3. – P. 300 – 303.

5. **Nemchenok I.B.** Plastic scintillators for thermal neutrons detection / **I.B. Nemchenok**, Gundorin N.A., Shevchik E.A., Shurenkova A.A. // Functional Materials. – 2013. – V.20. – No 3. – P. 310 – 314.

Тезисы докладов:

1. **Немченко И.Б.**, Философов Д.В. Исследование возможности создания жидкого сцинтиллятора с высоким содержанием гадолиния // Международная конференция по ядерной физике «Кластеры в ядерной физике» (50 совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра). Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2000, С. 388.

2. Бруданин В. Б., Кочетов О. И., **Немченко И.Б.** и др. Боросодержащий пласт-массовый сцинтиллятор на основе полистирола // Международная конференция по ядерной физике «Кластеры в ядерной физике» (50 совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2000, С. 399.

3. Bogomolov V., Brudanin V. B., Kuznetsov S. N., **Nemchonok I.B.**, et al.

Neutron Spectrometer for Energies 0.05-5 MeV // 33rd COSPAR Scientific Assembly, Warsaw, Poland, 16-23 July 2000, Book of Abstracts, Scientific Commission F, F2.5-0014.

4. Бруданин В.Б., Гальперина Р.С., Кочетов О.И., **Немченко И.Б.** и др. Производство и разработка новых типов пластмассовых сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ // Проблемы прикладной спектрометрии и радиометрии. ППСР-2001. V Международное совещание. Тезисы докладов. Дубна, 2001, С. 31.

5. Бруданин В.Б., Гальперина Р.С., Кочетов О.И., **Немченко И.Б.** и др. Разработка и изготовление пластмассовых сцинтилляторов для неускорительной физики // 52 Международное Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра – Ядро 2002. Тезисы докладов, Москва, 2002, С. 315.

6. Brudanin V.B., Galperina R.S., Kochetov O.I., **Nemchenok I.B.** et al. Plastic scintillators design and production in JINR // The Fifth International Conference “Modern problems of Nuclear Physics”, Book of Abstracts, Samarkand, 2003, P. 312 – 313.

7. Бабин В.И., Бруданин В.Б., Васильев Р.В., **Немченко И.Б.** и др. Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола // 58 Международное Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра – Ядро 2008. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2008, С. 275.

8. Динг Я., Гундорин Н.А., Жанг Ж., **Немченко И.Б.** и др. Жидкий сцинтиллятор для регистрации тепловых нейтронов // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии, ИСМАРТ-2008». Тезисы докладов, Харьков, 2008, С. 71.

9. Бруданин В.Б., **Немченко И.Б.** Элементосодержащие органические сцинтилляторы в современных физических исследованиях // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии, ИСМАРТ-2008». Тез. докл., Харьков, 2008, С. 41.

10. Brudanin V.B., Kochetov O.I., **Nemchenok I.B.**, et al. Nd-Loaded liquid scintillator // LX International Conference on Nuclear Physics "Nucleus 2010. Methods

of Nuclear Physics for Femto- and Nanotechnologies"/ Book of abstracts, July 6-9, 2010, P.391.

11. Ольшевский А.Г., **Немченко И.Б.** Нейтринный эксперимент DAYA BAU // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», 14-19 ноября, 2010, Харьков, Украина, С. 43.

12. **Немченко И.Б.**, Шуренкова А.А., Бруданин В.Б. и др. Сd-содержащие органические сцинтилляторы // «Ядро 2011. 61 Международная конференция по проблемам ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра». Сборник тезисов, 10-14 октября, 2011, С. 259-260.

13. **Немченко И.Б.** Органические сцинтилляторы для физики высоких энергий: пути повышения эффективности регистрации // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: Тезисы докладов третьей международной конференции (Дубна, 19-23 ноября 2012 г.). – Дубна: ОИЯИ, 2012, С. 3.

14. **Немченко И.Б.**, Шуренкова А.А., Гундорин Н.А. и др. Боросодержащие жидкие сцинтилляторы. // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: Тезисы докладов третьей международной конференции (Дубна, 19-23 ноября 2012 г.). – Дубна: ОИЯИ, 2012, С. 33-34.

15. **Немченко И.Б.**, Шуренкова А.А., Гундорин Н.А. и др. Пластмассовые сцинтилляторы для регистрации тепловых нейтронов // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: Тезисы докладов третьей международной конференции (Дубна, 19-23 ноября 2012 г.). – Дубна: ОИЯИ, 2012, С. 49.

Глава 1. Модификация элементного состава – основной путь повышения эффективности регистрации ионизирующих излучений органическими сцинтилляторами

1.1. Основы сцинтилляционного метода регистрации ионизирующих излучений

Суть сцинтилляционного метода заключается в трансформации энергии ионизирующего излучения в энергию световых фотонов. Сцинтилляция (от лат. Scintillation – мерцание) – кратковременная световая вспышка, возникающая в сцинтилляторе под действием ионизирующего излучения [3]. Процесс регистрации излучения при помощи сцинтилляционного детектора (Рисунок 1.1) состоит из нескольких стадий [2]:

1. Преобразование сцинтиллятором энергии излучения в световую путем люминесценции.

2. Регистрация сцинтилляционных фотонов приемником оптического излучения (фотоэлектронным умножителем – ФЭУ, фотодиодом и др.).

3. Обработка импульсов тока, возникших на выходе приемника оптического излучения, электронными и программными средствами.

В результате можно получить информацию об энергии частиц, интенсивности их потока, а, в отдельных случаях, об их типе и направлении движения.

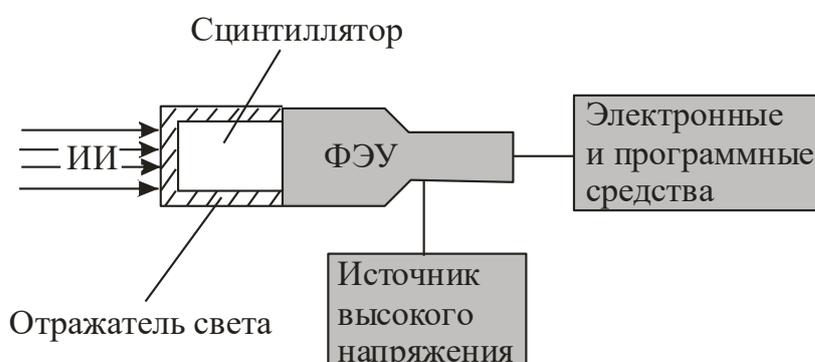


Рисунок 1.1 – Блок-схема сцинтилляционного детектора ИИ

В зависимости от химической природы сцинтилляторы классифицируют следующим образом:

- неорганические:
 - монокристаллические и поликристаллические материалы, например, йодид натрия, легированный таллием, иодид цезия, в том числе, легированный натрием или таллием, вольфраматы кальция, кадмия, свинца, фторид бария, германат висмута, орто-силикат гадолиния и другие;
 - сжиженные благородные газы: аргон, ксенон, криптон;
- органические.

Даже беглое сравнение этих групп материалов позволяет выявить существенное различие их свойств: неорганические сцинтилляторы имеют, как правило, высокий световыход, высокую эффективность регистрации рентгеновского и гамма-излучения, но являются медленными (с большим временем высвечивания), органические – наоборот, характеризуются небольшим световыходом, низкой эффективностью регистрации рентгеновских и гамма-квантов при хорошем быстродействии (короткое время высвечивания).

1.2. Краткая характеристика органических сцинтилляторов

Классификация органических сцинтилляторов. В традиционном представлении органические сцинтилляторы включают в себя три класса материалов:

- жидкие сцинтилляторы;
- пластмассовые сцинтилляторы;
- органические монокристаллы.

Жидкие и пластмассовые сцинтилляторы чаще всего являются каскадными композициями, состоящими из основного вещества сцинтиллятора (растворителя) и люминофоров: сцинтилляционной добавки и вторичной сцинтилляционной до-

бавки (смещителя спектра). Основным веществом сцинтиллятора называется вещество, прозрачное для фотонов сцинтилляции, весовое содержание которого в сцинтилляторе преобладает [4]. Сцинтилляционной добавкой называется примесь в основном веществе сцинтиллятора, способная испускать оптические фотоны под действием возбуждения, полученного от молекул основного вещества [4]. Вторичная сцинтилляционная добавка (смещитель спектра) – вещество, вводимое в органический сцинтиллятор и преобразующее световое излучение сцинтилляционной добавки в более длинноволновое [4]. Таким образом, энергия излучения, поглощенная растворителем, передается на сцинтилляционную добавку, а затем и на сместитель спектра, который излучает ее в области наибольшей чувствительности выбранного фотодетектора.

Жидкие сцинтилляторы представляют собой растворы сцинтилляционных и, в отдельных случаях, других специальных добавок в индивидуальных жидких органических растворителях или их смесях: толуоле, п-ксилоле, триметилбензолах (псевдокумоле и его изомерах), α -метилнафталине, керосине, уайт-спирите, минеральных маслах, линейном алкилбензоле и др. (Рисунок 1.2).

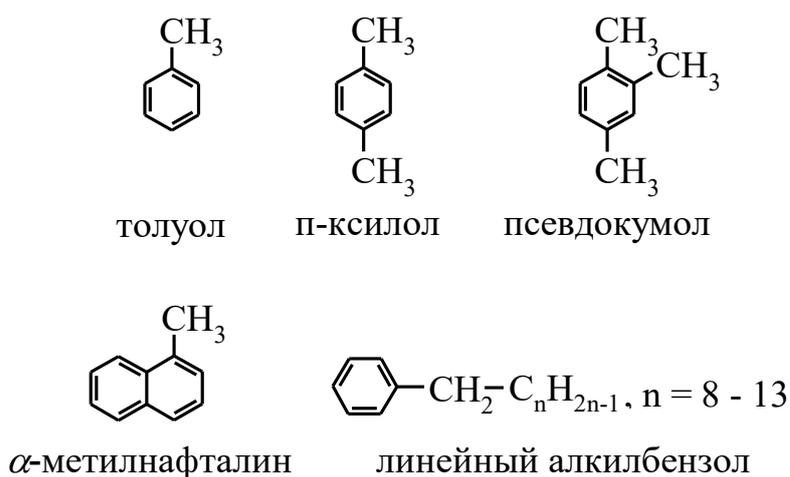


Рисунок 1.2 – Структурные формулы некоторых органических растворителей, применяемых для изготовления жидких сцинтилляторов

Пластмассовые сцинтилляторы – твердые растворы сцинтилляционных и, в отдельных случаях, других специальных добавок в полимерных растворителях.

Наибольшее распространение для изготовления пластмассовых сцинтилляторов получили полимеры винилароматического ряда и полиметилметакрилат (Рисунок 1.3).

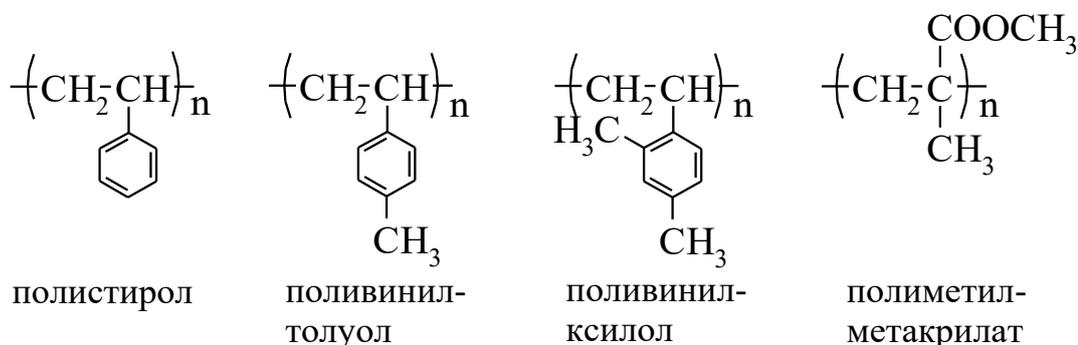


Рисунок 1.3 – Структурные формулы наиболее распространенных полимеров, применяемых для изготовления пластмассовых сцинтилляторов

Не любой раствор органического люминофора может быть сцинтиллятором. При использовании в качестве сцинтилляторов жидких или твердых растворов органических люминофоров обязательным условием является способность растворителя к поглощению и последующей эффективной передаче энергии возбуждения к центрам высвечивания. Именно поэтому в качестве основ для получения жидких или пластмассовых сцинтилляторов применяют вещества, молекулы которых содержат ароматические фрагменты с определенными значениями энергии высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей. В отдельных случаях, например, при изготовлении пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата или жидких сцинтилляторов на основе керосина, уайт-спирита, не являющихся соединениями ароматического ряда, в состав сцинтиллятора вводят вторичный растворитель, нафталин.

Исходя из этих же соображений для получения жидких и пластмассовых сцинтилляторов в качестве сцинтилляционных добавок и вторичных сцинтилляционных добавок используют вещества ароматического и гетероциклического рядов (Рисунок 1.4, Рисунок 1.5).

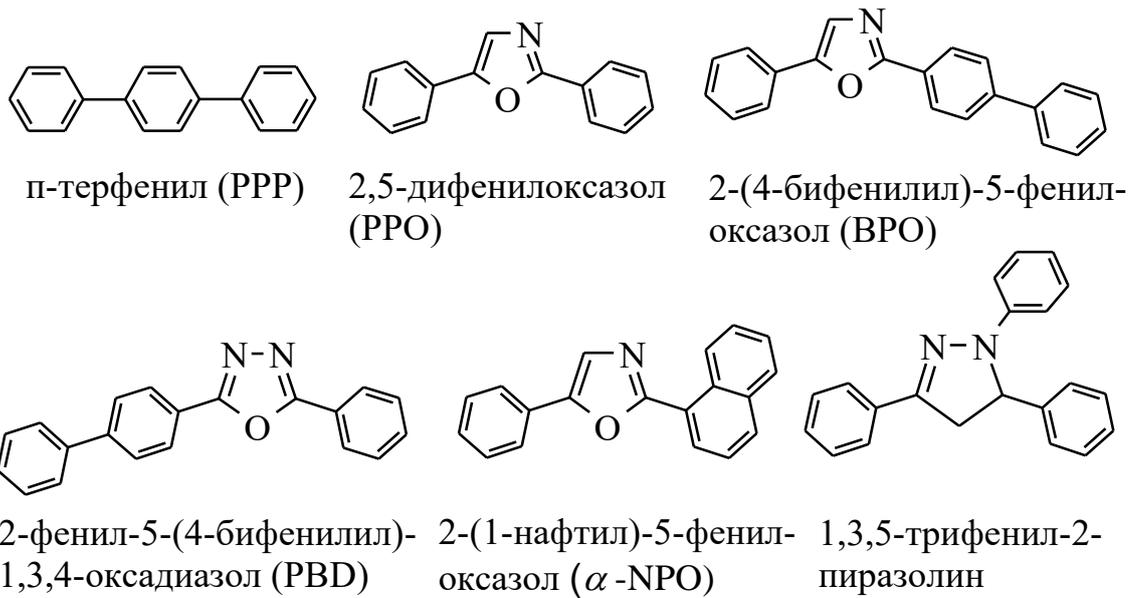


Рисунок 1.4 – Структурные формулы некоторых сцинтилляционных добавок

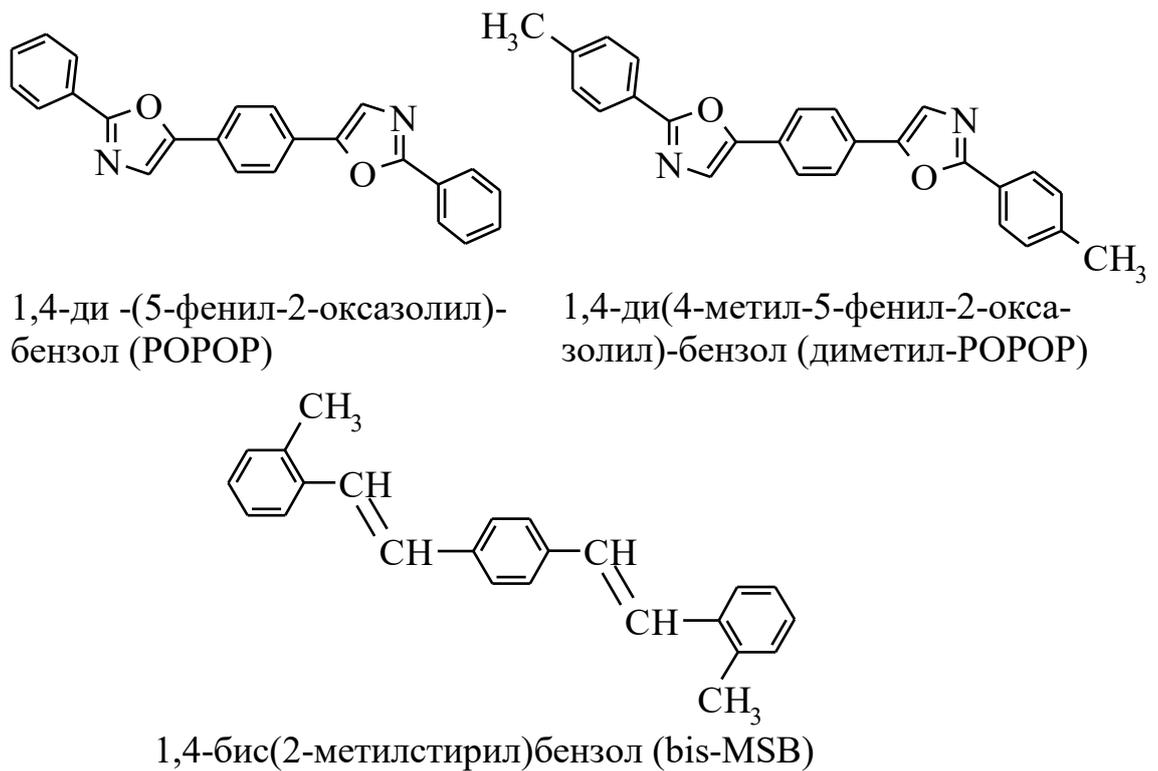


Рисунок 1.5 – Структурные формулы некоторых сместителей спектра

Жидкие и пластмассовые сцинтилляторы обладают рядом положительных качеств, выделяющих их среди иных сцинтилляционных материалов:

– быстродействие;

- повышенная радиационная стойкость;
- простота создания детекторов любой формы и конфигурации;
- возможность создания детекторов больших размеров;
- относительно низкая стоимость;
- низкий собственный радиоактивный фон;
- возможность реализации относительно простых способов очистки от радиоактивных загрязнений.

В дополнение к этому важно отметить, что жидкие сцинтилляторы, как правило, имеют высокую прозрачность к собственному излучению, а некоторые из них используются для идентификации ИИ по форме импульса, в то время как пластмассовые – пожаробезопасны и нетоксичны.

Среди органических монокристаллов наиболее распространены материалы на основе антрацена, транс-стильбена, толана и п-терфенила (Рисунок 1.6).

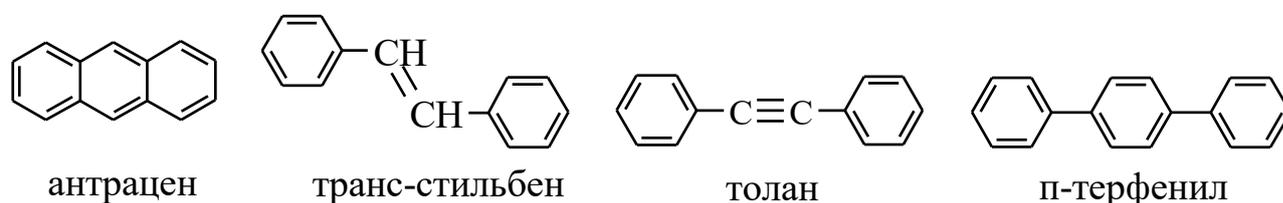


Рисунок 1.6 – Структурные формулы органических веществ, используемых для получения сцинтилляционных монокристаллов

В последние двадцать лет были созданы два новых класса органических сцинтилляторов. Это органические поликристаллы и композиционные сцинтилляторы [5 – 20]. Основой этих сцинтилляционных материалов являются микрокристаллические гранулы, получаемые разрушением монокристалла при его быстром охлаждении до азотных температур. Чтобы получить поликристаллы гранулы прессуют. Для получения композиционных сцинтилляторов их вводят в кремнийорганическую основу.

Однако наиболее востребованными среди органических сцинтилляторов являются жидкие и пластмассовые. Все дальнейшее рассмотрение будет посвящено именно им.

Взаимодействие органических сцинтилляторов с ионизирующими излучениями. Как уже отмечено выше механизм сцинтилляционного процесса (акта радиолюминесценции) чрезвычайно сложен и, в первом приближении, может быть описан последовательностью этапов [2]:

- передача энергии налетающей частицы на возбуждение атомов и молекул и на образование вторичных частиц, вызывающих, в свою очередь, ионизацию и возбуждение;
- перенос энергии от возбужденных или ионизированных частиц к непосредственно высвечивающим центрам (атомам, ионам, молекулам или более сложным частицам);
- испускание света сцинтилляции высвечивающим центром.

Механизм первого этапа, включающего в себя первичное взаимодействие излучения с веществом сцинтиллятора и определяющего эффективность его регистрации, зависит от двух факторов:

- природы излучения;
- элементного (изотопного) состава и плотности сцинтилляционного материала.

Разновидности ионизирующих излучений по их способности ионизировать атомы и молекулы вещества можно разделить на непосредственно и косвенно ионизирующие материал сцинтиллятора [21]. Рассмотрим, что происходит при прохождении ИИ различной природы через органические сцинтилляторы «стандартного состава».

Регистрация электромагнитного излучения (рентгеновского и γ -), в зависимости от энергии кванта, происходит по следующим каналам [22]:

- фотоэффект;
- эффект Комптона;

– рождение пар.

Преобладающим является комптоновский эффект [22; 23], вклад которого наиболее значителен при энергии квантов в интервале от 0,1 до 100 МэВ. Поглощение за счет фотоэффекта наблюдается для энергий ниже 100 кэВ. Для органических сцинтилляторов «стандартного состава» оно незначительно из-за отсутствия в их составе атомов элементов с высоким порядковым номером. Вклады фотоэффекта и эффекта Комптона для этих материалов становятся сравнимыми при энергиях, не превышающих 15-20 кэВ, в области, где отклик органического сцинтиллятора становится нелинейным и его применение для регистрации фотонов теряет смысл [21]. Образование пар происходит при энергиях γ -квантов выше 1,02 МэВ. Все эти процессы приводят к образованию вторичных электронов, вызывающих ионизацию и возбуждение молекул сцинтиллятора.

В целом, эффективность регистрации γ - и рентгеновских квантов органическими сцинтилляторами «стандартного состава» невелика. Однако она возрастает при использовании детекторов больших размеров.

Наиболее велика чувствительность ОС к заряженным частицам: электронам, протонам, α -частицам, мюонам космических лучей и др.

При прохождении заряженных частиц через сцинтиллятор каждая из них монотонно теряет свою энергию в процессе многих взаимодействий со структурными единицами вещества (атомами или молекулами). Например, при каждом соударении с электроном α -частица теряет только малую часть своей энергии, так как их массы сильно различаются: альфа-частица примерно в 7000 раз массивнее электрона [23; 24].

β -Частицы взаимодействуют с электронными оболочками и вызывают ионизацию, возбуждение атомов и образование вторичных электронов вдоль трека первичной частицы, которые, как и в случае электромагнитного излучения, приводят к возбуждению молекул.

Протоны и α -частицы при взаимодействии с веществом ОС также вызывают

образование вторичных электронов. Благодаря сравнительно большой массе и относительно малым скоростям плотность ионизации, создаваемая тяжелыми частицами, достаточно велика. Это приводит, во-первых, к тому, что меньшая доля энергии ИИ, по сравнению с β - и γ -излучением, преобразуется в энергию возбуждения, и поэтому, световой выход органических сцинтилляторов при регистрации тяжелых частиц существенно ниже, чем при β -, или γ -возбуждении. Отношение световых выходов ОС при регистрации α -частиц к световых выводу при регистрации электронов с той же энергией (α/β -отношение) составляет примерно 0,1 [25]. Во-вторых, при возбуждении органических сцинтилляторов тяжелыми частицами наблюдается довольно интенсивное свечение медленной компоненты (около 300 – 400 нс), достигающее, примерно, 10 – 15% от общей интенсивности радиолуминесценции. Происхождение медленной компоненты связано с образованием свободных радикалов и молекул, находящихся в триплетном электронно-колебательном состоянии. Поскольку интенсивность медленной компоненты заметно увеличивается при повышении плотности ионизации, то по этим компонентам сцинтилляций удастся регистрировать тяжелые частицы на фоне сцинтилляций от электронов.

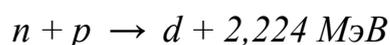
Нейтроны, не имеющие электрического заряда, взаимодействуют не с электронными оболочками, а непосредственно с атомным ядром. Выделяют два вида такого взаимодействия [1, С. 51-57]: рассеяние и поглощение. При упругом рассеянии на ядре нейтрон передает ему часть своей кинетической энергии, образуя ядро отдачи, тяжелую заряженную частицу, которое может быть зарегистрировано веществом органического сцинтиллятора. Число ядер отдачи, возникающих в среде, пропорционально числу нейтронов, проходящих через нее, и может характеризовать интенсивность потока этих частиц.

При неупругом рассеянии часть энергии нейтрона расходуется на возбуждение ядра; ядро, возвращаясь в основное состояние, испускает гамма-квант, регистрация которого позволяет судить о прохождении нейтрона.

Захват нейтрона ядром (с массой A) ведет к образованию возбужденного ядра изотопа с массовым числом ($A+1$), которое может либо расщепиться с испусканием

заряженной частицы, либо разделиться на приблизительно равные осколки, либо перейти в основное состояние, испуская гамма-кванты. Образующееся в результате любого из этих процессов вторичное излучение может быть зарегистрировано.

Высокое содержание углерода и водорода в органических сцинтилляторах позволяет использовать их в качестве нейтронных детекторов [26]. Регистрация нейтронов с энергией от 100 кэВ до 10 МэВ происходит в результате их упругого рассеяния на ядрах водорода с образованием протонов отдачи. В том случае, если энергия нейтрона превышает 10 МэВ, возникает новый канал реакции: взаимодействие нейтрона с ядрами углерода, сечение которого сравнимо с сечением для *np*-рассеяния. Регистрация нейтронов с энергией ниже 100 кэВ состоит в их замедлении до тепловых энергий с последующим захватом протонами



Подводя итог сказанному, можно сделать вывод о том, что органические сцинтилляторы «стандартного состава» наиболее чувствительны к заряженным частицам: электронам, протонам, α -частицам, мюонам космических лучей и др. Эффективность регистрации γ - и рентгеновских квантов органическими сцинтилляторами невелика из-за отсутствия в их составе атомов элементов с высоким порядковым номером. Однако она возрастает при использовании больших объемов ОС. Состав органических сцинтилляторов, характеризующийся высоким содержанием углерода и водорода, позволяет применять эти материалы в качестве нейтронных детекторов.

1.3. Области применения элементосодержащих органических сцинтилляторов и общие подходы к их разработке

Молекулярный характер люминесценции органических сцинтилляторов открывает возможности для коррекции их состава и создания на их основе широкого круга детекторов, пригодных для решения физических задач как фундаменталь-

ного, так и прикладного характера. Введение в полимерную или жидкую сцинтилляционную композицию добавок на основе некоторых элементов необходимо при создании элементосодержащих органических сцинтилляторов с повышенной эффективностью регистрации отдельных видов излучений.

Элементосодержащие органические сцинтилляторы (ЭОС) могут быть эффективно использованы (и уже используются) при решении широкого спектра физических задач (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Области использования элементосодержащих органических сцинтилляторов в фундаментальных физических исследованиях [27]

Элементы или изотопы	Области применения ЭОС
${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{113}\text{Cd}$, ${}^{155}\text{Gd}$, ${}^{157}\text{Gd}$	Детекторы нейтронов, поиск нейтринных осцилляций
${}^{176}\text{Yb}$, ${}^{160}\text{Gd}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{100}\text{Mo}$, ${}^{37}\text{Cl}$	Детектирование солнечных нейтрино
Pb	Детектирование астрофизических нейтрино
${}^{150}\text{Nd}$, ${}^{160}\text{Gd}$, ${}^{100}\text{Mo}$, ${}^{130}\text{Te}$, ${}^{82}\text{Se}$	Поиск двойного β -распада
Pb, Sn, W, Hg, Bi	Калориметры полного поглощения

С другой стороны, использование ЭОС открывает возможности для создания новых высокоэффективных приборов и устройств для достижения ряда прикладных целей:

- разработка и производство воздухо- и тканеэквивалентных детекторов;
- радиоэкологический мониторинг воды, продуктов питания, строительных материалов;
- регистрация нейтронов в смешанных n , γ -полях;
- контроль несанкционированного перемещения радиоактивных материалов и физическая защита различных объектов.

К настоящему времени уже накоплен значительный опыт получения элемен-

тосодержащих органических сцинтилляторов [28]. Принципиально, задача сводится к легированию сцинтиллятора «стандартного состава» тем или иным элементом. Технически же для достижения этой цели проводят поиск или подбор элементосодержащих добавок (солей минеральных или органических кислот, комплексных, элементоорганических соединений) с достаточной растворимостью в традиционных сцинтилляционных материалах и/или поиск новых, в том числе и многокомпонентных, жидких и полимерных основ, способных растворять элементосодержащие добавки. В последнее время все больше внимания уделяется разработке ЭОС, представляющих собой микрогетерогенные или коллоидные растворы элементосодержащих добавок в органических растворителях.

Однако при получении новых ЭОС возникают два серьезных ограничения. Первое из них связано со свойствами элементосодержащих добавок. Кроме достаточной растворимости в неполярных и слабополярных органических средах элементосодержащие добавки, в зависимости от предполагаемой области использования сцинтиллятора, должны удовлетворять тому или иному набору из перечисленных ниже требований:

- оптическая прозрачность в диапазоне 300 - 600 нм;
- термическая устойчивость;
- устойчивость к атмосферному кислороду;
- устойчивость к гидролизу;
- радиационная стабильность;
- фотоустойчивость.

Второе ограничение сопряжено с возможностью использования жидких сцинтилляторов в долговременных крупномасштабных экспериментах, которые накладывают некоторые дополнительные условия на свойства растворителя, а именно:

- высокая прозрачность;
- высокая температура вспышки;
- низкая токсичность;

- низкая коррозионная активность к другим материалам детектора;
- доступность.

1.4. Элементосодержащие органические сцинтилляторы для регистрации тепловых нейтронов

Сцинтилляционные материалы, содержащие ядра изотопов-захватчиков тепловых нейтронов (Таблица 1.2), могут быть успешно использованы при решении разнообразных задач в области нейтронной физики:

- прецизионное определение числа нейтронов деления для различных изотопов;
- создание координатного детектора быстрых нейтронов;
- измерение потоков и энергетического распределения быстрых нейтронов в подземных лабораториях и т. д.

Таблица 1.2 – Характеристики захвата тепловых нейтронов ядрами некоторых изотопов [29]

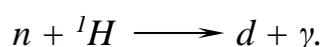
Изотоп	Содержание в естественной смеси, %	Реакция	Сечение захвата, барн	Регистрируемые частицы
^1H	99,985	(n,γ)	0,334	γ : 2,224 МэВ
^6Li	7,5	(n,α)	$9,4 \times 10^2$	α : 2,05 МэВ; ^3H : 2,73 МэВ
^{10}B	19,9	(n,α)	$3,8 \times 10^3$	α : 1,47 МэВ; ^7Li : 0,84 МэВ; γ : 0,478 МэВ
^{113}Cd	12	(n,γ)	$2,0 \times 10^4$	γ -каскад: до 9 МэВ
^{155}Gd	15	(n,γ)	$6,1 \times 10^4$	γ -каскад: до 8 МэВ
^{157}Gd	16	(n,γ)	$2,6 \times 10^5$	γ -каскад: до 8 МэВ

С другой стороны, заметный интерес к разработке и производству таких материалов вызван исследованиями в различных областях нейтринной физики, таких как (Таблица 1.1):

- детектирование атмосферных нейтрино и нейтринных всплесков от взрывов Сверхновых;
- эксперименты по регистрации солнечных нейтрино;
- определение параметров нейтринных осцилляций.

Одновременно с этим, важнейшей составляющей обеспечения низкофоновых экспериментов в области нейтринной физики, проводимых в подземных лабораториях, является учет естественного радиоактивного фона. Один из наиболее существенных его источников – нейтроны с энергией более 1 МэВ, генерируемые α -частицами элементов уранового и ториевого рядов на ядрах легких элементов (C, O, F, Na, Mg, Al, Si), входящих в состав горных пород и конструкционных материалов. Существенный вклад в общий поток (15-20%) вносят и нейтроны от спонтанного деления ^{238}U . Исследование энергетического спектра нейтронного фона представляет особый интерес для подземных лабораторий.

Высокое содержание углерода и водорода в пластмассовых и жидких сцинтилляторах дает возможности для их использования в качестве рабочего вещества нейтронных детекторов [26]. Напомним, что регистрация нейтронов с энергией от 100 кэВ до 10 МэВ происходит в результате их рассеяния на ядрах водорода (^1H) с образованием протонов отдачи. Нейтроны с энергией выше 10 МэВ взаимодействуют с ядрами углерода. Сечение этого процесса сравнимо с сечением для *nr*-рассеяния. Нейтроны с энергией ниже 100 кэВ замедляются до тепловых энергий и захватываются протонами. Образующееся при этом ядро дейтерия оказывается в возбужденном состоянии и при переходе в основное излучает γ -квант с энергией 2,224 МэВ



Регистрация этого вторичного излучения и подтверждает факт прохождения нейтрона. Однако сечение захвата нейтрона протоном невелико и составляет всего

этого соединения во многих органических растворителях, таких как фенилциклогексан, 1-метилнафталин, 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол), 1,6-диметилнафталин, изопропилбифенил. Среди таких материалов есть и коммерчески доступные ВС-523А [38] и EJ-339А [39].

Несмотря на достаточное внутреннее разнообразие, этой группе В-ЖС присущи общие существенные недостатки, связанные с особенностями свойств триметилбората:

- невысокое содержания бора (17,5 % масс.) в триметилборате требует его больших концентраций (до 50 % масс.), а это, как правило отрицательно влияет на световыход. Исключение составляют ВС-523А и EJ-339А, содержащие триметилборат, обогащенный ^{10}B ;
- триметилборат, как и другие эфиры борной кислоты, чувствителен к влаге, вызывающей гидролиз, один из продуктов которого – нерастворимая в органических растворителях борная кислота. Образование осадка этого соединения является основной причиной быстрой деградации В-ЖС, содержащих триметилборат, и невозможности их длительного использования.

Эти особенности свойств триметилбората накладывают существенные ограничения на практическое использование жидких сцинтилляторов, содержащих его в качестве добавки.

Новые возможности для дальнейшего движения в этом направлении связаны с успехами химии борорганических соединений. Так, в 1965 г. Росс (Ross) и Холсоппл (Holsopple) получили и описали свойства нового борсодержащего жидкого сцинтиллятора [40]. Для его приготовления использован принципиально новый подход: в качестве борсодержащего компонента использована не добавка, а основное вещество сцинтиллятора – N,N,N-триметилборазол (Рисунок 1.7).

N,N,N-триметилборазол – бесцветная жидкость с ароматическим характером и достаточно высокой температурой кипения (132 $^{\circ}\text{C}$) [41]. Спектр излучения диметил-РОРОР в этом растворителе практически не отличается от спектра излучения в толуоле (Рисунок 1.8).

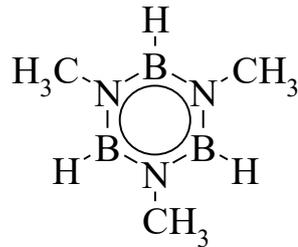


Рисунок 1.7 – Структурная формула N,N,N-триметилборазола

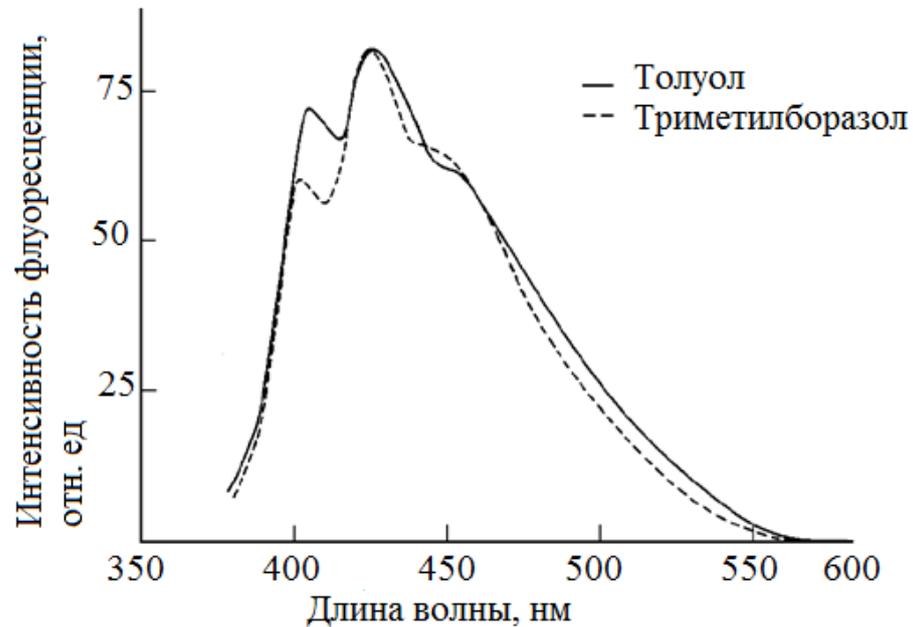


Рисунок 1.8 – Спектры флуоресценции диметил-РОРОР в толуоле и N,N,N-триметилборазоле [40]

В-ЖС на основе N,N,N-триметилборазола имеет высокий световыход, который лишь на 5% ниже световыхода сцинтиллятора такого же состава на основе толуола, и высокое значение эффективности регистрации тепловых нейтронов: ~ 65% для толщины слоя 3 мм.

Однако у этого сцинтиллятора есть два существенных недостатка, ограничивающих возможность его практического использования:

- низкая доступность N,N,N-триметилборазола;
- невысокая температура вспышки.

Борсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. Первой попыткой получения пластмассовых сцинтилляторов для регистрации тепловых нейтронов

можно считать синтез борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (В-ПС) с добавками некоторых боратов лития [42]: метабората (LiBO_2), тетрабората ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и тетрафторобората (LiBF_4), распределенных в полистироле. Однако этот опыт нельзя признать удачным из-за нерастворимости боратов лития как в стироле, так и в полистироле, что стало причиной гетерогенности и, как следствие, низкой прозрачности полученных сцинтилляторов к собственному излучению.

Дальнейшие исследования по получению борсодержащих ПС оказались сконцентрированными на использовании соединений бора, образованных не ионными, а ковалентными связями, и, следовательно, достаточно растворимых в неполярных органических средах. Первой публикацией в этом направлении стала статья Анисимовой с соавторами [43], которые использовали изопрופןил-о-карборан для получения ПС на основе полистирола. Это борорганическое соединение устойчиво к различным воздействиям, хорошо растворимо в органических растворителях, прозрачно в видимой области спектра, и, что очень важно, в нем высоко содержание бора (59,6%). Структурная формула изопрופןил-о-карборана приведена на Рисунке 1.9.

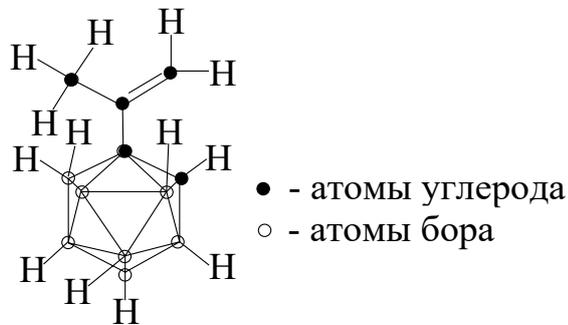


Рисунок 1.9 – Структурная формула изопрופןил-о-карборана

Авторы исследовали несколько образцов В-ПС с содержанием бора от двух до девяти с половиной процентов и установили, что его введение в концентрации до 5 % лишь незначительно ухудшает прозрачность сцинтиллятора. Дальнейшее увеличение массовой доли бора до 9,5% приводит практически к двукратному снижению прозрачности, по сравнению с образцом «стандартного состава». Световой выход также ухудшается с увеличением концентрации бора, причем при его массовой

доле 5% он составляет половину световыхода образца «стандартного состава, а при дальнейшем ее увеличении теряет еще около 20%.

Еще одна группа добавок, используемых для получения борсодержащих ПС – это производные борорганического соединения – декаборана. Сцинтилляторы на этой основе описаны в [44; 45]. Среди них – коммерчески доступный ВС 454 (основное вещество – поливинилтолуол). Свойства этого В-ПС представлены в Таблице 1.3. Введение бора практически не сказывается на временных и оптических свойствах материала, однако, как и следовало ожидать, приводит к снижению световыхода. В работе [45] описан борсодержащий пластмассовый сцинтиллятор, полученные методом блочной полимеризации раствора люминесцирующих добавок и аллилдекаборана в стироле. Размеры образца: диаметр – 25 мм, высота – 25 мм. В Таблице 1.4 кратко представлены его свойства.

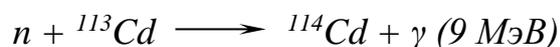
Таблица 1.3 – Свойства борсодержащего пластмассового сцинтиллятора ВС 454 [44]

Показатели	Массовая доля бора, %		
	1	5	10
Световыход отн. антрацена, %	60	48	38
Временное разрешение, нс	2,2	2,2	2,2
Плотность, г/см ³	1,026	1,026	1,026
Длина волны максимума излучения, нм	425	425	425
Прозрачность (BAL), см	120	120	120

Таблица 1.4 – Свойства пластмассового борсодержащего пластмассового сцинтиллятора, описанного в работе [45]

Основное вещество сцинтиллятора	Полистирол
Борсодержащая добавка	Аллилдекаборан
Массовая доля бора, %	20
Световыход, %, отн. антрацена	42

Кадмийсодержащие органические сцинтилляторы. Интерес к Cd-содержащим органическим сцинтилляторам связан с большим сечением захвата тепловых нейтронов ядром ^{113}Cd (содержание в естественной смеси изотопов – 12%). В этом процессе образуется каскад γ -квантов с общей энергией 8 МэВ [29]:



Отдельные попытки получения Cd-содержащих жидких сцинтилляторов были предприняты еще в 1950х – 1960х годах. Так, Райнесом (Reines) и Коуэном (Cowan) с соавторами исследован состав [46] на основе смешанного растворителя (толуол – метанол). В качестве металлсодержащей добавки использован пропионат кадмия, в качестве сцинтилляционных – п-терфенил и 2-(1-нафтил)-5-фенил-оксазол (α -NPO). Применение вторичного растворителя, метанола, связано с низкой растворимостью пропионата кадмия в толуоле. Несмотря на достаточно высокую концентрацию металла в Cd-ЖС (3,12%) этот сцинтиллятор оказался бесперспективным для дальнейшего использования из-за низких температуры вспышки и прозрачности, составившей всего 1 м.

В 1961 году появилась еще одна публикация [47], посвященная Cd-содержащему жидкому сцинтиллятору. В ней, к сожалению, отсутствуют, какие-либо сведения о составе материала за исключением массовой доли металла (0,98%). Вся остальная информация состоит из краткого сравнения двух образцов: содержащего и не содержащего кадмий. При измерениях в цилиндрической стеклянной кювете (диаметр – 5 см, высота – 5 см) с использованием в качестве источника ^{137}Cs световых выходов при введении кадмия снижались до 70%, а энергетическое разрешение для линии 662 кэВ ухудшалось с 17% до 23%, по сравнению с ЖС «стандартного состава».

О кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторах, описанных до наших работ, мы не нашли никакой информации.

Литийсодержащие органические сцинтилляторы. Возможность получения литийсодержащих органических сцинтилляторов и перспектива их использования для регистрации тепловых нейтронов привлекают к себе постоянное

внимание. Причин такого интереса несколько:

1. Литий имеет изотоп с высоким сечением захвата тепловых нейтронов – ${}^6\text{Li}$, содержание которого в естественной смеси составляет 7,5%. И хотя это не очень много, обогащение им естественной смеси изотопов не является существенной проблемой.

2. При захвате теплового нейтрона ядром ${}^6\text{Li}$ образуются ядра ${}^3\text{H}$ и ${}^4\text{He}$, с энергией 2,73 МэВ и 2,05 МэВ, соответственно [29], которые уверенно регистрируются материалом сцинтиллятора:



3. Обе регистрируемые частицы, в отличие от гамма-лучей, имеют в веществе очень малые пробеги и потому регистрируются в непосредственной близости к точке, в которой произошел захват нейтрона. Это дает информацию не только о самом факте захвата, но и о координате события.

4. Ядра изотопов лития примерно в 20 раз легче ядер изотопов кадмия и гадолиния, что при одинаковых массовых долях позволяет вводить в состав сцинтиллятора больше атомов лития.

5. Соединения лития недороги. Их стоимость, как правило, в несколько раз ниже стоимости соединений бора, кадмия и гадолиния.

Несмотря на всю привлекательность литийсодержащих жидких и пластмассовых сцинтилляторов, получение их связано с определенными трудностями. Проблема состоит в химических свойствах лития, набор которых, в определенном смысле, достаточно «беден»: этот элемент не образует соединений с ковалентными связями, заметно растворимых в веществах, применяемых для изготовления органических сцинтилляторов, и практически не способен к комплексообразованию.

Литийсодержащие жидкие сцинтилляторы. Первая публикация [48], в которой есть упоминание о литийсодержащем жидком сцинтилляторе (Li-ЖС) появилась в 1956 году. Ее авторы, Каллман (Kallmann), Фюрст (Furst) и Браун (Brown), использовали в качестве металлосодержательной добавки хлорид лития, а в качестве основного вещества сцинтиллятора – водно-диоксановые смеси,

содержащие для увеличения световыхода небольшие количества ароматического соединения, нафталина. Естественно, что из-за такого состава растворителя (низкое содержание нафталина, очень низкая температура вспышки диоксана) практического значения эта разработка не получила, а сама статья интересна лишь как первый обзор на тему элементосодержащих органических сцинтилляторов, в которой очень кратко, в табличной форме, представлены значения световыхода образцов, полученных растворением неорганических солей некоторых элементов в смесях воды с диоксаном (Таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Элементосодержащие жидкие сцинтилляторы на основе водно-диоксановых смесей [48]

Элементосодержащая добавка		I, %	Влияние нафталина			
Название	C, г/л		C, г/л	I, %	C, г/л	I, %
Лития хлорид	10	35	5	55	20	85
Натрия хлорид	15	40	5	60	15	75
Натрия бромид	15	30	5	45	40	100
Натрия иодид (5% H ₂ O)	6	25	5	35	25	50
Калия бромид	15	30	5	45	50	100
Калия иодид	10	8	5	10	70	30
Калия нитрат	15	35	5	55	50	125
Меди нитрат	15	25	5	35	50	70
Серебра нитрат	10	15	5	20	60	50
Свинца нитрат	15	55	5	85	70	150
Урана нитрат	15	15	5	20	70	40

Последующие исследования также не привели к заметному успеху. В [49] описан жидкий сцинтиллятор на основе смесей толуола и метанола, содержащих соль пропионовой кислоты и лития. Световыход этого Li-ЖС оказался слишком

невысоким, а низкая температура вспышки стала препятствием для его дальнейшего использования.

В.И. Береснев и Ю.Я. Марков разработали и исследовали литийсодержащий жидкий сцинтиллятор [50] на основе нефтяной фракции с высокой температурой кипения – 250 – 370 °С. В качестве сцинтилляционных добавок использованы РРО и РОРОР, а в качестве металлосодержащей – метилат лития. Применение этого растворителя обозначило некоторый прогресс в направлении получения литийсодержащих жидких сцинтилляторов, более безопасных для использования. Однако выбранная авторами элементосодержащая добавка – метилат лития – недостаточно устойчива и способна к гидролизу даже в присутствии следов влаги. В Таблице 1.6 содержится описание свойств этого Li-ЖС.

Таблица 1.6 – Свойства литийсодержащего жидкого сцинтиллятора [50]

Основное вещество сцинтиллятора	Нефтяная фракция
Температура кипения, °С	250 - 370
Температура вспышки, °С	120
Литийсодержащая добавка	LiOCH ₃
Массовая доля лития, %	0,1 – 2,5
Световыход* отн. антрацена, %	30
Прозрачность* (420 нм), м	> 10

*Для сцинтиллятора состава: РРО – 2 г/л; РОРОР – 0,01 г/л; Li – 1 %.

В последующем некоторую популярность в качестве металлосодержащей добавки приобрел салицилат лития [51; 52] (Рисунок 1.10).

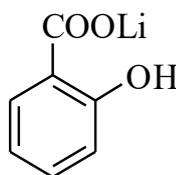


Рисунок 1.10 – Структурная формула салицилата лития

Интерес к салицилату лития связан с его спектрально-люминесцентными свойствами (поглощение в области 200 – 250 нм, излучение в видимой области спектрального диапазона), позволяющими использовать его, в определенных случаях без сцинтилляционной добавки и сместителя спектра (Рисунок 1.11) и, конечно же, хоть и с низкой, но все-таки заметной растворимостью в органических растворителях.

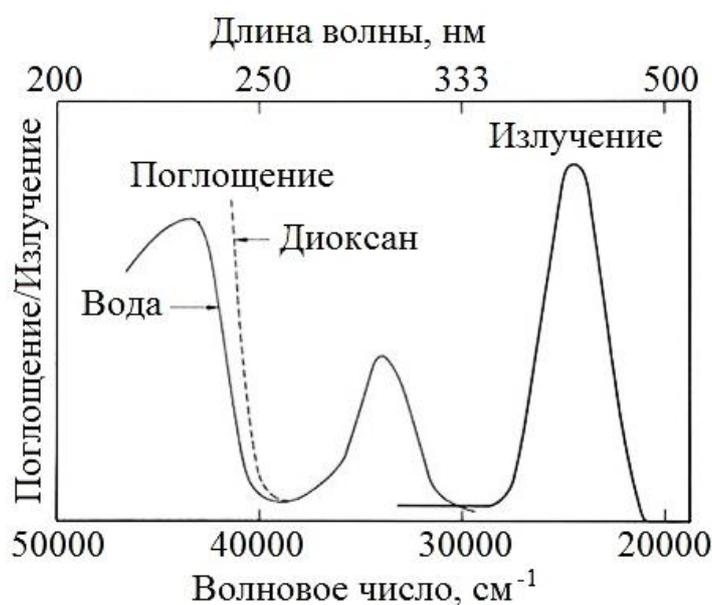


Рисунок 1.11 – Спектры поглощения и излучения салицилата лития в воде и диоксане [51]

Для получения литийсодержащих жидких сцинтилляторов, содержащих его салицилат, использованы диоксан [51], водно-диоксановые смеси [51; 52] и смеси толуола с метанолом [52], что связано с низкой растворимостью салицилата лития в обычных для сцинтилляционной техники ароматических растворителях. Несмотря на то, что полученные ЖС обладают высокой эффективностью регистрации тепловых нейтронов (использовался металл, обогащенный ⁶Li), вряд ли они могут представлять практический интерес из-за низкого световыхода и низкой температуры вспышки.

Коммерчески доступным стал обогащенный ⁶Li NE-320 [53], который фирма Nuclear Enterprises производила в 1980-х годах на основе псевдокумола. Он обладал

неплохой прозрачностью – 260 см. Однако его световыход резко снижался при добавлении металла: при введении всего 0,15% лития световыход, измеренный относительно антрацена, снижался с 80% до 31%.

Современное состояние исследований в этой области связано с двумя направлениями:

- использованием в качестве литийсодержащей добавки солей замещенных салициловых кислот;
- использованием микро- и нанодисперсных систем.

В [54] описаны жидкие литийсодержащие сцинтилляторы, пригодные для n , γ -разделения. При этом, кроме отделения от γ -фона, авторам впервые удалось, работая с органическим сцинтиллятором, отделить тепловые нейтроны от быстрых по форме импульса. В качестве литийсодержащей добавки предложено использовать 3-фенилсалицилат лития (Рисунок 1.12), который в присутствии небольших количеств координирующего вторичного растворителя, диметоксиэтана, растворяли в ксилоле. Им удалось получить сцинтилляторы, содержащие от 5% до 10% 3-фенилсалицилата лития, что соответствует массовой доле металла от 0,15% до 0,3%. В своем патенте [55] эти же авторы включили в круг литийсодержащих добавок 3,5-дитретбутилсалицилат и ацетилсалицилат лития (Рисунок 1.12).

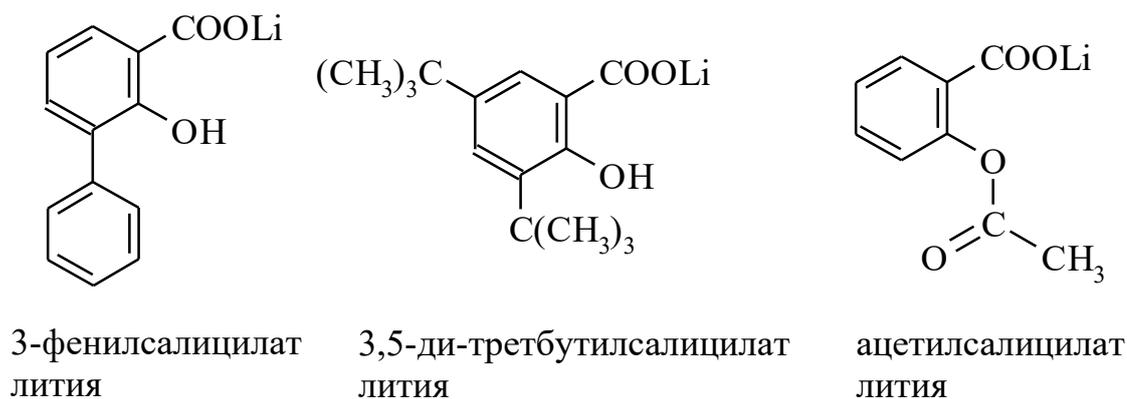


Рисунок 1.12 – Структурные формулы 3-фенилсалицилата, 3,5-ди-третбутилсалицилата и ацетилсалицилата лития

В работе [56] описано получение сцинтилляторов на основе псевдокумола и

смеси ксилолов, содержащих наночастицы твердого ${}^6\text{Li}_3\text{PO}_4$ размером до 10 нм. Поверхность наночастиц покрыта гидрофобными группами для предотвращения их агрегации. Полученные сцинтилляторы содержат от 0,8 %_{масс.} до 1,1 %_{масс.} ${}^6\text{Li}$, что примерно в 4-5 раз больше, чем при получении Li-содержащих ЖС стандартными способами. Световыход образцов, приготовленных на основе 1,2,4-триметилбензола (псевдокумола), смеси изомеров ксилола или же EJ-301 превосходит световыход боросодержащего сцинтиллятора EJ-339A.

Иной подход описан в публикациях [57; 58]. Авторы обеих работ получали Li-ЖС на основе микроэмульсий водного раствора хлорида лития (обогащение ${}^6\text{Li}$ – 95%) в жидком сцинтилляторе фирмы Zinsser Analytic, изготовленном на основе диизопропилнафталина и содержащем поверхностно-активное вещество. Все образцы оказались устойчивыми в течение, как минимум, одного года. Световыход Li-ЖС [57], содержащего 0,15% лития остался практически равным световыходу исходного сцинтиллятора. Это не противоречит результатам работы [58], в которой также описан литийсодержащий жидкий сцинтиллятор на микроэмульсионной основе: при введении 0,4% металла световыход образца, оцененный авторами по спектрам фотолюминесценции, снизился вдвое по сравнению со сцинтиллятором «стандартного состава».

Литийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. Первой попыткой получения пластмассовых литийсодержащих сцинтилляторов (Li-ПС) можно считать использование в качестве металлсодержащих добавок некоторых боратов лития [42]: метабората (LiBO_2), тетрабората ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и тетрафторобората (LiBF_4). В качестве полимерной основы использован полистирол. Однако нерастворимость выбранных солей в полимере привела к непрозрачности ПС к собственному излучению.

Нам известны еще несколько работ с описанием Li-ПС. В одной из них, [59], кратко описаны два образца, содержащие литий в виде его салицилата. Первый (10% салицилата), получен на основе полиметилметакрилата (ПММА) методом ли-

тля под давлением. Второй (11% салицилата) приготовлен полимеризацией винилтолуола. Какое-либо описание свойств полученных материалов отсутствует.

В работе [60] описаны сцинтилляторы на основе ПММА и его сополимеров с полистиролом (ПСТ). Природу металлосодержащей добавки авторы не раскрывают. В Таблице 1.7 представлены свойства этих материалов.

Таблица 1.7 – Свойства литийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (D = 29 мм, H = 10,2 мм) [60]

Свойство	Состав	Массовая доля лития, %				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Световыход*	ПММА	44	47	42	42	34
	ПММА + ПСТ	42	–	39	–	50
Пропускание (405 нм), %	ПММА	73,5	70,6	66,5	68,0	69,0
	ПММА + ПСТ	48,1	–	39,1	–	50,0
Эффективность регистрации тепловых нейтронов, %	ПММА	14,5	35,3	47,8	50,4	49,3
	ПММА + ПСТ	20,0	–	46,8	–	56,4

* Относительно пластмассового сцинтиллятора «стандартного состава» на основе полистирола, содержащего 2% п-терфенила и 0,08% РОРОР.

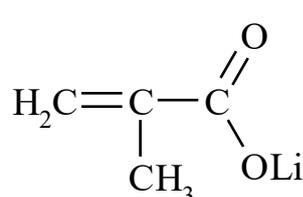
Авторам уже упомянутых выше работ [54; 55] удалось получить Li-ПС на основе полистирола, пригодные не только для n , γ -разделения, но и способные разделять тепловые и быстрые нейтроны по форме импульса. Сцинтилляторы, содержат от 5% до 10% 3-фенилсалицилата лития (массовая доля металла от 0,15% до 0,3%).

В своей более поздней публикации [61] эти же авторы описали новые Li-ПС на основе полистирола, полиметилметакрилата и их сополимеров. В качестве элементосодержащей добавки выбран салицилат лития-6, обогащенного до 95%. Для достижения заметной растворимости салицилата в полимере предварительно получали его аддукт с тетрагидрофураном. Концентрацию салицилата варьировали в пределах от 2,8% до 9,5%, что соответствовало массовой доле металла от 0,12% до

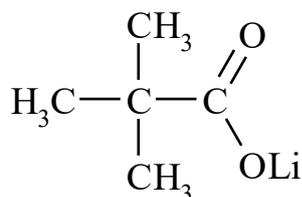
0,4%. В результате проделанной работы получены прозрачные образцы диаметром 24 мм и высотой 16,5 мм. Показано, что варьирование состава полимера и концентрации лития лишь незначительно влияет на световыход, который изменяется от 55% до 70% относительно сцинтиллятора «стандартного состава» на основе полистирола.

Использование метакрилата лития (Рисунок 1.13) [62] позволило получить Li-ПС на основе полистирола с достаточно высокой концентрацией ${}^6\text{Li}$, достигающей 0,63%. Этот результат авторы связывают с наличием винильной группы в молекуле металлсодержащей добавки, способной сополимеризоваться со стиролом.

Авторы работы [63] синтезировали ряд литийсодержащих ПС на основе поливинилтолуола, содержащих до 1,94% металла. Использованная добавка – пивалоат лития (Рисунок 1.13) – оказывает минимальное тушащее действие, и световыход при увеличении концентрации лития снижается незначительно (Рисунок 1.14).



метакрилат лития



пивалоат лития

Рисунок 1.13 – Структурные формулы метакрилата и пивалоата лития

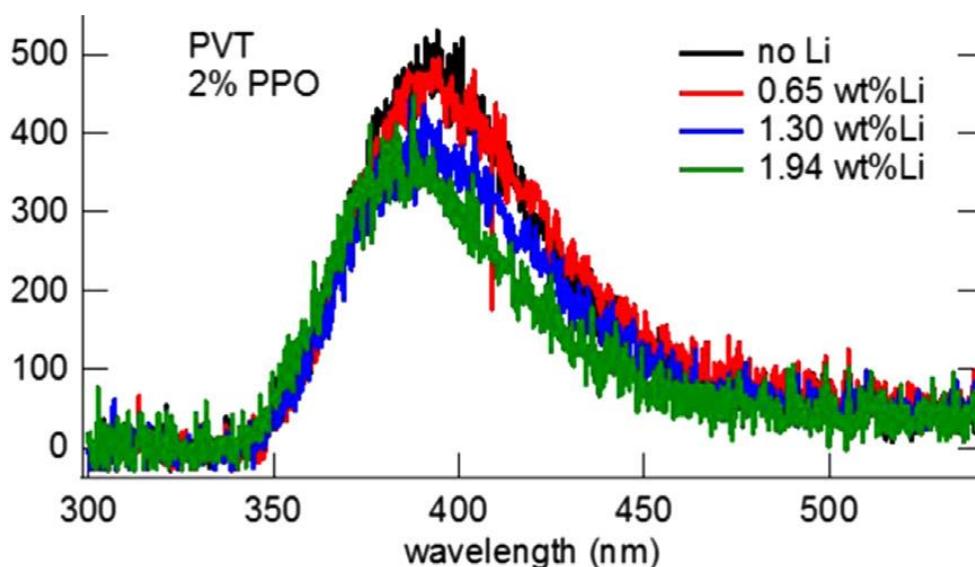


Рисунок 1.14 – Спектры радиолуминесценции литийсодержащего ПС [63]

В работе [64] описаны новые пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола, содержащие в качестве литийсодержащей добавки ${}^6\text{LiF}$ (массовая доля – 0,1%), диспергированный до 10 мкм. Первичная добавка – 2-фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4 оксадиазол, сместитель спектра – РОРОР. Установлено, что несмотря на некоторое наблюдаемое рассеяние света, световыход образца размерами 25×30 мм составляет 61% относительно антрацена.

В серии работ [65 – 68] коллектива авторов из Университета Теннесси опубликованы результаты исследования пленочных литийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (Рисунок 1.15), на основе ряда полимеров:

- поли(2-винилнафталина) [65];
- поли(этиленнафталата) [66];
- полистирола [67];
- сополимера полистирола с малеатом лития и 2-фенил-5-(4-винилфенил)оксазолом [68].

В первом случае [65] в качестве элементосодержащей добавки выбран салицилат лития, во втором [66] и третьем [67] – наночастицы фторида лития, в последнем [68] – малеат лития. Во всех случаях использован металл, обогащенный ${}^6\text{Li}$. В результате получены полупрозрачные диски и полупрозрачные пленки (Рисунок 1.15), демонстрирующие удовлетворительные световыход и способность к n, γ -разделению.

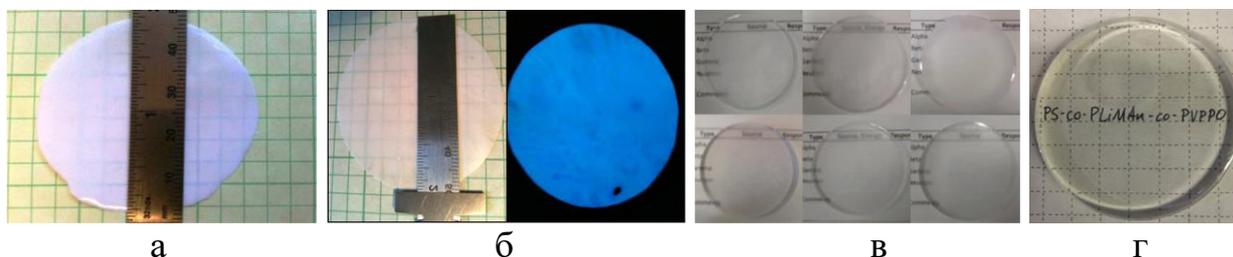


Рисунок 1.15 – Фотографии образцов пленочных литийсодержащих сцинтилляторов, описанных в [65] – а, [66] – б, [67] – в и [68] – г

1.5. Органические сцинтилляторы, содержащие металлы III группы

Значительное количество публикаций в области разработки, исследования и применения элементосодержащих органических сцинтилляторов посвящено материалам, содержащим металлы третьей группы, включая лантаноиды: индий, иттербий, гадолиний и неодим. Причина этого – потребности крупномасштабных экспериментов в области нейтринной физики. В качестве элементосодержащих добавок используют соли минеральных, карбоновых кислот и комплексные соединения этих элементов. В технологии получения ЖС, содержащих металлы III группы, выделяют два метода:

- растворение элементосодержащей добавки в органическом растворителе;
- экстракция элементосодержащей добавки органическим растворителем из водной фазы.

Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и свои недостатки. Первый метод наиболее прост в аппаратном оформлении и зачастую экономически выгоден. Однако, это многостадийный процесс, включающий стадии очистки исходных веществ, синтеза элементосодержащей добавки, ее фильтрования, промывки, и последующего растворения в сцинтилляционной основе. Наиболее проста с этой точки зрения жидкостная экстракция. В результате некоторого усложнения аппаратуры на выходе сразу можно получить раствор металла в сцинтилляционном растворителе. Но экстракция также имеет ряд недостатков, среди которых:

- возможность образования стойких эмульсий;
- повышенная пожароопасность;
- необходимость дополнительной очистки исходных реагентов.

Химические аспекты получения ЖС, содержащих лантаноиды подробно описаны в препринте [69].

Индийсодержащие жидкие сцинтилляторы. Состав и свойства первого из известных In-содержащего ЖС (In-ЖС), приготовленного фирмой «Nuclear Enterprise», описаны в 1961 г. [47]. Сцинтиллятор предполагалось использовать для

обнаружения и исследования β -распада ^{115}In . В качестве элементосодержащей добавки использован триметилгексаноат металла, однако, ни о природе основного вещества сцинтиллятора, ни о сцинтилляционных добавках, ни о технологии получения в работе нет никакой информации. Авторы исследовали световыход и энергетическое разрешение In-ЖС. Оба эти параметра значительно ухудшаются при добавлении индия. Так, установлено, что при измерениях в цилиндрической стеклянной кювете (диаметр – 5 см, высота – 5 см) с использованием в качестве источника ^{137}Cs световыход при введении 1% индия снижается до 47%, по сравнению со сцинтиллятором, не содержащим индия, а энергетическое разрешение для линии 662 кэВ ухудшается с 17% до 28%.

Дальнейшее развитие исследований в этой области связано с проблемой солнечных нейтрино. В 1976 г. Рагхаван (Raghavan) предложил [70] использовать для регистрации этих частиц, возникающих в процессах p - p слияния, реакцию обратного β -распада на изотопе ^{115}In



Эта публикация и определила последующий всплеск интереса к разработке In-содержащих ЖС.

В работах Пфейффера (Pfeiffer) с соавторами [71; 72] описаны In-содержащие жидкие сцинтилляторы на основе фенилэтилового спирта и его смесей с этиленгликолем, элементосодержащая добавка – трифторацетат индия. В Таблице 1.8 представлен качественный состав этих сцинтилляторов.

Таблица 1.8 – Состав индийсодержащего жидкого сцинтиллятора [71; 72]

Основное вещество сцинтиллятора	Фенилэтиловый спирт
Вторичный растворитель	Этиленгликоль
In-содержащая добавка	Трифторацетат индия
Массовая доля вторичного растворителя, %	0 – 10
Первичная добавка	PPO
Вторичная добавка	bis-MSB

Авторы установили, что увеличение концентрации металла до 120 г/л практически в одинаковой степени приводит к снижению световыхода для составов как на основе чистого фенилэтилового спирта, так и для его смесей с этиленгликолем: введение индия в концентрации до 40 грамм в литре сцинтиллятора (что приблизительно соответствует массовой доле 4%) в обоих случаях снижает световыход на 30%, световыход жидкого сцинтиллятора, содержащего 100 г металла в литре (массовая доля составляет около 10%) уменьшается на 55%. При еще более высоких концентрациях световыход индийсодержащего ЖС на основе фенилэтилового спирта очень быстро спадает до нуля (Рисунок 1.16).

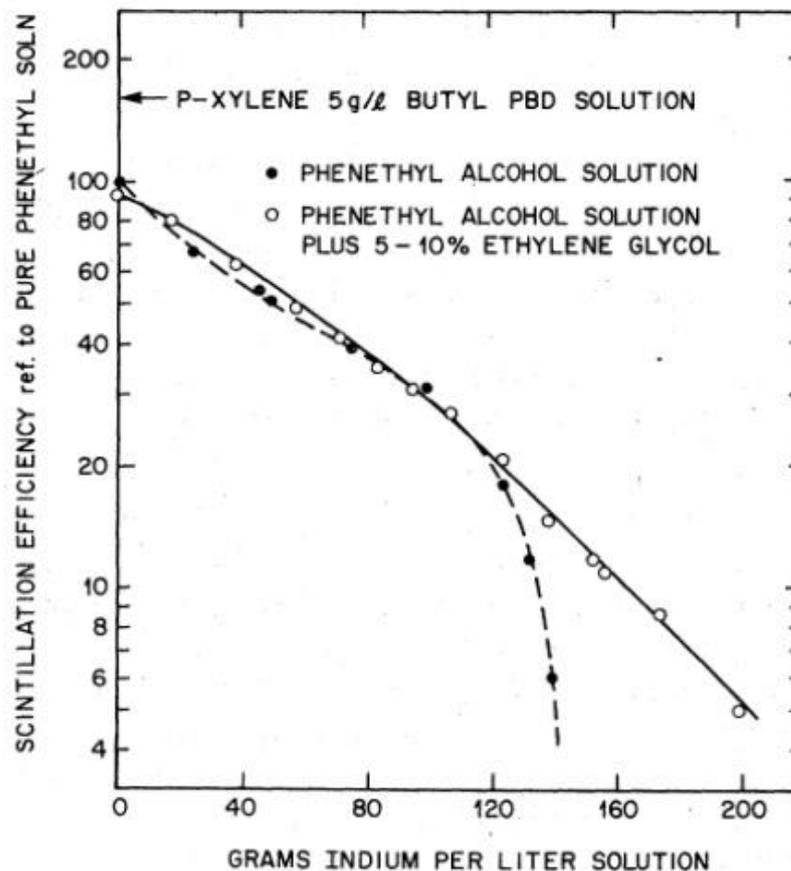


Рисунок 1.16 – Зависимость сцинтилляционной эффективности индийсодержащего жидкого сцинтиллятора от концентрации металла [72]

Работа [73] также посвящена сцинтилляторам, содержащим трифторацетат индия и приготовленным на основе ксилола в смеси с фенилэтиловым спиртом. В

соответствии с авторским определением содержание фенилэтилового спирта «минимально».

Сравнение результатов [71; 72] с результатами [73] не в пользу последних: уже при 5%-ной концентрации металла световыход уменьшается в четыре раза, по сравнению со сцинтиллятором «стандартного состава», а при 10%-ной – в восемь раз (Таблица 1.9).

В работе [74] описан сцинтиллятор, приготовленный на основе эмульсионного ксилолсодержащего ЖС (ЕХ-Н) производства Dojindo Laboratories с добавкой поверхностно-активного вещества. Индий вводили в виде четырехводного хлорида, а в качестве сцинтилляционных добавок использовали (ВРО – первичная добавка) и bis-MSB (сместитель спектра). Установлено, что концентрация металла, соответствующая массовой доле 7,5%, приводит к двукратному снижению световыхода. Сцинтиллятор охарактеризован и другими параметрами: прозрачностью (длиной ослабления света в «е» раз) и энергетическим разрешением, измеренным в цилиндрической кварцевой кювете длиной 1 м и диаметром 5 см. Свет снимали с обоих концов кюветы. Жидкий сцинтиллятор с концентрацией металла 7,5% обладает двумя компонентами высвечивания: длинной (155 см) и короткой (20 см). Энергетическое разрешение для электронов с энергией 477 кэВ, практически не зависит от положения источника и составляет в среднем 11% для концентрации индия 5% и 13% для 7,1%.

Таблица 1.9 – Свойства индийсодержащего жидкого сцинтиллятора [73]

Массовая доля индия, %	Световыход, отн. ед.	Прозрачность, см
0	315	155
5	88	54
10	37	45

В 2001 году Рагхаван (Raghavan) описал свойства двух новых In-содержащих ЖС [75], ориентированных на проект LENS (Low-Energy Neutrino Spectroscopy): на

основе α -метилнафталина и на основе псевдокумола с массовой долей металла, достигающей 16%. Прозрачность ЖС на основе псевдокумола, содержащего 9% In, составляет 2 м. Световыход новых сцинтилляторов значительно выше световыхода In-ЖС, описанных в [71-73]. К сожалению, в статье ничего не говорится о природе индийсодержащей добавки. Очевидно, что по этой причине, а также из-за токсичности и невысокой температуры вспышки обоих растворителей эти работы не получили последующего развития.

Дальнейший прогресс в разработке индийсодержащих ЖС также связан с проектом LENS. Для получения сцинтиллятора, соответствующего требованиям эксперимента (содержание металла в районе 50 г/л, высокие световыход и прозрачность в области собственного излучения, долговременная устойчивость, радиационная чистота), двумя группами этой коллаборации развивались параллельные подходы [76], отличающиеся, в первую очередь природой металлсодержащей добавки:

- β -дикетонаты индия;
- соли карбоновых кислот (карбоксилаты) индия.

В соответствии с первым из них, разработан ЖС на основе анизол с использованием ацетилацетоната индия [77; 78]. Полученный In-ЖС с содержанием металла 52 г/л обладал хорошим световыходом и был достаточно прозрачен (Таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Свойства индийсодержащего жидкого сцинтиллятора [77; 78]

Основное вещество	Анизол
In-содержащая добавка	Ацетилацетонат индия
Концентрация In, г/л	52
Первичная добавка	ВРО; 100 г/л
Световыход, фотон/МэВ	7000
Прозрачность (430 нм) без ВРО, м	3 – 5

Л.Б. Безруковым с соавторами [79; 80] в качестве индийсодержащих добавок использованы карбоксилаты этого металла, которые вводили в псевдокумол методом жидкостной экстракции. Авторы установили следующее:

- карбоксилаты индия с числом атомов углерода менее пяти могут быть введены в органический растворитель только в присутствии комплексообразователей (например, триизоамилфосфиноксида);
- карбоксилаты с числом атомов углерода более пяти растворяются в псевдокумоле непосредственно.

Наилучшие результаты получены с двумя солями: изовалератом и 2-метилвалератом. Окончательный выбор основан на свойствах исходных карбоновых кислот: работа с 2-метилвалериановой кислотой более безопасна, чем с изовалериановой. Поэтому ЖС, приготовленный на основе 2-метилвалерата индия, исследован наиболее полно. У этого сцинтиллятора, содержащего в качестве первичной добавки ВРО, а в качестве вторичной bis-MSB, высокий световыход, он прозрачен к собственному излучению и стабилен в течение более, чем двух лет [79; 80] (Таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Свойства индийсодержащего жидкого сцинтиллятора [79; 80]

Основное вещество	Псевдокумол
In-содержащая добавка	2-Метилвалерат
Концентрация In, г/л	54,1
Световыход*, %	68
Прозрачность (430 нм), м	2,8

*Относительно ЖС на основе псевдокумола, содержащего 4 г/л ВРО и 15 мг/л bis-MSB.

В работе [81] подведены итоги многолетней работы авторов в этом направлении. Ими исследованы: зависимость световыхода от концентрации металла (Рису-

нок 1.17); прозрачность; энергетическое разрешение сцинтиллятора. По уточненным данным световыход индийсодержащего жидкого сцинтиллятора с массовой долей металла 6%, что соответствует 55 г/л, составляет 9000 фотонов/МэВ.

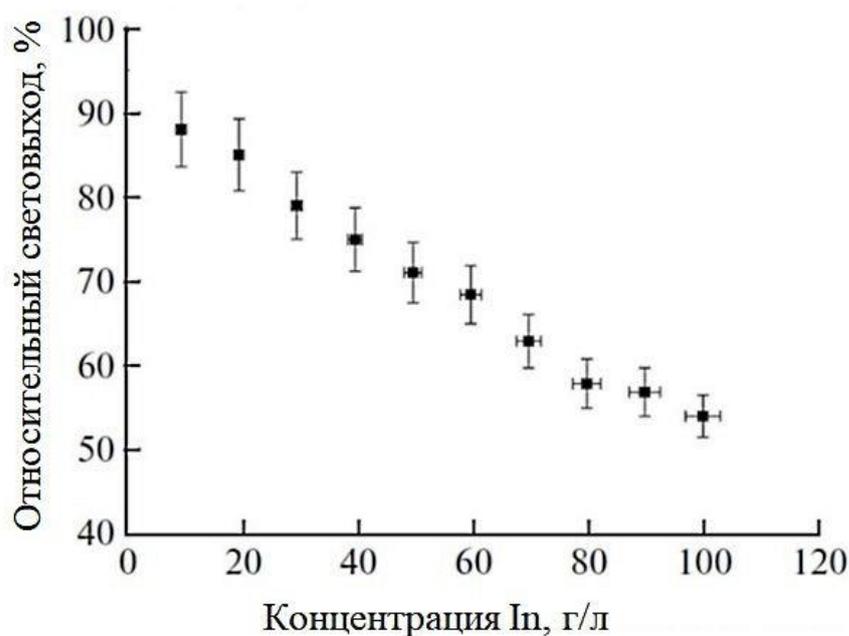


Рисунок 1.17 – Влияние концентрации индия на световыход индийсодержащего жидкого сцинтиллятора на основе псевдокумола [81]

Иттербийсодержащие жидкие сцинтилляторы. Иттербийсодержащие жидкие сцинтилляторы (Yb-ЖС) относятся к материалам «двойного применения» и интересны как с точки зрения экспериментов по регистрации солнечных нейтрино (проект LENS) [82; 83]



так и для поиска двойного β -распада ${}^{176}\text{Yb}$ [84 – 86].

В коллаборации LENS были развиты два подхода к разработке Yb-ЖС [87]. Каждый из них основан на технологии жидкостной экстракции. Группа Рагхавана, которой удалось получить Yb-ЖС с содержанием металла 15% (Рисунок 1.18), использовала в качестве металлосодержащей добавки 2-метилгексаноат иттербия [82]. К сожалению, о составе сцинтиллятора больше ничего не известно.

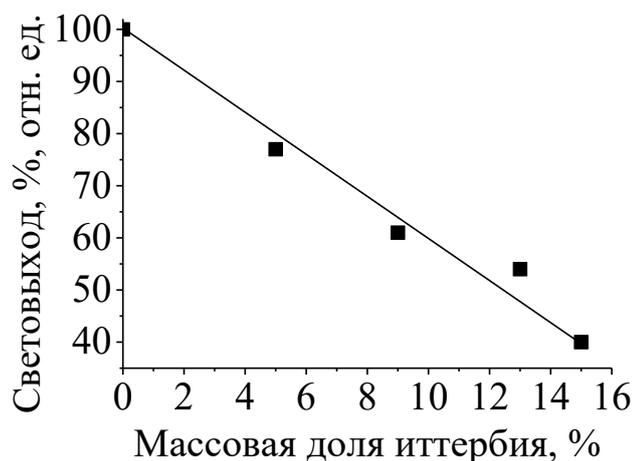


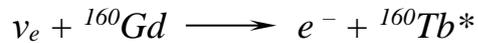
Рисунок 1.18 – Зависимость световыхода Yb-содержащих ЖС от концентрации металла (по данным [82])

Другой подход развит в исследованиях группы Л.Б. Безрукова [88]. Как основное вещество авторы использовали псевдокумол, а в качестве иттербийсодержащей добавки – хлорид этого металла. В качестве экстрагентов использованы нейтральные фосфорорганические соединения: дибутилбутилфосфонат и триизоамилфосфиноксид. Авторам удалось получить устойчивые во времени (> 1,5 лет) иттербийсодержащие жидкие сцинтилляторы с высокой концентрацией металла, обладающие, тем не менее, существенным недостатком – невысоким световыходом (Таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Свойства иттербийсодержащего жидкого сцинтиллятора [88]

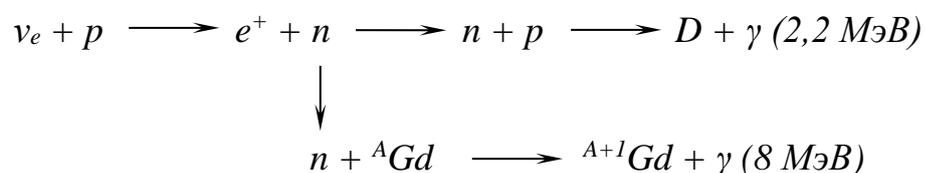
Концентрация Yb в присутствии 50% дибутилбутилфосфоната 38% триизоамилфосфиноксида	76 г/л 72 г/л
Первичная добавка	ВРО
Сместитель спектра	bis-MSB
Световыход, %, относительно ВС 505 50% дибутилбутилфосфоната – 76 г/л, 38% триизоамилфосфиноксида – 72 г/л	23 38

Гадолинийсодержащие органические сцинтилляторы. Получение гадолинийсодержащих органических сцинтилляторов привлекает к себе особый интерес. С одной стороны, изотоп ^{160}Gd так же, как и ^{176}Yb имеет перспективу использования в экспериментах по регистрации солнечных нейтрино [82; 83; 89]



и для поиска двойного β -распада [85; 86]. С другой стороны, высокое содержание ^{155}Gd и ^{157}Gd в естественной смеси и высокие сечения захвате тепловых нейтронов этими изотопами (Таблица 1.1) оставляет гадолинийсодержащие органические сцинтилляторы практически без конкурентов в экспериментах по исследованию нейтринных осцилляций.

Принципиальный подход к использованию гадолинийсодержащих органических сцинтилляторов по второму направлению основан на регистрации электронного антинейтрино в реакции обратного β -распада на протоне. Впервые этот метод был предложен Райнесом и Коуэном с соавторами [90]. Суть его в следующем. Нейтрон, образующийся в результате обратного β -распада, замедляется до тепловых энергий в сцинтилляторе с высоким содержанием водорода и захватывается протоном с выделением γ -кванта с энергией 2,2 МэВ. Регистрация γ -излучения, возникающего при захвате протоном теплового нейтрона, является задержанной по отношению к мгновенному выделению энергии отдачи позитрона и нейтрона и двух аннигиляционных фотонов ($E_\gamma = 0,511$ МэВ). Таким образом, суть предложенного метода состоит в следующем: для уменьшения времени жизни теплового нейтрона и увеличения энергии γ -квантов, выделяемых при его захвате, используется гадолинийсодержащий органический сцинтиллятор с массовой долей металла порядка 0,1%. Энерговыведение при захвате нейтрона ядрами ^{155}Gd и ^{157}Gd составляет около 8 МэВ [29], а сечение захвата тепловых нейтронов естественной смесью изотопов гадолиния на 5 порядков выше, чем для протия [29]:



Гадолинийсодержащие жидкие сцинтилляторы. Пожалуй, самыми востребованными среди элементосодержащих органических сцинтилляторов являются жидкие гадолинийсодержащие (Gd-ЖС). Только они изготовлены в количествах, превышающих сотни тонн. В целом ряде экспериментов:

- завершенных (Красноярск [91– 93], Chooz [94], Palo Verde [95]);
 - работающих в настоящее время (Daya Bay [96 – 100], Double Chooz [101 – 110], Reno [111 – 115]), NEOS [116];
 - обсуждаемых и обсуждавшихся (Angra [117], Kaska [118], Braidwood [119])
- использованы, используются или запланированы к использованию Gd-содержащие жидкие сцинтилляторы.

Для получения Gd-ЖС используются элементосодержащие добавки, относящиеся к различным классам соединений:

- соли минеральных кислот;
- соли карбоновых кислот;
- комплексные соединения.

Что касается технологических приемов, то оба из них, как растворение предварительно синтезированной добавки, так и жидкостная экстракция, находят применение.

Рядом коммерческих фирм, к которым, в первую очередь, относятся «Saint-Gobain Crystals» и «Eljen technology» – разработаны и успешно производятся гадолинийсодержащие жидкие сцинтилляторы.

Фирма «Saint-Gobain Crystals» предлагает два сцинтиллятора [38]: BC-521 и BC-525. BC-521 производится на основе псевдокумола и обладает высоким световыходом (68% относительно антрацена при концентрации гадолиния 0,5% и 57% относительно антрацена при концентрации металла 1%) и высокой прозрачностью, превышающей 4 метра. Показатель преломления – 1,50. Однако температура вспышки этого сцинтиллятора, обусловленная свойствами основного вещества (псевдокумола) слишком низка и составляет 44 °С. BC-525 изготавливают на ос-

нове минерального масла с добавками псевдокумола и 2-этоксиэтанола. Этот сцинтиллятор при концентрации гадолиния 0,5% имеет световыход 55% относительно антрацена и прозрачность, превышающую 4,5 м. Температура вспышки – 81 °С. Показатель преломления – 1,49.

Судя по краткому описанию, состав сцинтилляторов фирмы «Eljen technology» весьма близок продукции «Saint-Gobain Crystals». Свойства EJ-331 [39] напоминают свойства BC-521:

- световыход относительно антрацена при концентрации гадолиния 0,5% – 68%;
- прозрачность – более 4 м;
- показатель преломления – 1,50;
- температура вспышки – 44 °С.

Свойства EJ-335 [39] близки свойствам BC-525:

- световыход относительно антрацена при концентрации гадолиния 0,25% – 55%;
- прозрачность – более 4,5 м;
- показатель преломления – 1,49;
- температура вспышки – 64 °С.

К сожалению, ни один из этих производителей не раскрывает природу Gd-содержащих добавок, и поэтому данная информация не может представлять особого интереса с точки зрения дальнейшего развития исследований.

Первые и достаточно многочисленные описания гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов связаны с использованием в качестве элементосодержащей добавки нитрата металла. Принципиальные затруднения в этом направлении связаны с отсутствием у нитрата гадолиния растворимости в органических веществах, традиционно применяемых для получения жидких сцинтилляторов. Поэтому для достижения результата, как правило, использовали смеси, состоящие из активного в сцинтилляционном отношении растворителя (ксилола, атмосферного соляра, изо-

пропилбифенила, псевдокумола, фенилксилилэтана, α -метилнафталина, α -гидрокситолуола, диизопропилнафталина [94; 120 – 123]) со вторичным растворителем, например, спиртом (гексиловым, этиловым или метиловым [120]) или трибутилфосфатом [122].

Другая возможность состоит в использовании в качестве металлосодержащей добавки предварительно синтезированного комплексного соединения нитрата гадолиния с нейтральным фосфорсодержащим лигандом (трибутилфосфиноксидом [121], например).

В отдельных случаях (например, при использовании в качестве основы гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора смеси о-гидрокситолуола с трибутилфосфатом [122]) удалось достичь достаточно высокого содержания металла, достигающего до 10% по массе. Однако необходимость использования в этом случае высокой концентрации вторичного растворителя (трибутилфосфата) стало причиной низких значений световыхода и прозрачности сцинтиллятора (Таблица 1.13), к тому же резко снижающихся с увеличением концентрации гадолиния (Рисунок 1.19).

Таблица 1.13 – Свойства гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора, описанного в [122]

Технология	Растворение элементосодержащей добавки
Основное вещество	α -Гидрокситолуол
Соразтворитель	Трибутилфосфат
Gd-содержащая добавка	Нитрат гадолиния
Концентрация Gd	10%
Световыход*	0,34 фотоэлектрона/кэВ
Прозрачность (430 нм)	1,42 м
Устойчивость показателей	> 1 года

*Сигнал на выходе ФЭУ

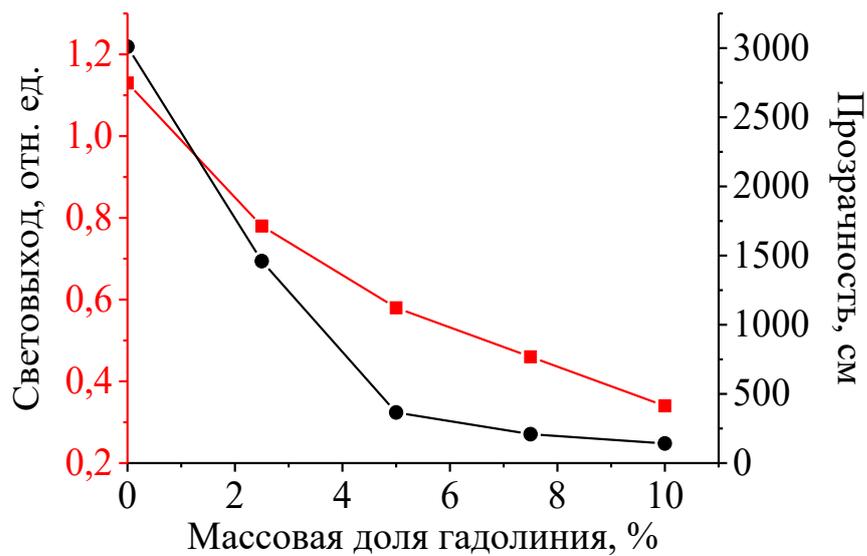


Рисунок 1.19 – Зависимость световыхода и прозрачности Gd-содержащих ЖС от концентрации металла по данным [122]. Красный цвет – световыход, черный – прозрачность

В работе [124] описан метод получения органических сцинтилляторов, содержащих элементы III группы, включая лантаноиды и актиноиды. Суть его, как и в предыдущем случае, состоит в использовании в качестве элементосодержащих добавок комплексных соединений нитратов элементов с трибутилфосфатом. У гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора на основе псевдокумола, полученного этим методом и содержащего 3% металла, световыход составляет 70% относительно сцинтиллятора «стандартного состава».

Несмотря на некоторые успехи в этом направлении, у всех гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов, приготовленных на основе нитрата гадолиния, обнаружился ряд недостатков, резко ограничивающих их использование в крупномасштабных экспериментах:

- недостаточный световыход;
- несоответствие требованиям пожарной безопасности;
- токсичность;
- низкая временная стабильность.

Последний из них, пожалуй, является самым существенным. Наиболее подробные исследования устойчивости гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора проведены в коллаборации Chooz [94]. Установлено, что всего за 240 дней прозрачность сцинтиллятора, разработанного в коллаборации, снизилась в «е» раз.

В работе [123] описан Gd-ЖС на основе декалина. Приведены данные о его устойчивости. Однако эта статья вряд ли представляет интерес с материаловедческой точки зрения, поскольку в ней не раскрывается природа гадолинийсодержащей добавки.

Современный этап развития исследований в области разработки Gd-содержащих ЖС связан с использованием в качестве элементосодержащих добавок двух групп соединений этого металла:

- солей гадолиния и карбоновых кислот (карбоксилатов);
- комплексных соединений гадолиния с β -дикетонами (β -дикетонатов).

Карбоксилаты гадолиния – вещества, устойчивые ко многим видам воздействий и, при наличии в их молекулах более пяти атомов углерода, достаточно растворимы в ряде органических растворителей, применяемых для получения жидких сцинтилляторов. Впервые карбоксилат гадолиния (его октаноат) был использован для получения Gd-ЖС Ю.А. Марковым и О.Г. Ряжской [125]. В качестве растворителя выбран уайт-спирит. Полученный сцинтиллятор содержал много протонов в единице объема, был достаточно прозрачен, но обладал невысоким световыходом даже при низкой концентрации металла (Таблица 1.14).

Коллаборацией Palo Verde проведены подробные исследования по разработке и изучению свойств жидкого гадолинийсодержащего сцинтиллятора (Таблица 1.15). В качестве металлосодержащей добавки использован 2-этилгексаноат гадолиния. Этот Gd-ЖС имел хороший световыход, высокое содержание водорода, был достаточно безопасен в использовании и устойчив во времени. Снижение световыхода нового сцинтиллятора происходило со скоростью всего 0,03% в сутки [126; 127].

Таблица 1.14 – Свойства гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора, описанного в [125]

Технология	Растворение элементосодержащей добавки
Основное вещество	Уайт-спирит
Gd-содержащая добавка	Октаноат гадолиния
Концентрация Gd	2,4 г/л
Первичная добавка	РРО
Сместитель спектра	РОРОР
Световыход, отн. антрацена	30%
Прозрачность ($\lambda = 440$ нм)	3,4 м

Таблица 1.15 – Свойства гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора, описанного в [126; 127]

Технология	Растворение элементосодержащей добавки
Основное вещество	Псевдокумол : минеральное масло = 2 : 3
Gd-содержащая добавка	2-этилгексаноат гадолиния
Концентрация Gd	0,1%
Световыход	55,3% отн. антрацена
Прозрачность на 440 нм	10,5 м
Время набора данных	2 года

Большая работа по получению и исследованию Gd-ЖС проведена в коллаборации Double Choоз. Коллаборация учла предыдущий отрицательный опыт проекта Choоз и предъявила к сцинтиллятору жесткие требования:

- химическая стабильность Gd-содержащей добавки и других компонентов ЖС;
- совместимость с иными материалами, входящими в состав детектора;
- прозрачность;

- высокий световыход;
- радиационная чистота;
- достаточная растворимость Gd-содержащей добавки в основном веществе сцинтиллятора;
- стабильность свойств ЖС в течение нескольких лет набора данных.

Дополнительные требования сформулированы и к самому процессу производства ЖС. Например, весь объем сцинтиллятора был изготовлен за одну технологическую операцию. Это обеспечило полную идентичность обоих детекторов, включая, одинаковую концентрацию ядер-мишеней и одинаковую скорость старения сцинтиллятора.

В качестве основы выбрана смесь фенилксилилэтана с додеканом в соотношении 20:80. Первый из растворителей «обеспечивает» сцинтилляционную эффективность, второй – необходимое количество протонов в единице объема. Оба из них достаточно безопасны: температура вспышки фенилксилилэтана – 145 °С, додекана – 74 °С. Световыход «стандартного сцинтиллятора» на этой основе составил 78% от световыхода «стандартного сцинтиллятора» на основе чистого фенилксилилэтана [101].

Для использования в эксперименте приготовлено более 20 м³ Gd-ЖС, содержащего в качестве элементосодержащей добавки дипивалоилметанат гадолиния (один из β -дикетонатов этого элемента). Однако на этапе предварительных исследований коллаборацией рассматривалось бóльшее количество вариантов и поэтому изначально были разработаны два семейства [101 – 103, 105, 106] Gd-содержащих ЖС:

- с использованием β -дикетонатов гадолиния;
- с использованием карбоксилатов гадолиния.

Что касается первого направления, то оно основано на предыдущих исследованиях β -дикетонатов лантаноидов, опубликованных в [128; 129]. Первые результаты исследований ЖС, содержащего β -дикетонат гадолиния, выполненных колла-

борацией Double Chooz, были представлены на совещании по будущим экспериментам в области нейтрино низких энергий (Workshop on Future Low Energy Neutrino Experiments, TU Munich, Munich, 9-11 October, 2003). Простейший дикетонат (ацетилацетонат) гадолиния растворяли в фенилксилилэтаноле, и сцинтиллятор, приготовленный на этой основе, показал хороший световыход и высокую временную устойчивость. Однако растворимость ацетилацетоната гадолиния оказалась недостаточной в базовом растворителе эксперимента Double Chooz (фенилксилилэтан : додекан = 20:80). Поэтому исследования по подбору металлосодержащей добавки были продолжены и закончились выбором дипивалоилметаната гадолиния [130; 131]. Дополнительными преимуществами этого соединения перед ацетилацетонатом оказались бóльшая устойчивость и способность к сублимации, предоставляющая возможность для более эффективной очистки. В Таблице 1.16 суммированы свойства Gd-ЖС на основе дипивалоилметаната гадолиния, разработанного в коллаборации Double Chooz [101; 110].

Таблица 1.16 – Свойства гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора, описанного в [110]

Технология	Растворение элементосодержащей добавки
Основное вещество	Фенилксилилэтан : додекан = 1 : 4
Gd-содержащая добавка	Дипивалоилметанат гадолиния
Концентрация Gd, %, масс. доли	0,123
Световыход, %, отн. BC-505	48,1

Другая группа этой же коллаборации (под руководством Л.Б. Безрукова) занималась разработкой экстракционного способа получения сцинтиллятора с использованием карбоксилатов гадолиния с длиной цепи от 4 до 8 атомов углерода [132]. Авторами проведены следующие исследования:

- изучена возможность получения ЖС на основе ряда растворителей (псевдо-

кумола, додекана, фенилксилилэтана, светлого минерального масла, уайт-спирита);

- исследовано влияние на свойства сцинтиллятора чистоты всех его компонентов, включая соединения гадолия и сцинтилляционные добавки;
- исследована экстракция гадолия карбоновыми кислотами с числом атомов углерода в молекуле от четырех до восьми;
- показано, что в наилучшей степени происходит экстракция солей гадолия состава $GdR_3 \cdot 3HR \cdot mH_2O$ (где R – кислотный остаток, $m=1 \div 2$ и зависит от используемого растворителя).

Наилучшие сцинтилляционные характеристики (световыход, прозрачность) получены с использованием 2-метилвалерата гадолия. Однако этот сцинтиллятор не использован в детекторе Double Chooz и рассматривался коллаборацией в качестве запасного варианта.

Гадолийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. Пионером в области получения гадолийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (Gd-ПС) является Дж.Б. Гзирр (J.B. Gzirr) [133]. В качестве элементосодержащей добавки он использовал бензоилацетонат гадолия, а в качестве основы – преполимеризат фирмы «Nuclear Enterprise», NE-120 (частично заполимеризованный винилтолуол). После дополимеризации автором получены два образца, с содержанием гадолия 0,1% и 0,2%. Введение 0,1% металла снижает световыход до 42%, а 0,2% – до 15% относительно сцинтиллятора стандартного состава.

В работе [134] описаны сцинтилляторы на основе полиметилметакрилата (ПММА). Максимальная концентрация гадолия – 2,1 г/л, что примерно соответствует массовой доле 0,25%. Световыход при введении металла не претерпевает такого резкого снижения как в случае [133] и составляет 0,72 от световыхода сцинтиллятора «стандартного состава». Ценность этой работы с материаловедческой точки зрения невелика, так как авторы не указали, какое вещество использовано в качестве гадолийсодержащей добавки.

В упомянутой выше работе [124] описан метод получения пластмассовых

сцинтилляторов на основе полистирола, поливинилтолуола и полисилоксана, содержащих в качестве гадолинийсодержащей добавки комплексное соединение нитрата металла с трибутилфосфатом. К сожалению, никакой информации о свойствах новых материалов авторы не предоставили.

В работе [135] подробно описаны состав, метод получения и свойства (люминесцентные, концентрационная зависимость световыхода, эффективность регистрации тепловых нейтронов) нового Gd-ПС на основе полистирола. Авторам удалось ввести в полимер до 3% металла. Световыход этого материала составляет 75% относительно образца «стандартного состава». Новые сцинтилляторы имеют высокую чувствительность к тепловым нейтронам. Так, эффективность регистрации тепловых нейтронов образцом толщиной 13 мм, содержащим 0,5% гадолиния, составляет 46%. Однако вряд ли эти сцинтилляторы могут быть востребованы в заметных количествах. Дело в том, что в качестве элементосодержащей добавки использован изопропилат гадолиния, вещество нестойкое в присутствии следов влаги. Поэтому ожидать от этих Gd-ПС стабильности свойств даже в течение короткого интервала времени не приходится.

Авторы публикации [136] описывают новый гадолинийсодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе бисфенола А (эпоксидная смола), отвержденного в присутствии вулканизатора аминной природы. Полученный Gd-ПС, содержащий 0,1% металла, имеет световыход 7% относительно антрацена и прозрачность 50 см.

В диссертационной работе [137] подробно описаны исследования по получению Gd-содержащих пластмассовых сцинтилляторов. На наш взгляд, основные результаты (в контексте настоящей работы) состоят в следующем:

– впервые предложено использование в качестве гадолинийсодержащих добавок для получения ПС на основе полистирола комплексных соединений фенолбутирата и фенолвалерата гадолиния с трифенилфосфиноксидом, $Gd(PhB)_3(TPPO)_2$ и $Gd(PhV)_3(TPPO)_2$, соответственно, с массовой долей металла от 0,1% до 3,0%. При

этом световыход находится в пределах от 98 % до 75 % по отношению к ПС «стандартного состава»;

– впервые для получения Gd-ПС на основе полистирола и его сополимеров с полиметилметакрилатом использовано комплексное соединение состава $Gd(PhB)_2(MA)(TRPO)_2$ (где МА – остаток метакриловой кислоты), ковалентно связывающееся с макромолекулами полимера. Максимальная концентрация металла в сцинтилляторе – 1,5%. При этом световыход Gd-ПС на основе полистирола составляет 75%, а световыход Gd-ПС на основе сополимера – 78% относительно ПС «стандартного состава»;

– впервые для получения Gd-ПС на основе полистирола в качестве элементосодержащей добавки использован олигомер состава $[Gd(PhB)_2(MA) TRPO_2]PS$. Содержание гадолиния в новом материале – 1%, световыход – 70% по отношению к сцинтиллятору «стандартного состава».

1.6. Органические сцинтилляторы, содержащие «тяжелые» элементы

При прохождении жесткого электромагнитного излучения (γ - и рентгеновского) через вещество в зависимости от энергии квантов и элементного состава поглотителя происходят три процесса:

- фотоэлектрический эффект;
- комптоновское рассеяние;
- образование пар.

Вследствие специфического состава органических сцинтилляторов (ограниченность легкими элементами, такими, как С, Н, N, О) вероятность первых двух процессов, определяющих эффективность регистрации рентгеновского и низкоэнергетического γ -излучения, мала. Единственным способом совершенствования ОС в этом направлении является введение в их состав атомов «тяжелых» элементов, таких как свинец, олово, висмут и некоторых других. «Утяжеленные» пласт-

массовые и жидкие сцинтилляторы представляют интерес для создания калориметров полного поглощения, дозиметрии рентгеновского и γ -излучения. Введение в состав органических сцинтилляторов «тяжелых» элементов приводит к увеличению коэффициента линейного ослабления электромагнитного излучения. Наиболее ярко этот эффект начинается проявляться при энергиях ниже 100 кэВ (Рисунок 1.20).

Публикаций, в которых описаны ОС, содержащие «тяжелые» элементы достаточно для подготовки отдельного обзора на эту тему. В настоящем разделе мы коснемся лишь классов соединений, используемых в качестве элементосодержащих добавок, и основных свойств таких сцинтилляторов. Подходы, применяемые при разработке как жидких, так и пластмассовых сцинтилляторов с «тяжелыми» элементами, достаточно близки и связаны, в первую очередь, с достижениями химии элементоорганических соединений.

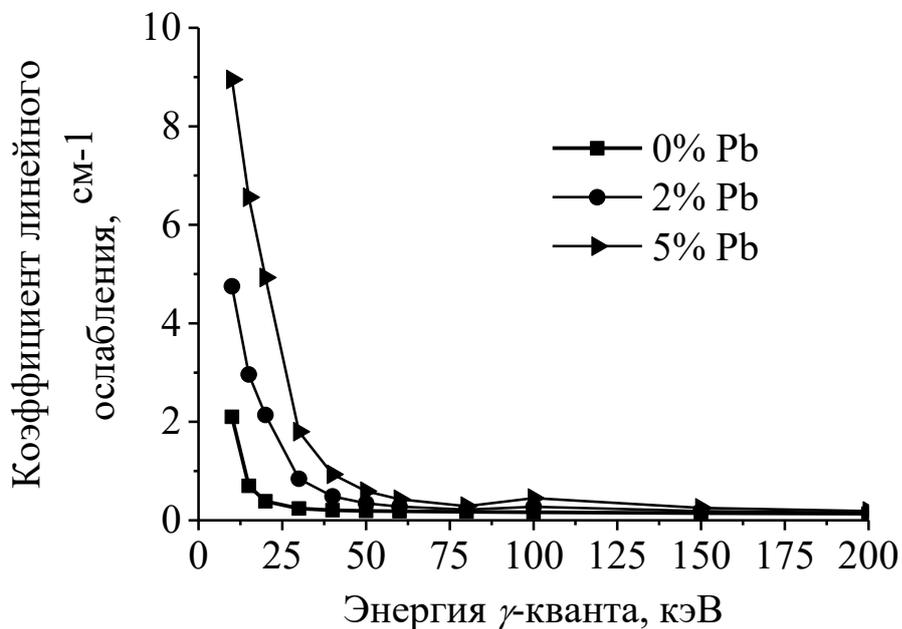


Рисунок 1.20 – Зависимость коэффициента линейного ослабления свинецсодержащим пластмассовым сцинтиллятором EJ-256 от энергии γ -кванта (по данным [39])

Хорошо известно, что переходные элементы IV – VI групп Периодической системы способны к образованию ковалентных связей с атомами углерода. Некоторые из таких соединений обладают достаточной растворимостью в полимерных и жидких сцинтилляционных композициях, а также высокой устойчивостью к кислороду, влаге и повышенной температуре. Среди них металлоорганические соединения ароматического ряда [138 – 146] (дифенилртуть, тетрафенилсвинец, тетрафенилолово, трифенилвисмут, трифенилмышьяк, тетра(4-этилфенилолово), три(4-этилфенил)винилолово), алифатического [147 – 149] (тетраметилолово, тетрабутилолово, трибутилоловогептаноат) и карбоксилаты [63; 143] (пивалоат висмута, бутират свинца и другие).

Органические сцинтилляторы, содержащие «тяжелые» элементы коммерчески доступны и выпускаются фирмами «Saint-Gobain Crystals» и «Eljen technology». Обе из них производят пластмассовые Pb-содержащие сцинтилляторы: BC-452 [38] (основа – поливинилтолуол, массовая доля свинца – 1% или 2%) и EJ-256 [39] (основа – поливинилтолуол, массовая доля свинца – до 5%), соответственно.

Введение любого тяжелого элемента приводит к значительному снижению световыхода органического сцинтиллятора (Рисунок 1.21).

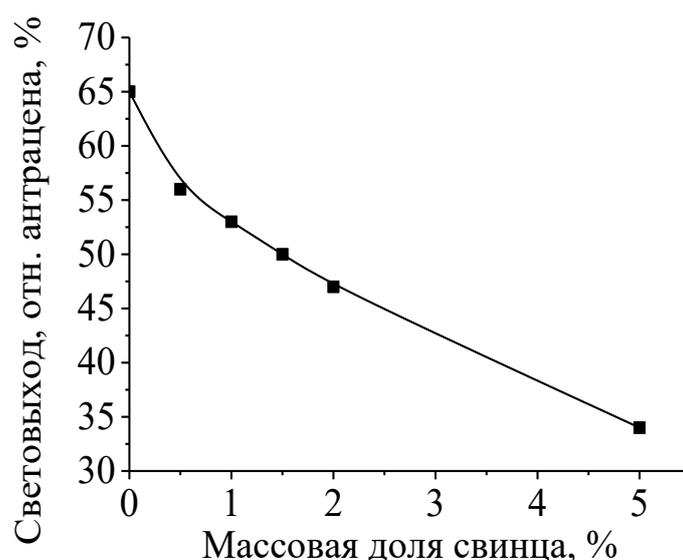


Рисунок 1.21 – Зависимость световыхода пластмассового сцинтиллятора EJ-256 от концентрации свинца (по данным [39])

1.7. Выводы к главе

Доступность, низкий собственный радиоактивный фон, устойчивость к воздействиям окружающей среды – вот основные факторы, определяющие интерес к органическим сцинтилляторам при разработке долговременных крупномасштабных экспериментов в различных областях современной фундаментальной физики. Естественным ограничением их использования является низкая эффективность регистрации отдельных видов излучений. Такая особенность свойств ОС связана с их элементным составом. Однако молекулярный характер люминесценции органических сцинтилляторов дает возможность направленного изменения их свойств.

В настоящее время накоплен значительный опыт модификации элементного (изотопного) состава ОС, введения в них соединений элементов, придающих новые свойства и, в первую очередь, повышающих эффективность регистрации отдельных видов излучений. Наиболее значительные результаты достигнуты в получении сцинтилляторов, содержащих металлы третьей группы и «тяжелые» элементы.

Использование гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов в крупномасштабных экспериментах позволило в последние годы достичь заметных успехов в области нейтринной физики.

Дальнейшие исследования в этом направлении, использование новых технологий (в том числе и нано-) позволят существенным образом расширить спектр доступных элементосодержащих органических сцинтилляторов.

Глава 2. Жидкие сцинтилляторы для нейтринного эксперимента DAYA BAY

2.1. Цели, результаты и общая характеристика эксперимента DAYA BAY

В 1930 г. для объяснения непрерывного спектра электронов, наблюдаемого в процессах бета-распада, В. Паули высказал предположение о существовании нейтрино. Открыты же эти частицы были только в 1956 г. в эксперименте Ф. Райнеса и К. Коуэна [90; 150]. Из-за того, что их рождение и регистрация сопровождались появлением электрона и позитрона, они были названы электронными антинейтрино. В 1962 г. был открыт новый тип нейтрино (мюонных) – частиц, возникновение и детектирование которых сопровождалось рождением или уничтожением мюона [151]. Наконец, третье поколение этих частиц было экспериментально зарегистрировано только в 2000 г. [152] – рождение их сопровождается появлением или исчезновением тау-лептона (тау-нейтрино). Таким образом, в настоящее время известно существование трех видов нейтрино и их античастиц: электронных, мюонных и тау. Каждый из них характеризуется своим квантовым числом – ароматом.

В экспериментах, в которых нейтрино проходили достаточно большое расстояние на пути к детектору, было установлено, что их аромат не сохраняется. Нейтрино одного аромата, могли быть зарегистрированы как частицы другого. Более того, оказалось, что вероятность сохранения аромата или появления нейтрино другого аромата периодически меняется в зависимости от отношения L/E , где L – расстояние между источником и детектором нейтрино, а E – энергия частицы. Это явление получило название нейтринных осцилляций. Эффект осцилляций нейтрино был предсказан в 1957 г. [153; 154] выдающимся физиком Б.М. Понтекорво.

Впоследствии, существование нейтринных осцилляций было подтверждено рядом экспериментов с солнечными [155 – 162], атмосферными [163], реакторными [164] и ускорительными нейтрино [165; 166] и их античастицами. При этом наблю-

дались переходы между электронными и мюонными нейтрино, а также между мюонными и тау-нейтрино. Другими словами, наблюдалось смешивание первого и второго, с одной стороны, и, второго и третьего, с другой стороны, поколений нейтрино. Смешивание же первого и третьего поколений обнаружено не было. Зарегистрировать это явление поставили своей целью сразу несколько экспериментов. Среди них эксперименты с ускорительными: T2K (Япония), NOvA (США) и реакторными антинейтрино: Daya Bay (Китай), Double Chooz (Франция), RENO (Южная Корея).

В общем случае смешивание трех поколений нейтрино описывается в Стандартной модели тремя углами смешивания (θ_{12} , θ_{23} , θ_{13}) и одной фазой (δ_{CP}), ответственной за нарушение CP-четности. В то время как углы θ_{12} и θ_{23} уже были измерены в нейтринных экспериментах, значение угла θ_{13} , описывающего смешивание электронного и тау-нейтрино, оставалось неизвестным. В ряде экспериментов были получены лишь верхние его пределы, из чего можно было заключить, что значение $\sin^2 2\theta_{13}$ не превышает 0,15. Таким образом, стало очевидно, что даже, если значение θ_{13} и не равно нулю, то оно весьма мало и сильно отличается от значений углов смешивания $\theta_{12} = 34$ и $\theta_{23} = 45$. Величина этого угла имеет принципиальное значение. При $\theta_{13} = 0$ теряется возможность измерения в осцилляционных экспериментах фазы δ_{CP} – параметра в современной космологии, фундаментально важного для понимания барио- и лептогенезиса.

Первые указания на ненулевое значение θ_{13} получены в ускорительных экспериментах T2K (Япония) и MINOS (США) и в реакторном эксперименте Chooz, в которых, однако, статистическая значимость результата не превышала 2,5 стандартных отклонений. В марте 2012 г. в реакторном эксперименте Daya Bay впервые было надежно измерено значение угла смешивания θ_{13} . Квадрат синуса его удвоенного значения оказался равным $\sin^2 2\theta_{13} = 0,092 \pm 0,016$ (стат.) $\pm 0,005$ (сист.) и имел статистическую значимость примерно 5,2 стандартных отклонений [98]. Вскоре это открытие подтвердил результат, полученный в реакторном эксперименте RENO (Южная Корея): близкое значение $\sin^2 2\theta_{13}$ было измерено со статистической

значимостью около 4,9 стандартных отклонений [114]. В июле 2012 г. на основе дополнительно накопленной информации коллаборация Daya Bay уточнила свой первоначальный результат. Теперь величина $\sin^2 2\theta_{13} = 0,089 \pm 0,010$ (стат.) $\pm 0,005$ (сист.) стала известна со статистической значимостью около восьми стандартных отклонений. Таким образом, на настоящий момент угол смешивания θ_{13} , самый неопределенный еще до недавнего времени, оказался измеренным с рекордной точностью – лучшей, чем углы смешивания θ_{12} и θ_{23} .

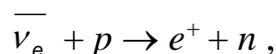
Основным требованием к эксперименту, целью которого является измерение $\sin^2 2\theta_{13}$ с точностью не ниже 0,01, является набор необходимого числа нейтринных событий при низком радиоактивном фоне. Это может быть обеспечено:

- наличием мощной реакторной установки;
- возможностью снижения и учета естественного фона конструкционных материалов и фона космогенной природы;
- созданием крупнотоннажных детекторов.

Двум первым условиям в полной мере соответствует реакторный комплекс Daya Bay, расположенный в 50 км на северо-восток от Гонконга, в районе с развитой инфраструктурой. Он включает в себя три пары реакторов, Daya Bay, Ling Ao и Ling Ao II (Рисунок 2.1).

Особенностью этого комплекса является высокая суммарная мощность реакторов, составляющая 17,4 ГВт и ставящая его в пятерку самых мощных реакторных комплексов в мире. Расположение Daya Bay у подножия невысокой горной гряды создает самые выгодные условия для эффективной защиты от космического излучения, основного источника фона в экспериментах подобного рода. Горизонтальные тоннели, общей протяженностью 3,2 км, обеспечивают защиту детекторов гранитными породами с эффективностью от 270 до 1200 метров водного эквивалента.

В эксперименте Daya Bay измеряется поток электронных антинейтрино, детектируемый путем наблюдения обратного β -распада на протоне



а в качестве сигнатуры нейтринных осцилляций используется дефицит этого потока, по сравнению с ожидаемым, как функции расстояния $1/L^2$.

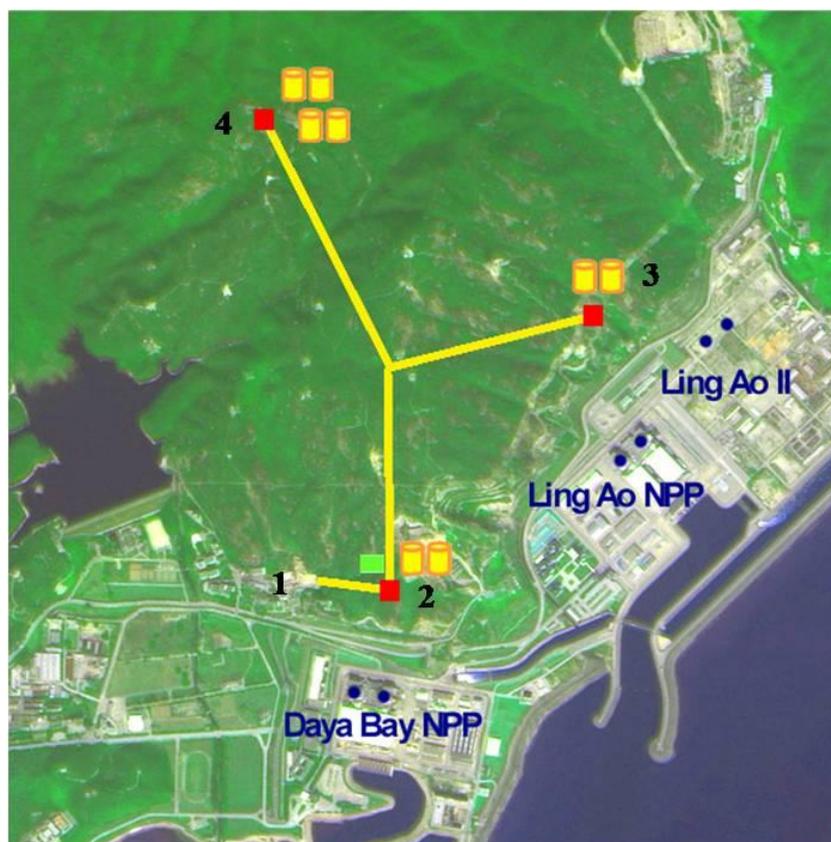
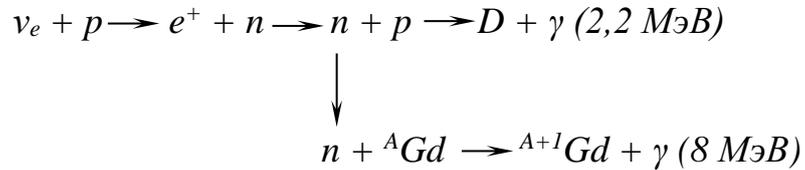


Рисунок 2.1 – Схема расположения детекторов и источников антинейтрино в эксперименте Daya Bay. Синим цветом обозначены места расположения реакторов, красным – детекторы. Обозначения: 1 – входной портал; 2 – ближний детектор Daya Bay; 3 – ближний детектор Ling Ao; 4 – дальний детектор

В качестве мишени в эксперименте Daya Bay используется Gd-содержащий жидкий сцинтиллятор, богатый водородом, на котором и происходит указанная выше реакция обратного β -распада. Регистрация её идет в два этапа, которые соответствуют двум сигналам – прямому (Prompt) и задержанному (Delayed). Первый из них появляется, когда сцинтиллятор регистрирует сумму кинетической энергии позитрона и фотонов от его аннигиляции. При этом дочерний нейтрон из-за отдачи имеет некоторую небольшую энергию (порядка нескольких кэВ), которую постепенно теряет при столкновении с легкими ядрами. Процесс замедления нейтрона

характеризуется временем τ_m , длится, как правило, 2-3 микросекунды и зависит от концентрации водорода. Термализовавшись (то есть, замедлившись до энергии порядка 0,01 эВ), нейтрон захватывается либо водородом, либо гадолинием:



Второй вариант с точки зрения регистрации является более удобным, так как в этом случае суммарная энергия гамма-каскада (8 МэВ) существенно выше границы естественного радиационного фона (2,6 МэВ), что делает идентификацию нейтрона более надежной. Несмотря на то, что сечение захвата тепловых нейтронов естественной смесью изотопов гадолиния на пять порядков выше, чем для водорода, атомы гадолиния встречаются значительно реже, и потому обе конкурирующие реакции идут со сравнимой вероятностью. В результате, суммарное характерное время захвата нейтрона τ_c зависит от концентрации гадолиния и составляет десятки микросекунд. Гамма-лучи, сопровождающие захват, также регистрируются сцинтиллятором, что дает второй сигнал, задержанный относительно первого на время, определяемое комбинацией τ_m и τ_c и лежащее в интервале примерно от 1 до 100 микросекунд.

Таким образом, сигнатурой события обратного β -распада является наличие двух сигналов в пределах указанного временного промежутка, причем первый из них несет информацию об энергии антинейтрино, а второй лишь подтверждает появление нейтрона. Любые другие сигналы, случайно оказавшиеся в этом промежутке, ведут к увеличению фона. Очевидно, что повышение концентрации гадолиния в составе сцинтиллятора было бы весьма полезно по двум причинам: во-первых, оно ведет к уменьшению величины τ_c , и, следовательно, к подавлению фона от случайных совпадений; во-вторых, захват на гадолинии, как уже говорилось, дает более надежную идентификацию нейтрона.

Эта схема измерений, впервые предложенная Коуэном и Рейнесом [90], ис-

пользована и в ряде других экспериментов (раздел 1.5.3.), однако именно в эксперименте Daya Bay она позволила достичь более высокой точности измерения $\sin^2 2\theta_{13}$ за счет:

- использования крупнотоннажных детекторов для увеличения эффективности регистрации;
- размещения детекторов в подземных тоннелях для подавления фона;
- использования «ближнего» и двух «дальних» детекторов для учета неопределенностей, связанных с потоком антинейтрино от реакторов;
- выбора оптимального расположения детекторов внутри тоннельного комплекса для обеспечения максимальной чувствительности к $\sin^2 2\theta_{13}$;
- тщательной разработки защиты для снижения фона, возникающего в результате взаимодействия мюонов с веществом скальной породы, включая активную мюонную защиту;
- уменьшения относительной ошибки за счет:
 - калибровки детекторов одним и тем же набором радиоактивных источников и использования характеристического сигнала, возникающего при захвате теплового нейтрона, образованного в реакции обратного β -распада на протоне;
 - размещения объема, содержащего мишень, в середине «ловушки гамма-квантов» (γ -catcher);
 - достижения максимальной однородности мишени и точного определения ее массы;
 - использования передвижных взаимозаменяемых детекторов;
 - создания ближнего и дальнего детекторов из одинаковых модулей.

Каждый модуль детектора представляет собой трехзонную цилиндрическую конструкцию (Рисунок 2.2), полностью просматриваемую 192 ФЭУ с диаметром входного окна 8 дюймов. Общая высота модуля – 5 метров.

Наружный цилиндр модуля изготовлен из нержавеющей стали. Промежуточный и внутренний цилиндры – из высококачественного акрилового пластика, устойчивого к органическим растворителям и прозрачного в видимой области

спектра.

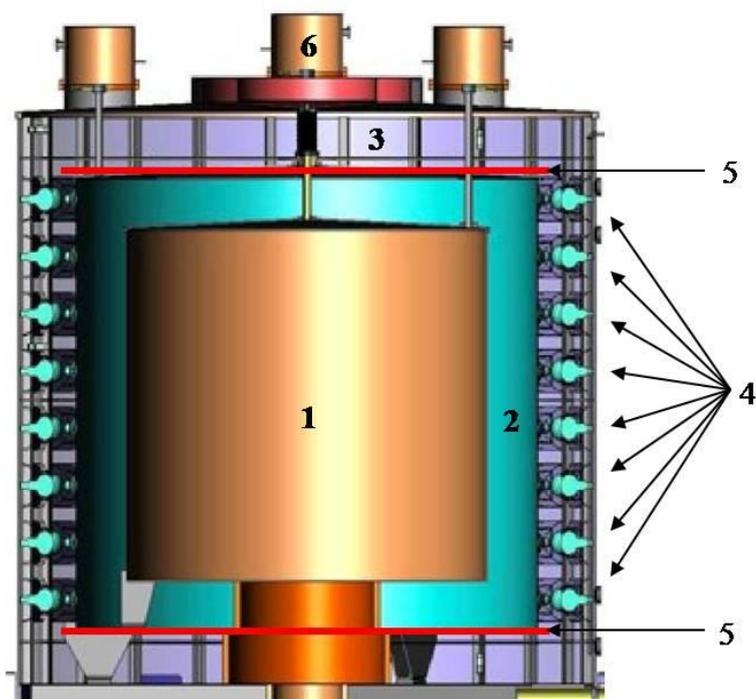


Рисунок 2.2 – Схема модуля детектора антинейтрино в эксперименте Daya Bay: 1 – внутренний цилиндр с Gd-содержащим жидким сцинтиллятором; 2 – промежуточный цилиндр с жидким сцинтиллятором «стандартного состава» (γ -catcher); 3 – наружный цилиндр с минеральным маслом; 4 – ФЭУ; 5 – светоотражатели; 6 – устройство для калибровки

Внутренний цилиндр заполнен мишенью – Gd-содержащим жидким сцинтиллятором на основе линейного алкилбензола с массовой долей металла 0,1%. В пространстве между внутренним и промежуточным цилиндрами помещен жидкий сцинтиллятор «стандартного состава» на основе линейного алкилбензола, выполняющий роль ловушки гамма-квантов. В верхней и нижней частях модуля установлены светоотражатели, состоящие из акриловых панелей, чередующихся со светоотражающей пленкой. Пространство между наружным и промежуточным цилиндром заполнено минеральным маслом с высокой прозрачностью. Этот слой модуля детектора, в первую очередь, играет роль нейтронной защиты. Каждый модуль со-

держит 20 тонн Gd-содержащего жидкого сцинтиллятора и 20 тонн жидкого сцинтиллятора «стандартного состава». Такая структура модуля детектора позволяет избавиться от фона, связанного с радиоактивностью окружающих горных пород и не требует реконструкции вершины взаимодействия нейтрино за счет четко определенной внутренней зоны, содержащей гадолиний. Функцию подавления фона, возникающего от космических мюонов, выполняет активная защита, основные элементы которой – детекторы на основе резистивных плоских камер (РПК) и водный черенковский детектор. Модули детектора установлены в «бассейн» с водой, закрытый сборкой из РПК детекторов (Рисунок 2.3).

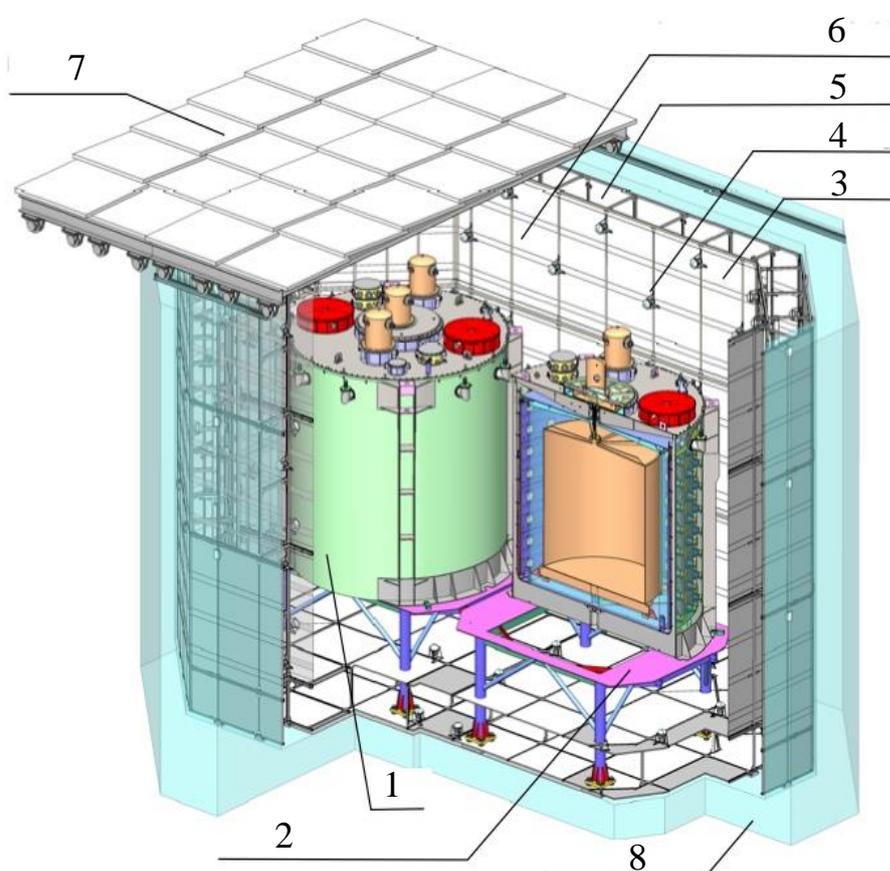


Рисунок 2.3 – Ближний детектор эксперимента Daya Bay: 1 – модули детектора антинейтрино; 2 – опорный стенд модуля детектора; 3 – светоотражатель (Тувек); 4 – фотоэлектронные умножители; 5 – внешний водный буфер; 6 – черенковский детектор; 7 – сборка из РПК детекторов; 8 – бетон

2.2. Жидкий сцинтиллятор «стандартного состава» эксперимента Daya Bay

Линейный алкилбензол: состав, физико-химические свойства, очистка.

Для эффективной регистрации нейтрино, имеющих малое сечение взаимодействия с веществом, необходимы детекторы большой массы с высоким содержанием водорода. В качестве рабочего вещества таких детекторов наибольшее распространение получили жидкие сцинтилляторы. Краткое описание их свойств и областей применения представлено в главе 1. Несомненными достоинствами этих сцинтилляционных материалов, по сравнению с пластмассовыми и кристаллическими, являются:

- высокая прозрачность к собственному излучению;
- возможность создания на их основе детекторов большого объема и практически любой формы;
- низкий собственный радиоактивный фон;
- достаточно простые методы очистки от радиоактивных загрязнений.

Жидкие сцинтилляторы, используемые в крупномасштабных детекторах нейтринных экспериментов, должны соответствовать ряду дополнительных требований, а именно:

- иметь высокое содержание водорода;
- иметь высокую температуру кипения;
- быть взрыво- и пожаробезопасными, а, значит, иметь высокую температуру вспышки;
- быть нетоксичными;
- иметь низкую коррозионную активность по отношению к материалам стенок детектора;
- быть доступными и относительно дешевыми.

Одновременная реализация этих условий является не простой задачей, решение которой приходится искать уже на первом этапе разработки ЖС – этапе выбора

растворителя (основного вещества сцинтиллятора). В связи с этим внимание коллаборации Daya Bay привлек линейный алкилбензол (ЛАБ) – крупнотоннажный продукт нефтехимической промышленности. Линейный алкилбензол дешев и доступен, так как является полупродуктом для изготовления биоразлагающихся синтетических моющих средств и поэтому в больших количествах производится рядом крупных нефтехимических компаний [167; 168]:

- в Европе – Huels, EniChem и Petresa;
- в Северной Америке – Petresa, Visla и Huntsman;
- в Японии – Mitsubishi Petrochemicals и Nippon Petroleum;
- в Китае – Jinling Petrochemical Corporation Ltd, Nafine Chemical Industry Group Co., Ltd и Shidjiazhuang Bingqing Chemical Co, Ltd;
- в Южной Корее – Isu Chemical;
- на Тайване – Formosan Union.

Крупнейшим производителем ЛАБ в России является ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез».

Линейный алкилбензол – торговое наименование смеси нескольких моноалкилпроизводных бензола. Основные его компоненты содержат от 10 до 13 атомов углерода в боковой цепи (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Примерный состав линейного алкилбензола производства ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» [169]

Компоненты ЛАБ	Эмпирическая формула	Примерное содержание, массовая доля, %
Децилбензолы	$C_{16}H_{26}$	13
Ундецилбензолы	$C_{17}H_{28}$	27
Додещилбензолы	$C_{18}H_{30}$	35
Тридецилбензолы	$C_{19}H_{32}$	25

Около 80% ÷ 85% компонентов ЛАБ имеют структуру 1-фенилалканов и 15%

÷ 20% – 2-фенилалканов (Рисунок 2.4).

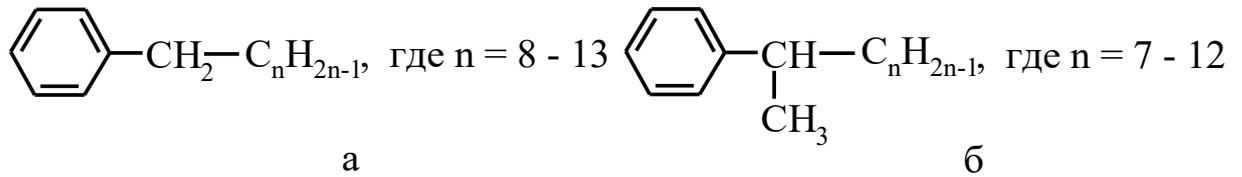


Рисунок 2.4 – Структурные формулы компонентов линейного алкилбензола (а – компоненты гомологического ряда 1-фенилалканов, б – компоненты гомологического ряда 2-фенилалканов)

Ароматический характер ЛАБ позволил ожидать наличия у него высокой конверсионной эффективности, обеспечивающей высокий световыход ЖС. Очень важно, что физико-химические свойства линейного алкилбензола (высокие температуры кипения и вспышки, высокое содержание водорода) полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к крупнотоннажным детекторам, используемым в подземных лабораториях (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Физико-химические характеристики линейного алкилбензола производства ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» [169]

Плотность, г/см ³	0,858 – 0,862
Температура кипения, °С	280 – 311
Температура вспышки, °С	147
Количество атомов водорода, см ⁻³	6,29 × 10 ²²

Для исследований [170 – 173] нами был использован линейный алкилбензол производства ООО «Производственное объединение «Киришинефтеоргсинтез»», входящего в структуру ОАО «Сургутнефтегаз». Спектры поглощения образцов линейного алкилбензола и жидкого сцинтиллятора на его основе измеряли на спек-

трофотометре СФ-46 в кварцевых кюветах (10 см относительно 1 см). Спектры излучения измерены на спектрофлуориметре СФЛ-1211А при длине волны возбуждения 275 нм.

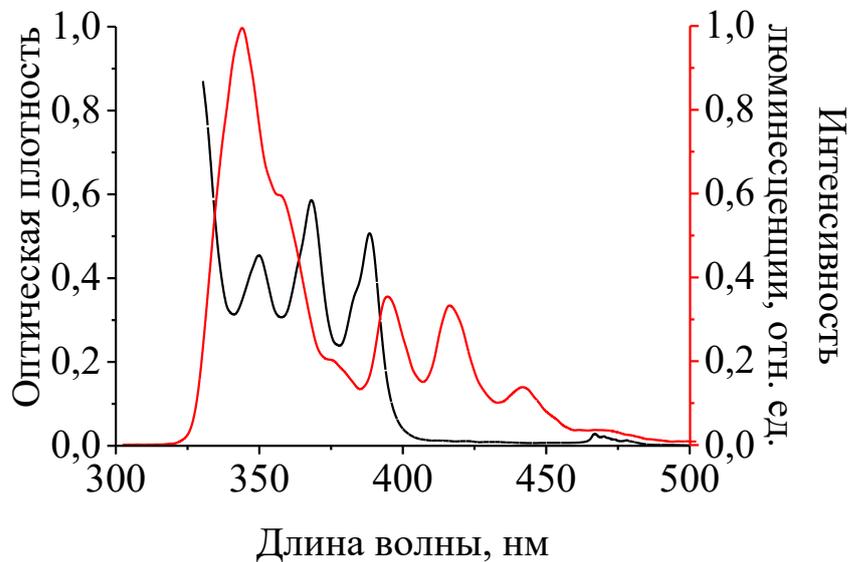
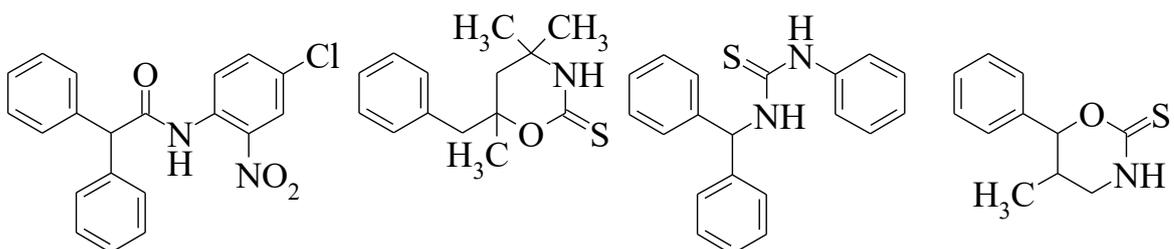
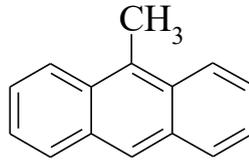


Рисунок 2.5 – Спектры поглощения и люминесценции неочищенного линейного алкилбензола: черный – поглощение, красный – люминесценция

В спектрах поглощения неочищенного ЛАБ наблюдаются три достаточно интенсивные полосы в области 350 – 400 нм, а в спектрах излучения – три полосы люминесценции в области 380 – 450 нм (Рисунок 2.5). Эти полосы не характерны для моноалкилпроизводных бензола и, по нашему мнению, имеют «примесное» происхождение. К такому же мнению пришли и авторы статьи [174], которые на основании исследования спектров поглощения и хроматомасспектрометрического анализа образцов линейного алкилбензола предположили, что в его состав могут входить некоторые нитропроизводные и соединения тиокарбонильного ряда:



Взгляда о «примесной» природе спектров поглощения образцов неочищенного ЛАБ придерживаются и авторы публикации [175], считающие что его причиной являются алкилпроизводные антрацена, например, 9-метилантрацен



Очевидно, что поглощение образцов линейного алкилбензола в области 350 – 400 нм может отрицательно сказаться на свойствах ЖС на его основе. Эффективным и простым способом удаления поглощающих примесей является адсорбционная очистка, которую проводили в стеклянных колонках, заполненных окисью алюминия (квалификация – «Для хроматографии»), прокаленной при температуре 700 °С, с различным соотношением высота (H) : диаметр (D). Наилучшая прозрачность продукта получена для колонки с соотношением H : D = 10 : 1 (Рисунок 2.6).

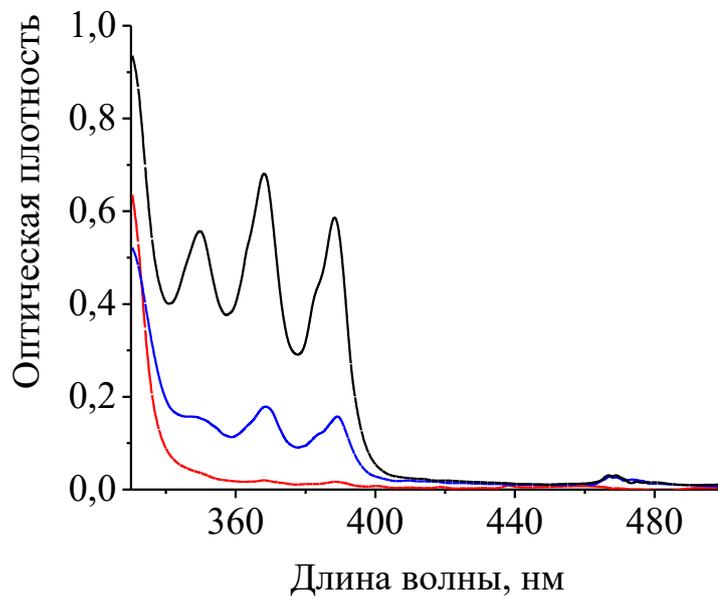


Рисунок 2.6 – Спектры поглощения линейного алкилбензола, очищенного в различных условиях: красный – прокаленная окись алюминия (H : D = 10 : 1); синий – прокаленная окись алюминия (H : D) = 5 : 1; черный – непрокаленная окись алюминия (H : D = 10 : 1)

Для очищенных образцов ЛАБ одновременно с уменьшением поглощения в районе 350 – 400 нм (Рисунок 2.6) наблюдается снижение интенсивности люминесценции в длинноволновой области и ее увеличение в области основного максимума (342 нм) (Рисунок 2.7).

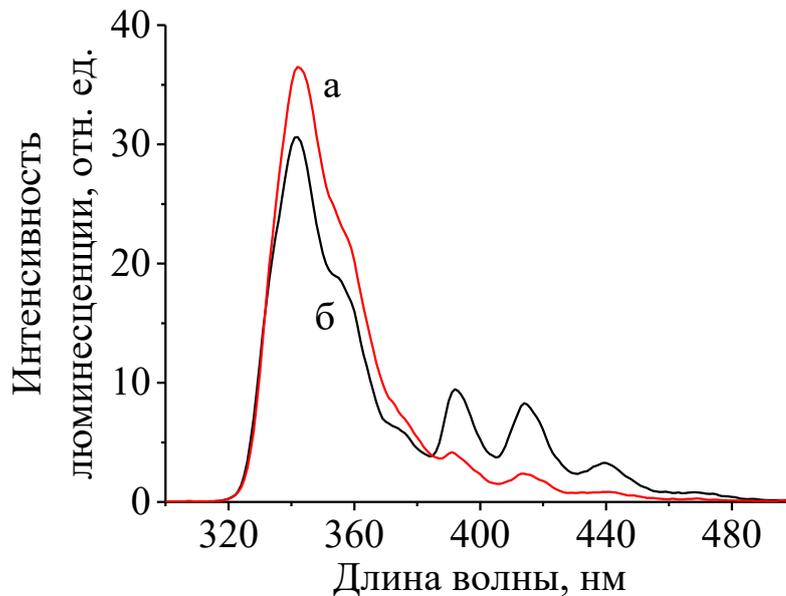


Рисунок 2.7 – Спектры люминесценции линейного алкилбензола, очищенного в различных условиях (колонка – Н : D = 10 : 1): а – прокаленная окись алюминия,; б – непрокаленная окись алюминия

Оптимизация состава жидкого сцинтиллятора на основе линейного алкилбензола. Оптимизацию состава нового жидкого сцинтиллятора проводили на основе измерения световыхода как функции концентрации сцинтилляционной и вторичной сцинтилляционной добавок. При определении оптимальных значений их концентраций световыход нормировали на единицу.

Сцинтилляционные характеристики (световыход и энергетическое разрешение) ЖС измерены на сцинтилляционном спектрометре (Рисунок 2.8) Научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии ЛЯП ОИЯИ с погрешностью $\pm 5-10\%$. Жидкие сцинтилляторы помещали в тефлоновую цилиндрическую кювету диаметром 50 мм и высотой 50 мм с выходным окном из фиолетового

стекла, прозрачного в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Кювету устанавливали непосредственно на входное окно пятидюймового фотоэлектронного умножителя R 6594 производства НАМАМАТСУ (Рисунок 2.9). Оптический контакт достигался использованием смазки ВС-630. При измерении световыхода в качестве радиоактивного источника использовали ^{137}Cs . Этот изотоп имеет всего одну гамма-линию 661,6 кэВ, которая регистрируется за счет однократного комптоновского рассеяния, давая в спектре четко выраженный правый край, положение которого поддается параметризации.

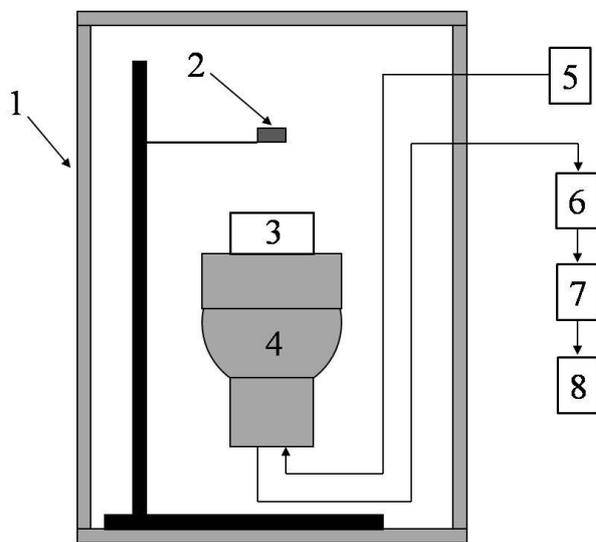


Рисунок. 2.8 – Блок-схема установки для измерения световыхода и энергетического разрешения ЖС: 1 – светозащитный короб; 2 – радиоактивный источник; 3 – кювета с исследуемым ЖС; 4 – ФЭУ; 5 – источник высокого напряжения; 6 – предусилитель; 7 – усилитель; 8 – преобразователь сигнала

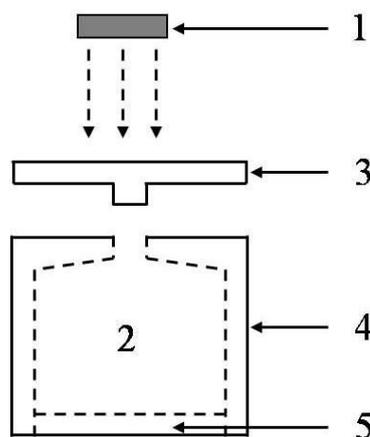


Рисунок 2.9 – Схема измерения световыхода жидких сцинтилляторов на основе ЛАБ: 1 – радиоактивный источник (^{137}Cs); 2 – образец сцинтиллятора; 3 – крышка кюветы; 4 – кювета; 5 – фиолетовое стекло

В качестве сцинтилляционной добавки выбран 2,5-дифенилоксазол (РРО) как наиболее распространенное вещество, используемое для этих целей. 2,5-Дифенилоксазол хорошо растворяется во многих органических растворителях, доступен и имеет относительно невысокую стоимость. Варьирование концентрации РРО в растворах в линейном алкилбензоле показало, что оптимальное значение световыхода достигается при его массовой доле 0,5% (Рисунок 2.10).

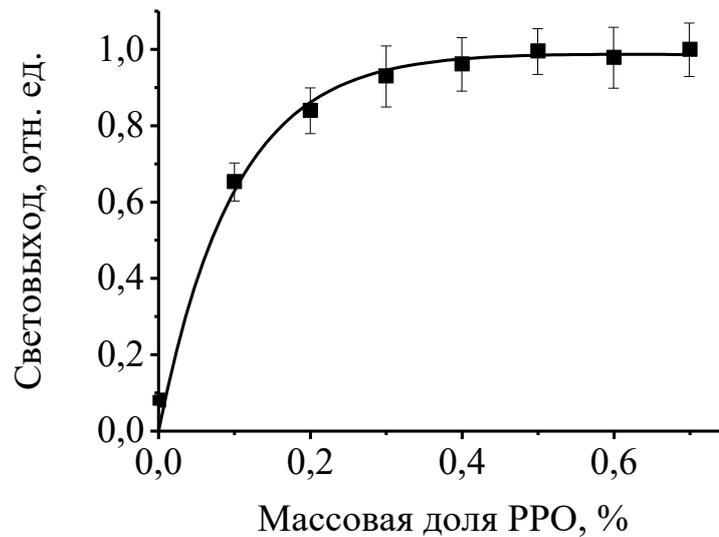


Рисунок 2.10 – Зависимость световыхода раствора РРО в линейном алкилбензоле от массовой доли РРО

В качестве кандидатов на использование вторичными сцинтилляционными добавками выбраны три соединения: 1,4-бис(5-фенил-2-оксазолил)-бензол, хорошо известный как РОРОР, его гомолог 1,4-бис(4-метил-5-фенил-2-оксазолил)-бензол (диметил-РОРОР) и 1,4-бис(2-метилстирил)-бензол (bis-MSB) (глава 1).

Для определения оптимальных концентраций этих веществ в ЖС исследованы трехкомпонентные растворы на основе линейного алкилбензола, содержащие постоянную концентрацию РРО (0,5%) и переменную концентрацию РОРОР или диметил-РОРОР или bis-MSB. Установлено, что для трех исследованных вторичных сцинтилляционных добавок максимальное значение световыхода достигается уже при массовой доле 0,0025% (Рисунок 2.11).

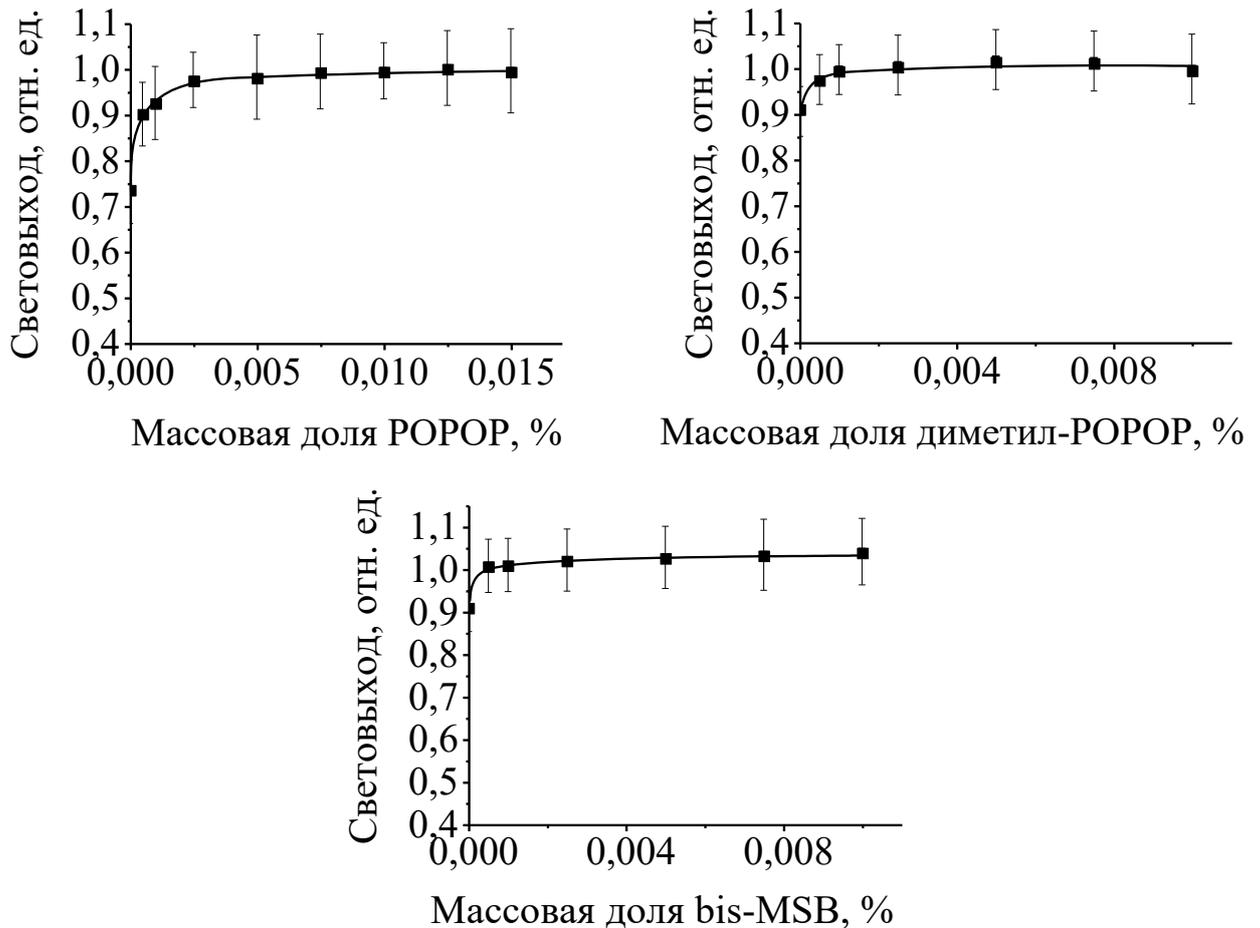


Рисунок 2.11 – Зависимость световыхода сцинтиллятора на основе динейного алкилбензола, содержащего 0,5 % РРО, от массовой доли вторичной сцинтилляционной добавки

Дополнительное подтверждение правильности подбора состава сцинтилляторов на основе ЛАБ получено при исследовании спектров их люминесценции (Рисунок 2.12), в которых отсутствуют полосы излучения основы (ЛАБ) и сцинтилляционной добавки (РРО), что является надежным свидетельством эффективного и полного переноса энергии.

Для всех трех отобранных композиций (ЛАБ + 0,5% РРО + 0,0025% РОРОР; ЛАБ + 0,5% РРО + 0,0025% диметил-РОРОР; ЛАБ + 0,5% РРО + 0,0025% bis-MSB) определена прозрачность (длина ослабления света в «е» раз), полученная обработкой значений оптической плотности, измеренной при 430 нм, по формуле:

$$A = \frac{x}{A} \cdot \lg e = 0,4343 \cdot \frac{x}{A},$$

где L – длина ослабления света «е» раз; x – оптическая длина пути (9 см); A – оптическая плотность при 430 нм.

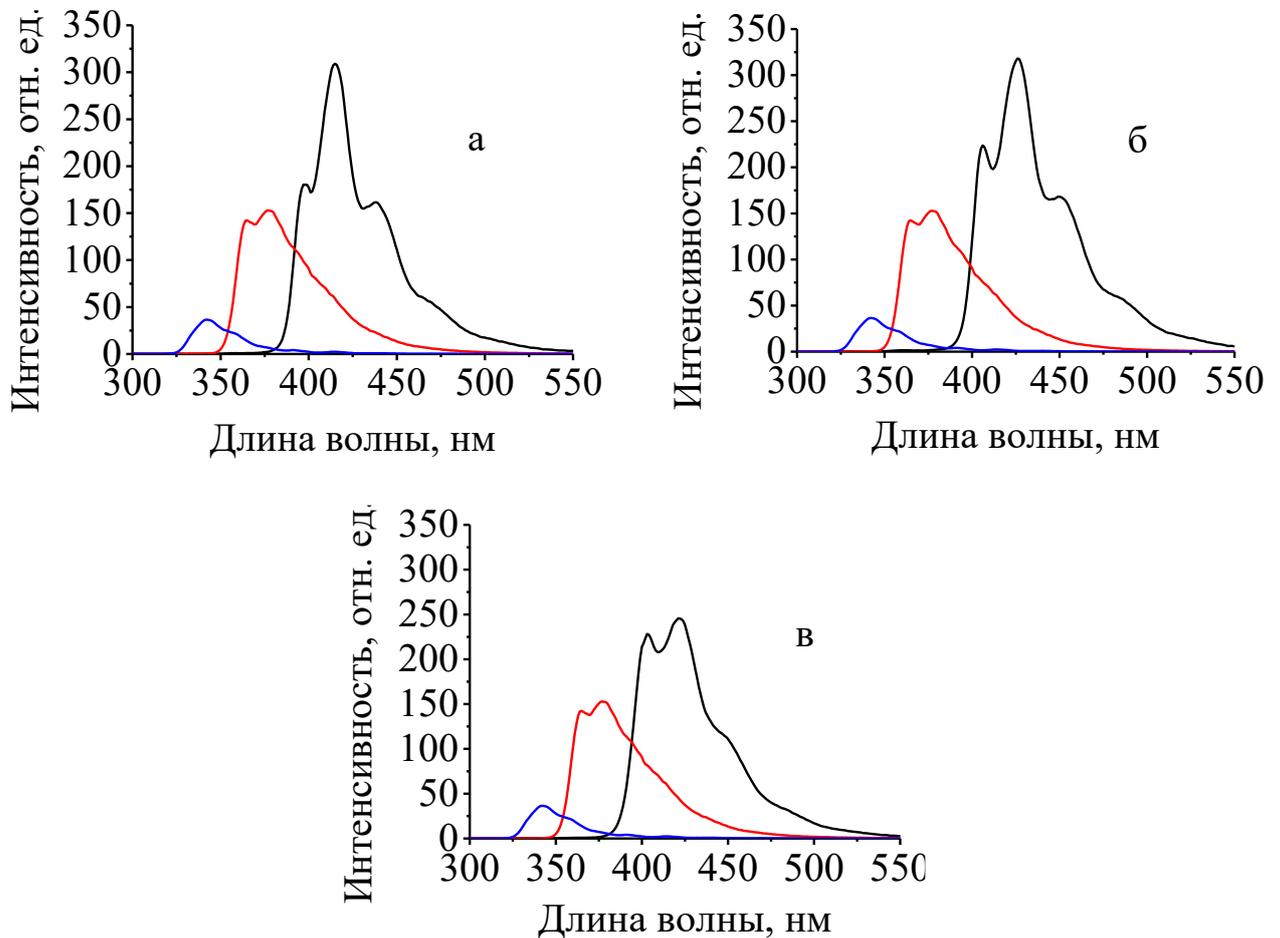


Рисунок 2.12 – Спектры люминесценции: синий – линейный алкилбензол; красный – жидкий сцинтиллятор состава линейный алкилбензол + 0,5% PPO; черный – жидкие сцинтилляторы состава линейный алкилбензол + 0,5% PPO + 0,0025 вторичной добавки (а – POPOP; б – диметил-POPOP; в – bis-MSB)

Измерения прозрачности образцов проводились в кварцевой кювете длиной 10 см относительно кварцевой кюветы сравнения длиной 1 см, заполненной сцинтиллятором того же состава. Их спектры пропускания представлены на Рисунке 2.13.

Результаты измерения световыхода и прозрачности помещены в Таблице 2.3. Все три сцинтилляционные композиции демонстрируют практически одинаковые

значения световыхода, близкие световыходу сцинтиллятора на основе псевдокумола, что согласуется с результатами [176]. Однако сцинтиллятор, содержащий в качестве вторичной добавки диметил-РОРОР, оказался существенно менее прозрачным.

Таблица 2.3 – Свойства жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» на основе линейного алкилбензола.

Состав сцинтиллятора	Световыход*	Прозрачность, м
0,5% PPO + 0,0025% РОРОР	1,02	$9,8 \pm 1,4$
0,5% PPO + 0,0025% диметил-РОРОР	1,00	$3,0 \pm 1,4$
0,5% PPO + 0,0025% bis-MSB	1,02	$9,8 \pm 1,4$

*Относительно жидкого сцинтиллятора состава: растворитель – псевдокумол; первичная добавка – PPO (5 г/л); вторичная добавка – bis-MSB (10 мг/л).

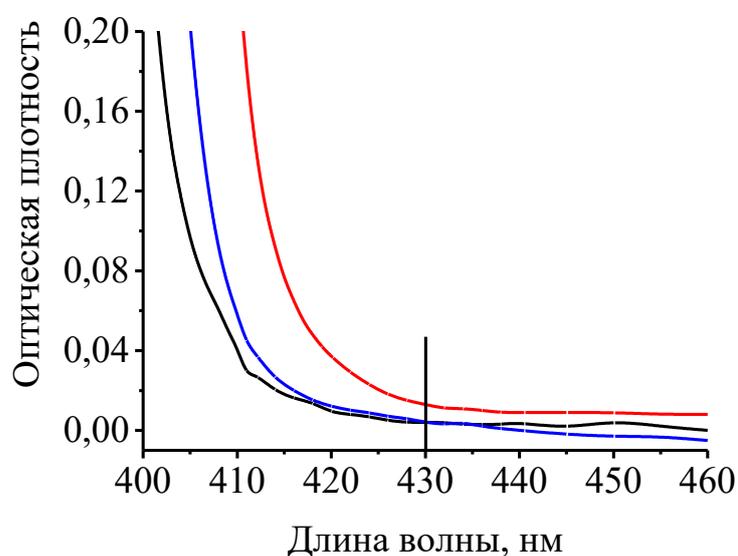


Рисунок 2.13 – Спектры поглощения жидких сцинтилляторов «стандартного состава» на основе линейного алкилбензола: черный – PPO + РОРОР; синий – PPO + bis-MSB; красный – PPO + диметил-РОРОР

Таким образом, сформулирован оптимальный состав жидкого сцинтиллятора на основе линейного алкилбензола, содержащего 0,5% 2,5-дифенилоксазола:

наиболее подходящими для использования являются композиции, в состав которых в качестве сместителя спектра входят 0,0025% РОРОР или bis-MSB.

Влияние соотношения компонентов линейного алкилбензола на световых выход сцинтилляторов на его основе. На основании анализа данных контроля качества ЛАБ ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» за 2005 год было установлено, что в процессе производства возможен некоторый разброс концентрации его основных компонентов (Рисунки 2.14, 2.15), не превышающий, однако, 4%.

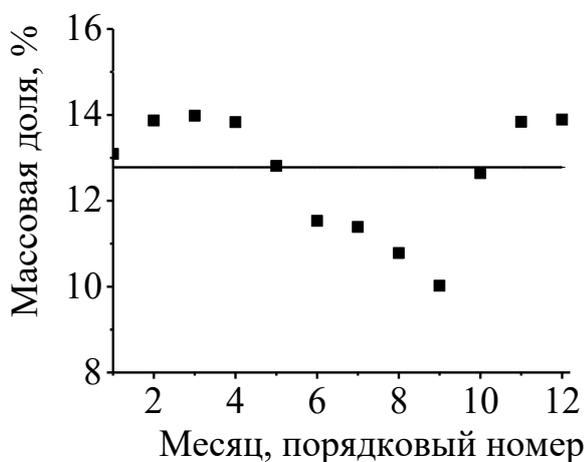


Рисунок 2.14 – Данные по разбросу концентрации децилбензола в ЛАБ за 2005 год: точки – среднее значение за месяц, линия – среднее значение за год

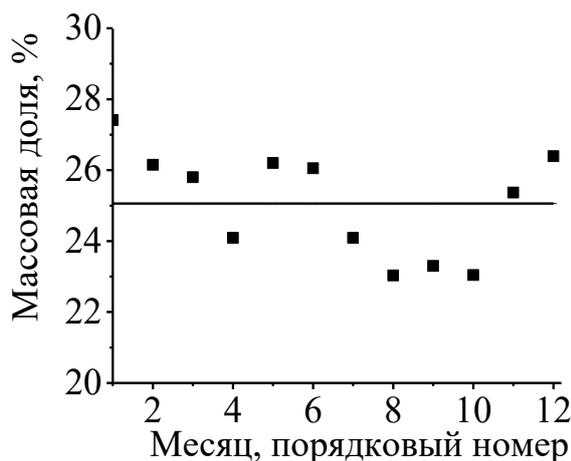


Рисунок 2.15 – Данные по разбросу суммы концентраций тридецилбензола и тетрадецилбензола в ЛАБ за 2005 год: точки – среднее значение за месяц; линия – среднее значение за год

В связи с этим нами изучено влияние компонентного состава линейного алкилбензола на световыход жидкого сцинтиллятора. Для этого на основе ЛАБ приготовлены и исследованы три жидких сцинтиллятора (Таблица 2.4), обогащенные отдельными его компонентами (децилбензолом, или ундецилбензолом, или додецилбензолом), взятыми в количестве 20% от объема ЛАБ.

Оказалось, что возможные незначительные колебания состава линейного алкилбензола не должны приводить к заметному изменению свойств ЖС, так как даже 20% обогащение ЛАБ одним из его компонентов снижает световыход всего на 1 – 16% (Таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Световыход жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола, обогащенных отдельными его компонентами

Состав сцинтиллятора	Световыход*
ЛАБ + 0,5 % PPO + 0,0025% PPOP	1,02 ± 0,07
ЛАБ + децилбензол + 0,5 % PPO + 0,0025% PPOP	0,86 ± 0,06
ЛАБ + ундецилбензол + 0,5 % PPO + 0,0025% PPOP	0,99 ± 0,07
ЛАБ + додецилбензол + 0,5 % PPO + 0,0025% PPOP	0,92 ± 0,07

*Относительно жидкого сцинтиллятора состава: растворитель – псевдокумол; первичная добавка – PPO (5 г/л); вторичная добавка – bis-MSB (10 мг/л).

2.3. Методические исследования гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ

Одной из центральных проблем, блестяще решенных коллаборацией Daya Bay при подготовке эксперимента, стала разработка жидкого гадолинийсодержащего сцинтиллятора. Этому успеху способствовал учет результатов, полученных как коммерческими фирмами и научными группами, участвующими в крупных научных коллаборациях (см. раздел 1.3.5.), так и собственный опыт участников проекта.

На протяжении 2000 – 2005 годов нами проведены предварительные исследования по получению и изучению свойств гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов, не связанные с каким-либо конкретным экспериментом.

Для получения жидкого гадолинийсодержащего сцинтиллятора с высокой температурой вспышки отобраны два растворителя: α -метилнафталин и фенилциклогексан. Этот выбор обусловлен следующим:

- оба растворителя относятся к соединениям ароматического ряда и давно и успешно применяются для получения жидких сцинтилляторов;
- оба растворителя достаточно безопасны в использовании, так как имеют высокие температуры кипения и вспышки (Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Физические свойства α -метилнафталина и фенилциклогексана [177]

Свойства	α -Метилнафталин	Фенилциклогексан
Состав	$C_{11}H_{10}$	$C_{12}H_{16}$
Температура кипения, $^{\circ}C$	240 – 243	242,6
Температура вспышки, $^{\circ}C$	82	93,2
Плотность, $г/см^3$	1,025	0,939
Показатель преломления	1,613 – 1,616	1,522

Однако, являясь углеводородами, α -метилнафталин и фенилциклогексан неспособны растворять металлосодержащие добавки. Поэтому для получения гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов были использованы их смеси с другими органическими соединениями (трибутилфосфатом и дифенилоксидом), играющими роль вторичных растворителей и обеспечивающими достаточное содержание металла в сцинтиляторе. Трибутилфосфат, бутиловый эфир фосфорной кислоты, также имеет высокую температуру кипения ($288,3^{\circ}C$) и высокую температуру вспышки ($193,3^{\circ}C$) [177] и широко применяется в технологии получения редкоземельных элементов. Дифенилоксид – простой эфир ароматического ряда. У

него высокие температуры кипения (258,3 °С) и вспышки (99,3 °С) [177].

На основе смесей этих соединений изучены две системы. Первая из них [27; 178]:

- α -метилнафталин : трибутилфосфат = 40 : 60 (по объему);
- элементосодержащая добавка – шестиводный нитрат гадолиния;
- сцинтилляционная добавка – ВРО.

Поскольку при растворении шестиводного нитрата гадолиния в смеси α -метилнафталина с трибутилфосфатом происходило выделение фазы кристаллизационной воды, было необходимо изучить распределение нитрата гадолиния в двухфазной системе: смешанный растворитель – вода. Концентрация гадолиния, входящего в органическую фазу мониторировалась с помощью радиоактивной метки ^{146}Gd ($T_{1/2} = 48,3$ дн.). Наиболее удобной для измерений является γ -линия с энергией 74,72 кэВ дочернего ^{146}Eu ($T_{1/2} = 4,61$ дн.). Для учета различий коэффициентов распределения гадолиния и европия аликвоты органической фазы измерялись сразу после приготовления раствора и через тридцать дней. Измерения показали, что активности, обусловленные ^{146}Eu , в обоих были одинаковыми, что говорит об одинаковом поведении гадолиния и европия в изученной системе.

На Рисунке 2.16 представлена полученная градуировочная кривая, которую использовали для определения концентрации гадолиния при получении Gd-ЖС на основе смеси α -метилнафталин : трибутилфосфат.

Таким образом, используя смешанный растворитель α -метилнафталин : трибутилфосфат, получена и детально исследована серия из четырех Gd-содержащих жидких сцинтилляторов с достаточно высокой концентрацией металла: 17,3 г/л, 51,3 г/л, 61,8 г/л и 85,9 г/л. Для каждого из них измерены спектры пропускания и люминесценции, а также относительный световыход (по методике, описанной на С. 85-86). В качестве образца сравнения при измерении световыхода выбран ЖС «стандартного состава».

На Рисунках 2.17 и 2.18 представлены спектры поглощения и люминесцен-

ции двух сцинтилляторов: не содержащего гадолиний и с его максимальной концентрацией – 85,9 г/л.

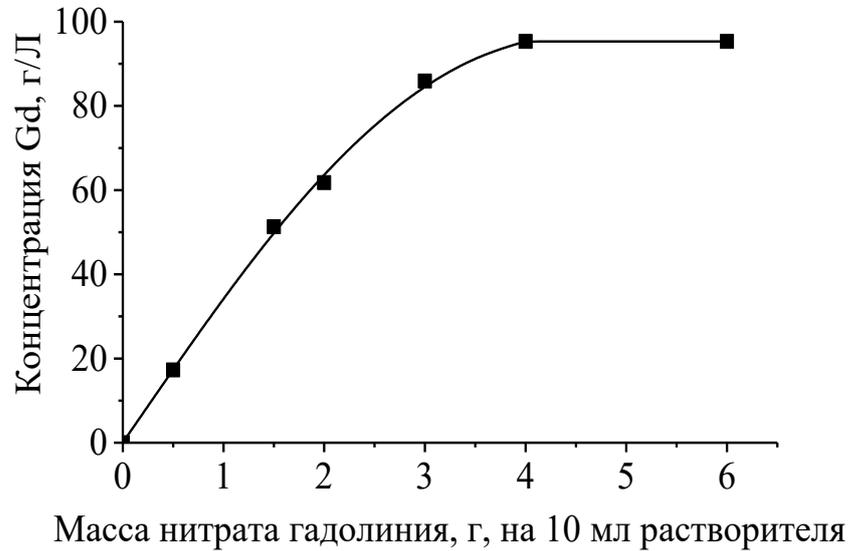


Рисунок 2.16 – Градуировочная кривая для приготовления растворов нитрата гадолиния в смешанном растворителе состава: α -метилнафталин : трибутилфосфат = 40 : 60 (по объему)

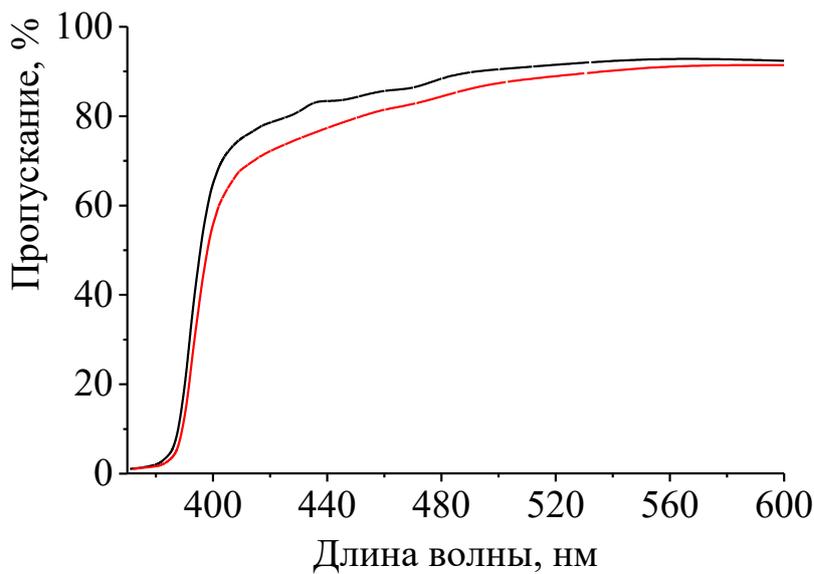
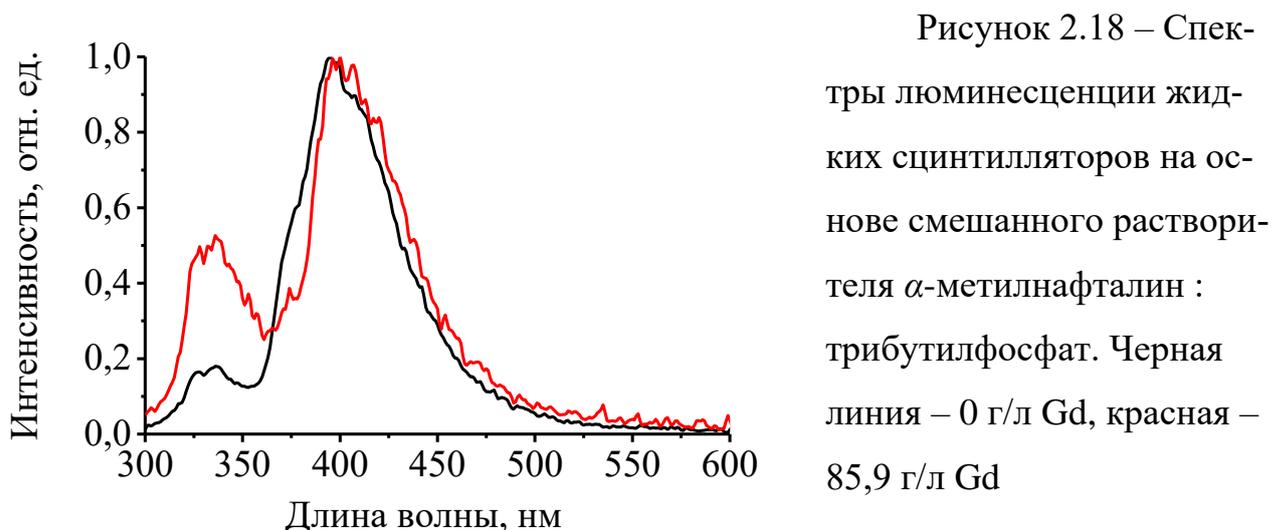


Рисунок 2.17 – Спектры пропускания жидких сцинтилляторов на основе смешанного растворителя α -метилнафталин : трибутилфосфат. Черная линия – 0 г/л Gd, красная – 85,9 г/л Gd. Кварцевая кювета, 5 см, относительно воздуха



Увеличение концентрации металла незначительно ухудшает прозрачность сцинтиллятора и практически не меняет длину волны максимума длинноволновой полосы люминесценции, но приводит к возрастанию интенсивности коротковолновой полосы. Что касается световыхода, то он закономерно снижается с увеличением содержания металла (Рисунок 2.19).

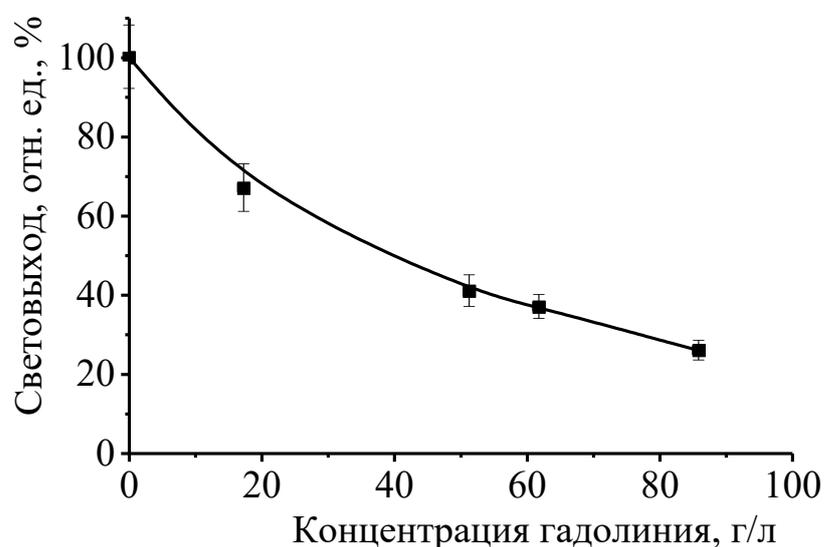


Рисунок 2.19 – Зависимость световыхода от концентрации гадолиния для гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора на основе α -метилнафталина и трибутилфосфата

В Таблице 2.6 представлено подробное описание свойств гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора на основе α -метилнафталина и трибутилфосфата.

Таблица 2.6 – Свойства гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора на основе α -метилнафталина и трибутилфосфата

Показатели	Концентрация гадолиния, г/л				
	0	17,3	51,3	61,8	85,9
Температура кипения, °С	245	245	245	245	245
Температура вспышки, °С	> 82	> 82	> 82	> 82	>82
Число атомов гадолиния в 1 см ³ , $\times 10^{22}$	0	0,0066	0,0196	0,0236	0,0328
λ_{\max} люминесценции, нм	395	397	398	398	400
Пропускание* ($\lambda_{\max}^{\text{lum}}$), %	47,5	54	54,5	53,6	55,8
Относительный световыход, %	100	67 \pm 6	41 \pm 4	37 \pm 3	26 \pm 2

*Кварцевая ячейка длиной 5 см, относительно воздуха.

На основе смеси другой пары соединений, фенилциклогексана и дифенилоксида, взятых в соотношении 70:30 (по объему) было получено семейство жидких сцинтилляторов, содержащих три различных комбинации сцинтилляционных добавок:

- PPO + POPOP;
- п-терфенил (PPP) + POPOP;
- ВРО.

Используя методику, описанную на С. 85-86, установлено, что оптимальными концентрациями сцинтилляционных добавок, включая ВРО, является 0,5%, а вторичной сцинтилляционной добавки (POPOP) – 0,01%. На Рисунке 2.20 приведены спектры пропускания трех жидких сцинтилляторов «стандартного состава» на основе смеси фенилциклогексана с дифенилоксидом.

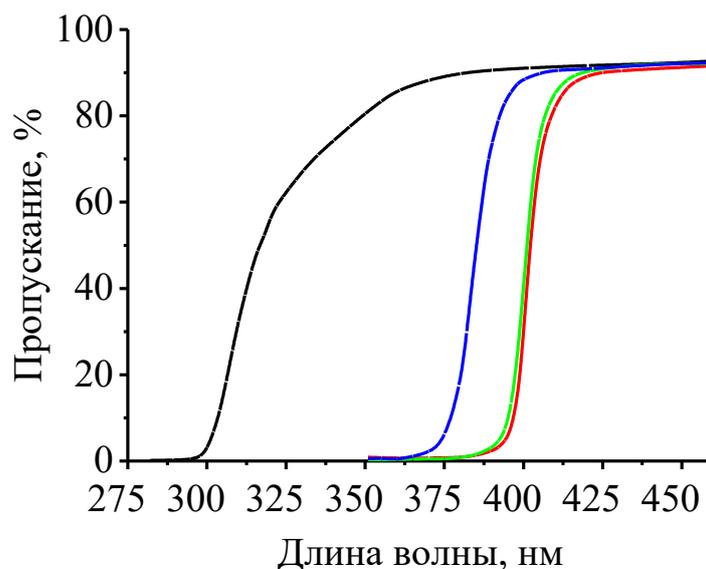


Рисунок 2.20 – Спектры пропускания жидких сцинтилляторов «стандартного состава» на основе смешанного растворителя фенилциклогексан-дифенилоксид (кварцевая кювета, 1 см относительно воздуха): черный – смешанный растворитель; красный – смешанный растворитель + PPO + POPOP; зеленый – смешанный растворитель + PPP + POPOP; синий – смешанный растворитель + ВРО

В качестве элементосодержащей добавки во всех случаях использовано комплексное соединение гексаметилтриамида фосфорной кислоты с хлоридом гадолиния. Его структура представлена в разделе 4.1, а разработанный нами метод получения – в главе 7. Растворимость этого вещества в смешанном растворителе фенилциклогексан-дифенилоксид, взятых в соотношении 70:30 (по объему), оказалась достаточной для того, чтобы получить гадолинийсодержащий жидкий сцинтиллятор с массовой долей металла 0,1%.

Как и в случае со сцинтилляторами «стандартного состава», самым прозрачным из гадолинийсодержащих образцов оказался образец, содержащий ВРО (Рисунок 2.21.). Образец на основе PPP также несколько прозрачнее сцинтиллятора, содержащего PPO (Рисунок 2.21).

Световыход новых сцинтилляторов измерен по методике, описанной на С. 85-86 относительно монокристалла антрацена. Его значения приведены в Таблице 2.7.

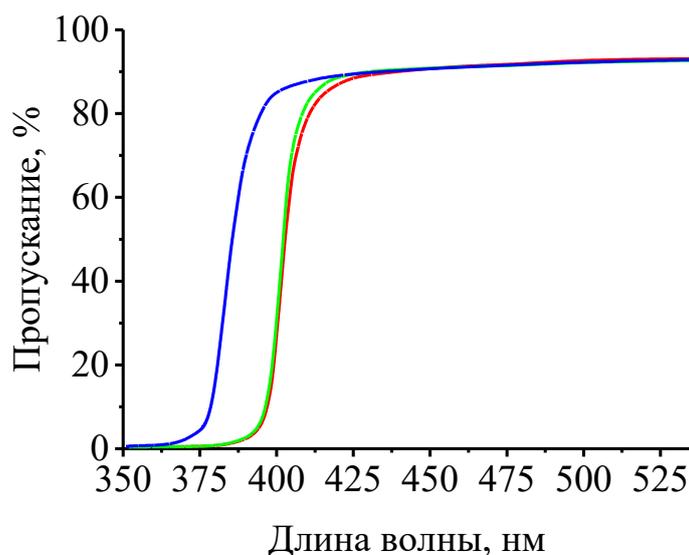


Рисунок 2.21– Спектры пропускания гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов на основе смешанного растворителя фенилциклогексан-дифенилоксид (кварцевая кювета, 1см относительно воздуха): красный – PPO + POPOP; зеленый – PPP + POPOP; синий – BPO

Таблица 2.7 – Световыход жидких сцинтилляторов на основе смеси фенилциклогексана с дифенилоксидом, измеренный относительно монокристалла антрацена

Сцинтилляционные добавки	Сцинтиллятор	
	«Стандартного состава»	Gd-ЖС (0,1% Gd)
PPP + POPOP	47,6% ± 4	34,0% ± 3
PPO + POPOP	42,3% ± 4	26,1% ± 2
BPO	38,1% ± 3	28,1% ± 2

Интересно отметить, что введение гадолиния в количестве 0,1% по описанной методике не приводит к существенному снижению световыхода сцинтиллятора. Его депрессия составляет: в случае пары PPP + POPOP – 29%; в случае PPO +

РОРОР – 38%; для ВРО – 26%. Значения световыхода находятся в хорошем соответствии с результатами измерения спектров люминесценции новых сцинтилляторов. Введение гадолиния во всех случаях приводит лишь к незначительному ее тушению (Рисунок 2.22).

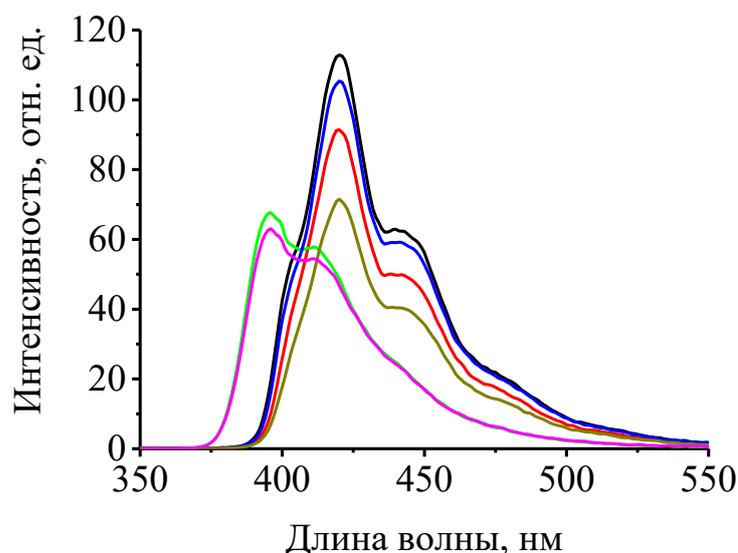


Рисунок 2.22 – Спектры люминесценции ЖС на основе смеси фенилциклогексан-дифенилоксид: черный – PPP + РОРОР; синий – PPP + РОРОР +Gd; красный – PPO + РОРОР; оливковый – PPO + РОРОР + Gd; зеленый – ВРО; фиолетовый – ВРО + Gd

2.4. Гадолинийсодержащий жидкий сцинтиллятор нейтринного эксперимента Daya Bay

Учет сведений, полученных при анализе литературы, и собственного опыта участников проекта Daya Bay позволили коллаборации сформулировать требования к новому гадолинийсодержащему сцинтиллятору:

- массовая доля гадолиния – 0,1%–0,15%;
- высокая прозрачность;
- высокий световыход;
- высокая устойчивость;

- низкое содержание радиоактивных примесей ($\leq 10^{-12}$ г/г);
- высокая температура вспышки;
- низкая токсичность.

Одновременно с этим необходимо было учесть факторы, обеспечивающие относительную легкость производства 185 тонн сцинтиллятора (включая доступность и стоимость всех видов сырья) и совместимость с материалами, с которыми за время эксперимента он будет находиться в контакте.

Два существенных момента изначально определили направление исследований по разработке сцинтиллятора:

- выбор растворителя;
- выбор гадолинийсодержащей добавки.

Растворитель должен содержать большое число протонов в единице объема, обеспечивать высокий световыход, быть прозрачным и безопасным в использовании и не взаимодействовать со стенками модуля антинейтринного детектора, изготовленного из акрилового полимера. Хорошо известные растворители, такие как псевдокумол, фенилциклогексан, диизопропилнафталин, α -метилнафталин, фенилксилилэтан и другие не в полной мере отвечают этим требованиям. Наиболее подходящим оказался линейный алкилбензол, свойства которого подробно описаны выше.

Гадолинийсодержащая добавка должна быть достаточно растворима в основе сцинтиллятора, не должна заметно влиять на его световыход и прозрачность, ее синтез из неорганических соединений гадолиния должен быть легок и удобен.

Список доступных в коммерческом отношении неорганических соединений гадолиния весьма краток и, практически, ограничен хлоридом, нитратом и оксидом, соединениями, нерастворимыми в линейном алкилбензоле. Единственным решением этой проблемы является получение комплексных соединений гадолиния с органическими лигандами, либо его карбоксилатов. Являясь представителем семейства лантаноидов, гадолиний проявляет способность к образованию стабиль-

ных комплексных соединений [179]. Известно, что некоторые комплексы гадолиния с фосфорорганическими лигандами и β -дикетонами, а также его соли с карбоновыми кислотами достаточно растворимы в ароматических растворителях (глава 1).

Результаты исследований, выполненных в коллаборации Daya Bay, показывают, что фосфорсодержащие соединения, включая триэтилфосфат, дибутилбутилфосфонат, три-*n*-октилфосфиноксид и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота непригодны для получения Gd-ЖС на основе линейного алкилбензола. Например, растворимость в линейном алкилбензоле комплексных соединений гадолиния с триэтилфосфатом слишком низка, а комплексы гадолиния с тремя другими лигандами хорошо растворимы, но прозрачность их растворов недостаточна.

Комплексные соединения гадолиния с β -дикетонатами оказались нежелательными для использования в эксперименте по тем же причинам: низкая растворимость в линейном алкилбензоле (ацетилацетонат гадолиния) и интенсивное поглощение в видимой области спектра (дибензоилметанат и бензоилтрифторацетонат гадолиния).

Наиболее привлекательными, учитывая изложенное, оказались карбоксилаты гадолиния. Примером крайне удачного использования 2-этилгексаноата гадолиния служит эксперимент Palo Verde [126]. В коллаборации Daya Bay была исследована возможность применения нескольких карбоксилатов гадолиния: 2-метилвалерата, 2-этилгексаноата и 3,5,5-триметилгексаноата. Было обнаружено, что 2-метилвалерат гадолиния недостаточно устойчив, а 2-этилгексаноат плохо растворяется в линейном алкилбензоле. Только 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния оказался в полной мере соответствующим сформулированным выше требованиям. Синтез этого соединения достаточно прост, что является дополнительным преимуществом сделанного выбора.

Для приготовления сцинтиллятора выбран метод растворения элементосодержащей добавки. Окончательный состав сцинтиллятора на основе оптимизации концентрации сцинтилляционных добавок выглядит следующим образом [100]:

- основное вещество сцинтиллятора – линейный алкилбензол;
- концентрация гадолиния – 0,1% (в форме 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния);
- сцинтилляционная добавка – PPO (3 г/л);
- вторичная сцинтилляционная добавка – bis-MSB (15 мг/л).

2.5. Технологические схемы производства гадолинийсодержащей добавки и жидких сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay

Для производства 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния (Gd-ТМНА) нами предложен технологический процесс и технологическая схема для его реализации. При их разработке учтены следующие условия:

- безопасность;
- простота;
- невысокая стоимость оборудования;
- возможность масштабирования для увеличения производственной мощности.

Производство Gd-ТМНА состоит из шести основных и одной вспомогательной стадии. Основные стадии процесса:

- первая вакуумная перегонка НТМНА;
- вторая вакуумная перегонка НТМНА;
- приготовление водного раствора $GdCl_3 \times 6H_2O$;
- получение аммонийной соли НТМНА: $NH_3 + НТМНА \longrightarrow NH_4ТМНА$;
- получение Gd-ТМНА:



- фильтрация и промывка Gd-ТМНА.

Вспомогательная стадия: очистка воды.

На Рисунке 2.22 представлена технологическая схема основных стадий производства Gd-ТМНА.

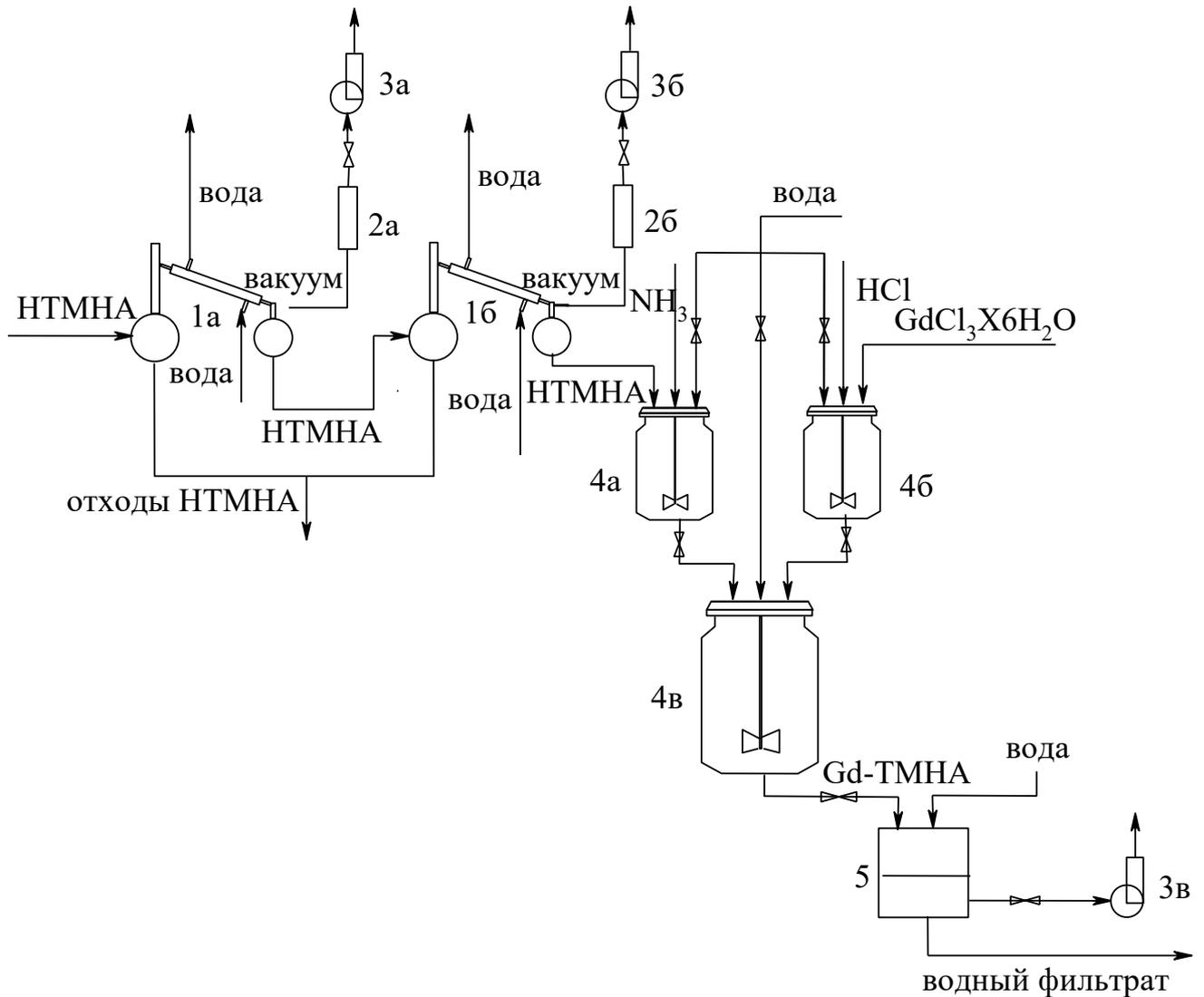


Рисунок 2.22 – Технологическая схема основных стадий производства гадолинийсодержащей добавки (3,5,5-триметилгексаноата гадолия) для эксперимента Daya Bay: 1а,1б – установки для вакуумной перегонки; 2а, 2б – вакуумные ловушки; 3а, 3б, 3в, 3г – форвакуумные насосы; 4а, 4б, 4в – реакционные аппараты; 5 – фильтр

Для приготовления жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора нами разработаны три варианта технологической схемы их производства, отличающиеся друг от друга способом перемещения жидкостей: давлением азота, самотеком или при помощи перекачивания насосами. Последний из них, представленный на Рисунке 2.23, и был принят коллаборацией за основу для дальнейшего проектирования.

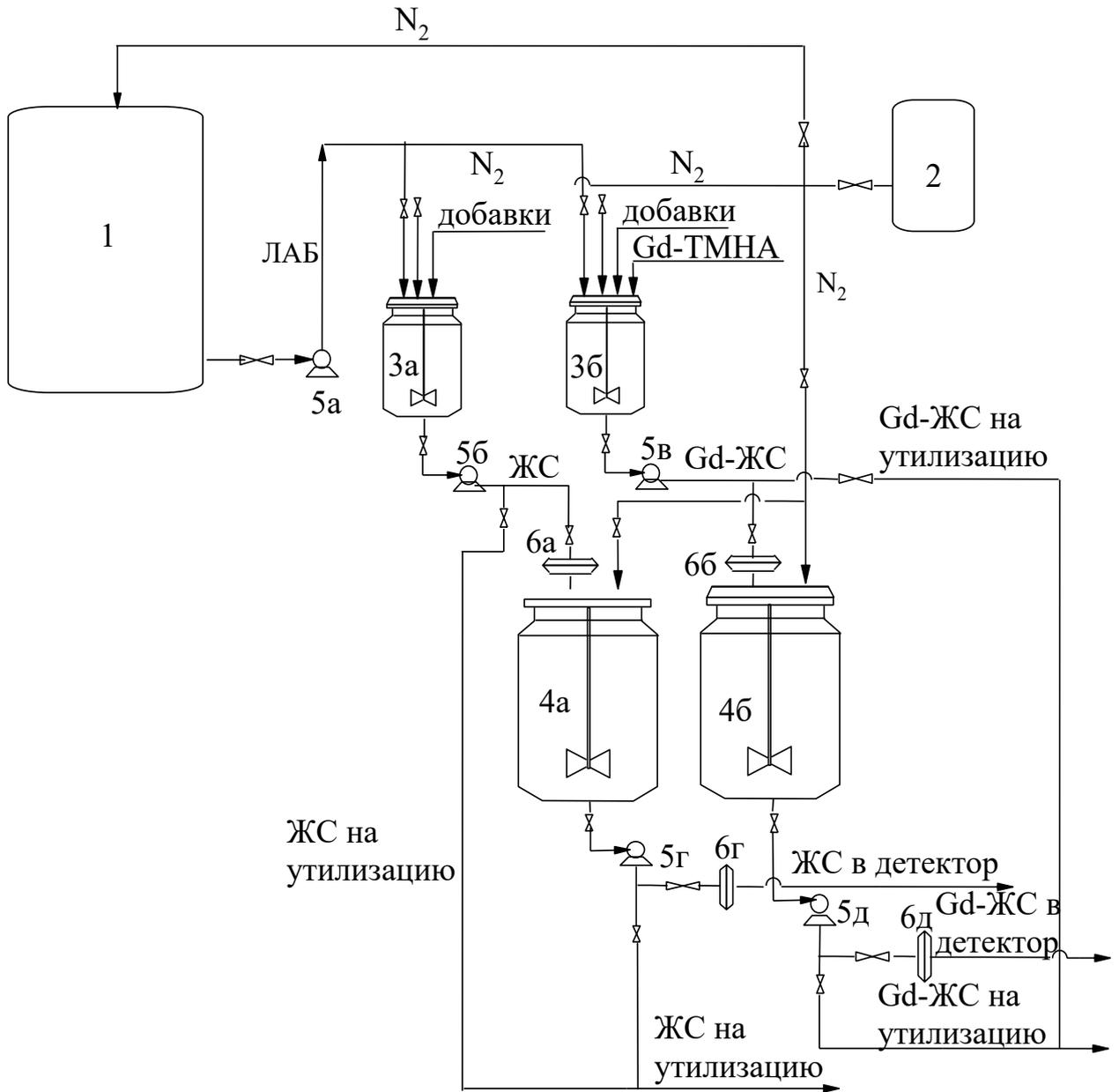


Рисунок 2.23 – Технологическая схема производства жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора эксперимента Daya Bay: 1 – емкость для хранения линейного алкилбензола; 2 – азотная станция; 3а – реакционный аппарат для получения ЖС; 3б – реакционный аппарат для получения Gd-ЖС; 4а – емкость для хранения ЖС; 4б – емкость для хранения Gd-ЖС; 5а–5д – насосы для перекачки жидкостей; 6а–6д – фильтры

На Рисунке 2.24 представлена фотография участка по производству жидких сцинтилляторов эксперимента Daya Bay.



Рисунок 2.24 – Фотография участка по производству жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора нейтринного эксперимента Daya Bay

2.6. Свойства жидких сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay

Использование жидких сцинтилляторов в детекторе Daya Bay предполагает знание ряда их характеристик:

- временных;
- спектрометрических;
- эффективности регистрации тепловых нейтронов.

Это тем более важно и интересно потому, что используемое основное вещество сцинтиллятора (линейный алкилбензол) является достаточно новым для сцинтилляционного материаловедения.

Нами исследованы временные характеристики трех сцинтилляционных композиций на основе линейного алкилбензола (Таблица 2.8).

Измерения проводили методом счета фотонов на установке, изображенной на Рисунке 2.25. Для калибровки использовали жидкий сцинтиллятор на основе уайт-спирита, описанный в [180]. Согласно литературным данным постоянная высвечи-

вания для этого ЖС – 5,2 нс. В условиях нашего эксперимента значение этой величины совпало с литературными данными.

Таблица 2.8 – Состав жидких сцинтилляторов, для которых были исследованы временные характеристики

Компонент ЖС	ЖС-1	ЖС-2	Gd-ЖС
Основное вещество	ЛАБ	ЛАБ	ЛАБ
Первичная добавка	РРО	РРО	РРО
Концентрация первичной добавки, г/л	3	3	3
Вторичная добавка	РОРОР	bis-MSB	bis-MSB
Концентрация вторичной добавки, мг/л	15	15	15
Концентрация Gd*, %	0	0	0,1

*Гадолинийсодержащая добавка – Gd-ТМНА.

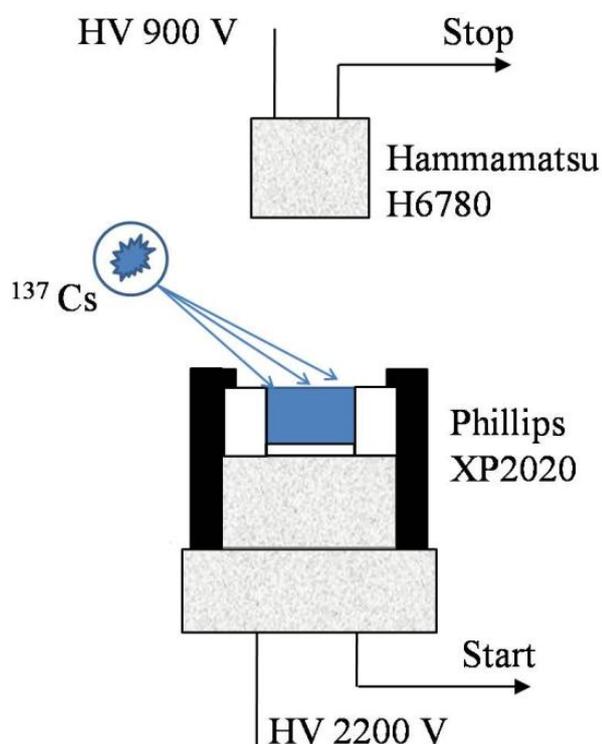


Рисунок 2.25 – Схема установки для исследования временных характеристик жидких сцинтилляторов

Результаты исследования временных характеристик (с точностью около 10%) сцинтилляторов ЖС-1, ЖС-2 и Gd-ЖС представлены в Таблице 2.9. Интересно, что замена одной вторичной сцинтилляционной добавки (РОРОР) на другую (bis-MSB) приводит к некоторому «ускорению» сцинтиллятора (ЖС-1 и ЖС-2) в то время, как добавка незначительного количества гадолиния (0,1%) влечет за собой его «замедление» (ЖС-2 и Gd-ЖС).

Таблица 2.9 – Временные свойства жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола

Сцинтиллятор	Постоянная высвечивания, нс	Время нарастания импульса, нс	Время спада импульса, нс
[180]	5,2	2,3	11,4
ЖС-1	4,8	1,7	10,6
ЖС-2	3,9	1,5	8,5
Gd-ЖС	4,7	1,6	10,4

Важнейшей характеристикой жидких сцинтилляторов, используемых в современных нейтринных экспериментах, является энергетическое разрешение. Нами проведено измерение этого параметра для ряда ЖС на основе линейного алкилбензола (Таблица 2.10).

Энергетическое разрешение (FWHM) исследовали на сцинтилляционном спектрометре в условиях, изображенных на Рисунке 2.26. В качестве источника использовали ^{207}Bi . Диаметр кюветы – 50 мм. Высота слоя сцинтиллятора – 18 мм. Для выделения спектра конверсионных электронов измерения с каждым составом проводили дважды: с защитным экраном из алюминия и без него. Разница между первым и вторым спектром и является спектром электронов, регистрируемых сцинтиллятором (Рисунок 2.27). Энергетическое разрешение определяли по пику электронов с энергией 976 кэВ. Результаты измерений представлены в Таблице 2.11.

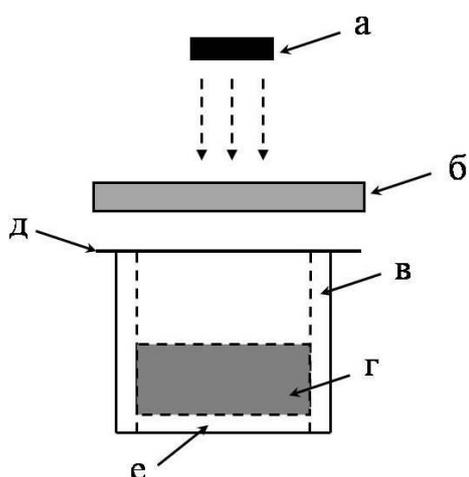


Рисунок 2.26 – Схема измерения энергетического разрешения: а – источник излучения (^{207}Bi), б – алюминиевый фильтр, в – тefлоновая кювета; г – исследуемый ЖС; д – майлар; е – виолетовое стекло

Таблица 2.10 – Состав жидких сцинтилляторов, для которых было измерено энергетическое разрешение

Компонент ЖС	ЖС-1	ЖС-2	ЖС-3	ЖС-4	Gd-ЖС
Основное вещество	ЛАБ	ЛАБ	ЛАБ	ЛАБ	ЛАБ
Первичная добавка	РРО	РРО	РРО	РРО	РРО
Концентрация первичной добавки	3 г/л	3 г/л	0,5%	0,5%	3 г/л
Вторичная добавка	РОРОР	bis-MSB	РОРОР	bis-MSB	bis-MSB
Концентрация вторичной добавки	15 мг/л	15 мг/л	0,0025%	0,0025%	15 мг/л
Концентрация Gd	0	0	0	0	0,1%

*Гадолинийсодержащая добавка – Gd-ТМНА.

Таблица 2.11. Энергетическое разрешение жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола, измеренное для электронов с энергией 976 кэВ

Сцинтиллятор	ЖС-1	ЖС-2	ЖС-3	ЖС-4	Gd-ЖС
FWHM, %	$7,9 \pm 0,7$	$7,7 \pm 0,7$	$7,9 \pm 0,6$	$7,9 \pm 0,5$	$7,6 \pm 0,6$

Значения энергетического разрешения для всех изученных образцов оказались достаточно близкими. И, тем не менее, можно говорить о хорошем согласии с

выводами, представленными на С. 90-91: наиболее предпочтительным для использования в качестве сместителя спектра является РОРОР и bis-MSB. Полученные результаты также убедительно показывают, что использованная технология получения гадолинийсодержащего сцинтиллятора не приводит к ухудшению его спектрометрических свойств по сравнению с ЖС «стандартного состава».

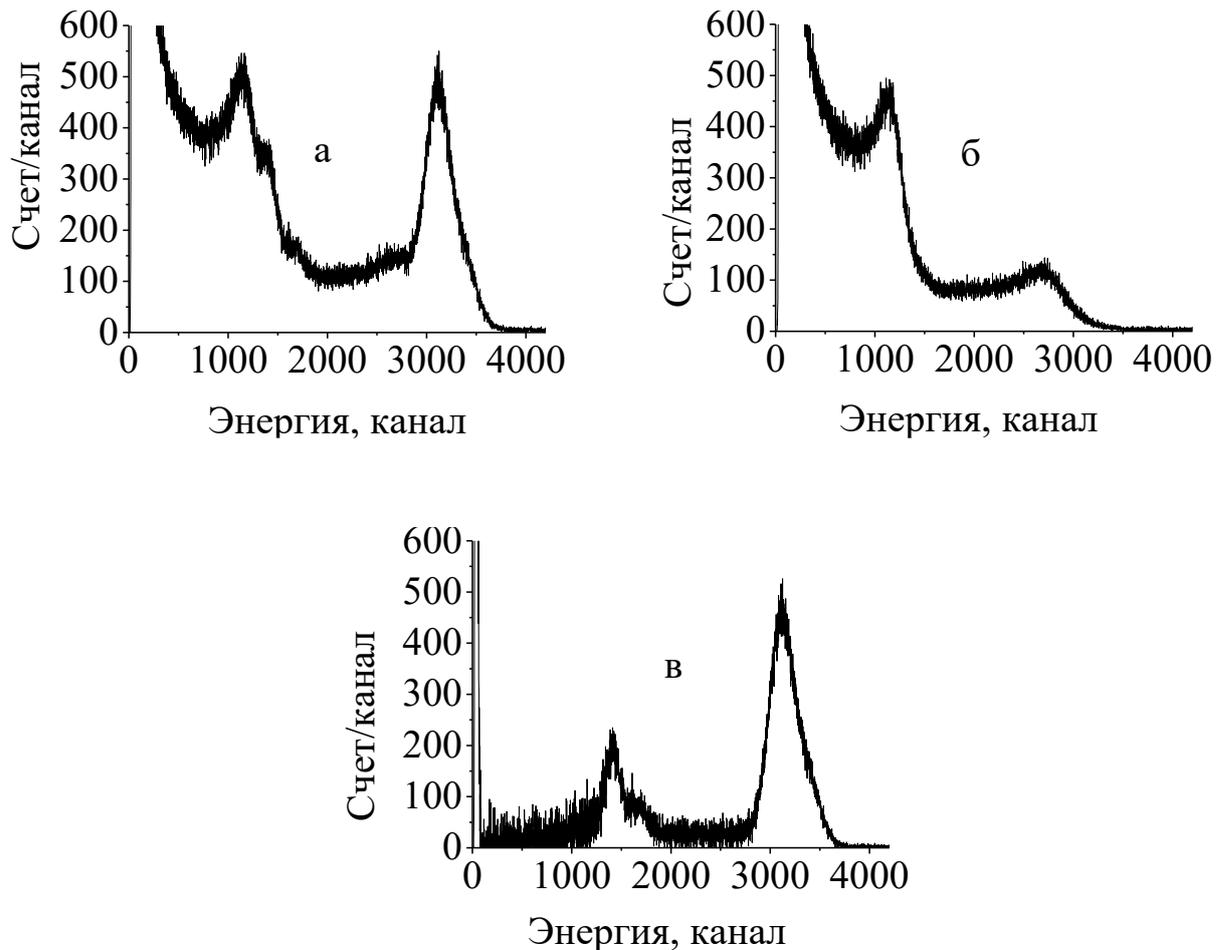


Рисунок 2.27 – Примеры спектров, полученных при измерении энергетического разрешения жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола: а – $e_k + \gamma$ -спектр (без алюминиевого фильтра); б – γ -спектр (с алюминиевым фильтром); в – e_k -спектр (разностный спектр)

Важнейшей характеристикой сцинтиллятора, предназначенного для использования в нейтринном эксперименте Daya Bay, является эффективность регистра-

ции нейтронов. Для ее измерения выбраны два образца на основе линейного алкилбензола [181]:

- жидкий сцинтиллятор «стандартного состава»: PPO – 3 г/л, bis-MSB – 15 мг/л;
- Gd-содержащий жидкий сцинтиллятор: Gd – 0,1%, PPO – 3 г/л, bis-MSB – 15 мг/л.

Измерения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ проведены на установке, описанной в главе 7. Gd-ЖС исследовали при нескольких толщинах слоя (1 см, 2 см, 3,5 см, 4,5 см), в тефлоновой кювете с выходным окном из фиолетового стекла, а ЖС – при одной (4,5 см). Для каждого образца измеряли спектры γ -квантов, возникших при регистрации нейтронов, в двух случаях:

- без использования литиевого экрана;
- с использованием литиевого экрана.

Эти спектры для Gd-ЖС и толщине его слоя, равной 2 см, представлены на Рисунке 2.28.

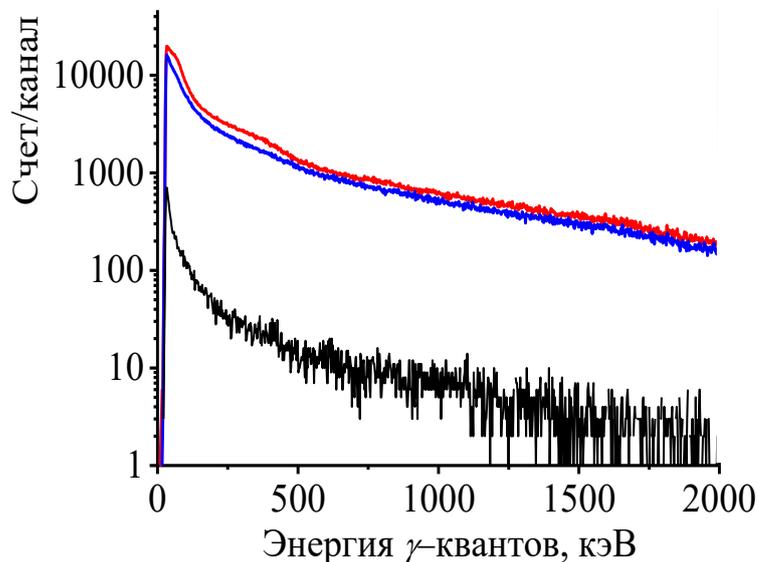


Рис. 2.28 – Спектры γ -квантов, возникших при регистрации нейтронов ($E_n < 0,4$ эВ) образцом Gd-ЖС с толщиной слоя 2 см: черный – фон, красный – измерение без литиевого экрана, синий – измерение с литиевым экраном

Разностью этих спектров является спектр γ -квантов, возникших при регистрации нейтронов с энергией менее 0,4 эВ (Рисунок 2.29). Его обработкой получены значения эффективности регистрации, значения которых помещены в Таблицу 2.12.

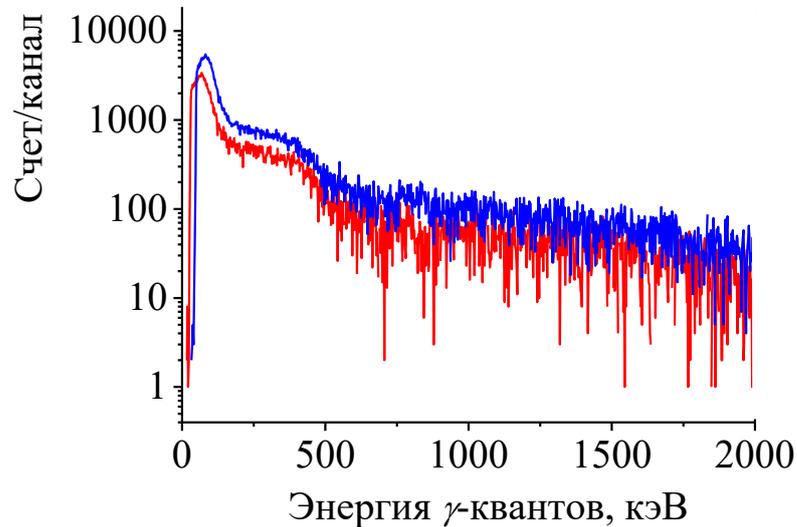


Рисунок 2.29 – Спектры γ -квантов, возникших при регистрации нейтронов ($E_n < 0,4$ эВ) Gd-ЖС: красная линия – высота слоя образца 1 см, синяя линия – высота слоя образца 2 см

Таблица 2.12 – Эффективность регистрации нейтронов ($E_n < 0,4$ эВ) образцами жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола

Высота образца, см	Эффективность регистрации нейтронов, %, для $E_n < 0,4$ эВ	
	Gd-ЖС	ЖС
1	12 ± 2	–
2	19 ± 3	–
3,5	29 ± 4	–
4,5	35 ± 5	17 ± 3

Полученные значения для Gd-ЖС подчиняются линейному закону (Рисунок 2.30) и позволяют легко прогнозировать эффективность регистрации нейтронов

для других толщин.

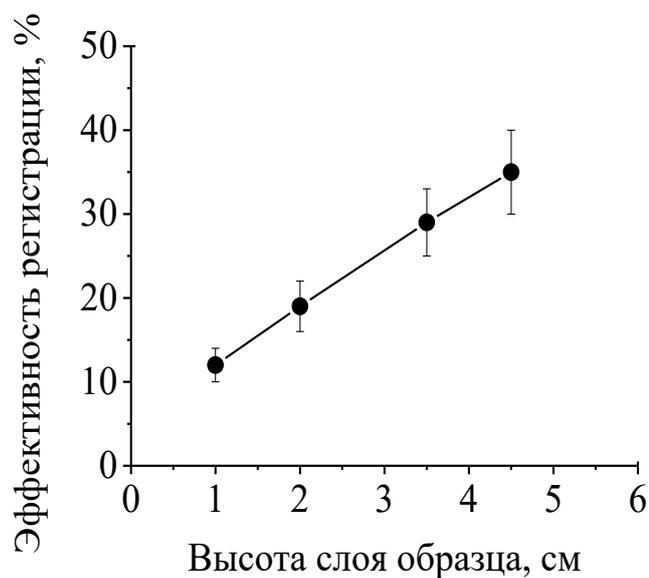


Рис. 2.30 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов ($E_n < 0,4$ эВ) от толщины слоя Gd-ЖС нейтринного эксперимента Daya Bay

2.7. Выводы к главе

Разработан состав и проведены подробные исследования жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» на основе линейного алкилбензола. Показано, что хроматографическая очистка основного вещества сцинтиллятора приводит к значительному увеличению его прозрачности. В качестве сцинтилляционной добавки рекомендовано использовать 2,5-дифенилоксазол (PPO), в качестве вторичной сцинтилляционной добавки – 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)-бензол (POPOP) или 1,4-бис-(2-метилстирил)бензол (bis-MSB). Установлено, что некоторые колебания состава промышленных партий линейного алкилбензола лишь незначительно влияют на характеристики сцинтиллятора на его основе.

Свойства жидкого сцинтиллятора стандартного состава на основе ЛАБ (высокий световыход, прозрачность, высокое содержание протонов в единице объема, высокая температура вспышки, нетоксичность и химическая инертность к полимерам акрилового ряда) послужили надежным аргументом для его использования в

крупномасштабном подземном физическом эксперименте Daya Bay.

Для использования в нейтринном эксперименте Daya Bay разработан новый жидкий гадолинийсодержащий сцинтиллятор, в котором в качестве основного вещества используется линейный алкилбензол. На основе анализа литературных данных и собственного опыта проведен выбор элементосодержащей добавки, соответствующей условиям долговременного подземного эксперимента.

Изучены спектрометрические и временные свойства нового материала. Измерены значения эффективности регистрации им нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ. Совокупность сцинтилляционных характеристик и временная устойчивость нового сцинтиллятора в полной мере согласуются с критериями, выработанными для крупномасштабных подземных экспериментов.

Предложенные варианты технологических схем производства элементосодержащей добавки, жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора послужили основой для производства 200 тонн и 185 тонн каждого из сцинтилляторов, соответственно.

Опыт разработки, изготовления и исследования гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора, накопленный коллаборацией Daya Bay, оказался весьма ценным и для других групп исследователей. Так, в эксперименте RENO тоже использовали Gd-ЖС на основе линейного алкилбензола, содержащий в качестве элементосодержащей добавки 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния [114].

На этапе предварительных исследований разработана серия гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов с высокой температурой вспышки на основе α -метилнфталина и фенилциклогексана, содержащих в качестве вторичных растворителей трибутилфосфат и дифенилоксид, соответственно. Сцинтилляторы первой группы содержат высокую концентрации гадолиния, достигающую 85,9 г/л, второй – демонстрируют высокий световыход (34% относительно антрацена) при концентрации металла 0,1%.

- к теплу;
- к атмосферному кислороду;
- к гидролизу;
- фотоустойчивостью;
- радиационной стойкостью.

Таковыми свойствами обладает о-карборан – полиэдрическое соединение бора (Рисунок 3.1) состава $C_2H_{12}B_{10}$ – бесцветное кристаллическое вещество с высоким содержанием бора, исключительно устойчивое к действию сильных кислот, оснований и окислителей, выдерживающее нагревание до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [189].

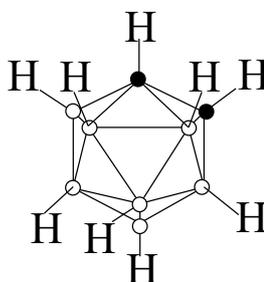


Рисунок 3.1 – Структурная формула о-карборана. Белыми кружками обозначены атомы бора, черными – атомы углерода

В качестве борсодержащей добавки о-карборан выглядит привлекательнее использовавшегося ранее его производного, изопрופןил-о-карборана [43]:

- массовая доля бора в о-карборане (75 %) выше по сравнению с его изопрופןильным замещенным (60 %), что позволило ожидать меньшего снижения световых выходов В-ПС по сравнению с ПС «стандартного состава»;
- о-карборан в отличие от изопрופןил-о-карборана не способен образовывать ковалентные связи в результате сополимеризации с исходным мономером. Следовательно, не приходится ожидать ухудшения механических свойств В-ПС, по сравнению с ПС «стандартного состава»;
- о-карборан имеет более низкую стоимость.

Образцы пластмассовых сцинтилляторов с массовой долей бора 0,38%,

0,75%, 2,00 % и 5,00 % приготовлены по стандартной методике в стеклянных запаянных ампулах методом термической полимеризации в массе (глава 6). Для получения радиoluminesценции образца, лежащей в области максимальной чувствительности ФЭУ наиболее распространенных типов, в качестве сцинтилляционной добавки использован п-терфенил (массовая доля – 1,5%), а в качестве сместителя спектра – РОРОР (массовая доля – 0,015%). Из полученных заготовок выточены опытные образцы (диски диаметром 30 мм и высотой 9 мм), которые и использованы в дальнейшем. На Рисунке 3.2 в качестве иллюстрации представлены спектры пропускания образцов с массовой долей бора 0% и 5%.

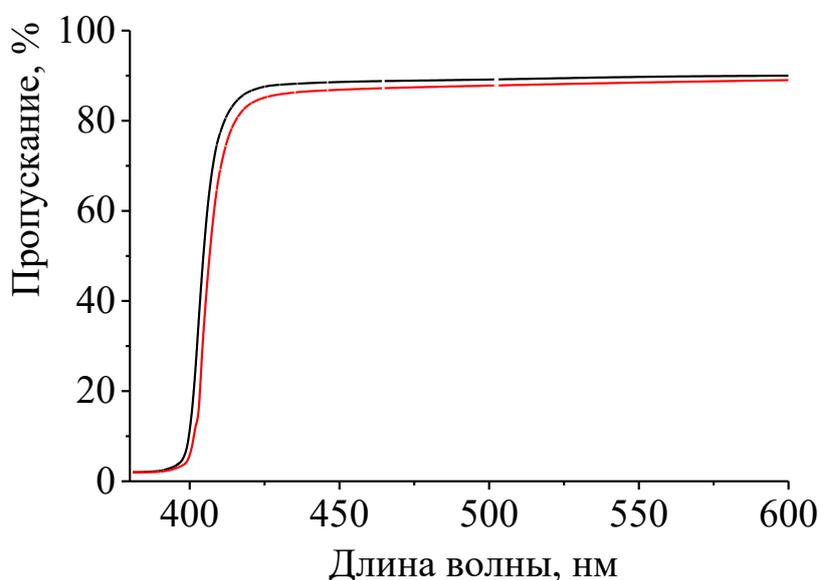


Рисунок 3.2 – Спектры пропускания образцов пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола: черный – «стандартного состава», красный – В-ПС с массовой долей бора 5%

Интересно, что прозрачность полученных сцинтилляторов практически не меняется вплоть до содержания бора 2%, лишь незначительно снижаясь в дальнейшем (Таблица 3.1). Такие же незначительные изменения претерпевают и спектры люминесценции (Рисунок 3.3).

Исследование зависимости световыхода борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов от концентрации бора проводилось с использованием набора стандартных альфа-, бета-, и гамма -источников (Таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Характеристики борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола

Показатели	Массовая доля бора, %				
	0	0,38	0,75	2,00	5,00
Плотность, г/см ³	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Пропускание при 420 нм отн. воздуха, %	86,6	86,1	86,8	85,1	83,8
Количество атомов бора в 1 см ³ , ×10 ²²	–	0,02	0,04	0,12	0,28
Количество атомов водорода в 1 см ³ , ×10 ²²	4,85	4,85	4,85	4,86	4,86

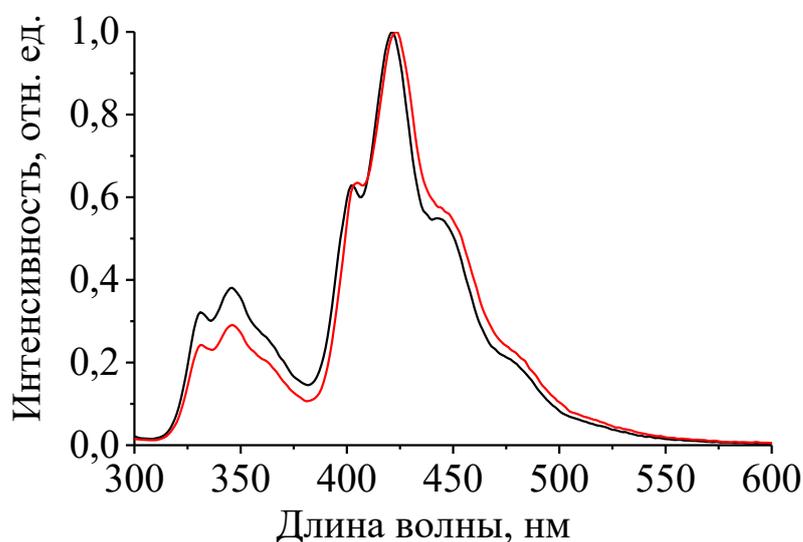


Рисунок 3.3 – Спектры люминесценции образцов пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола: черный – «стандартного состава», красный – В-ПС с массовой долей бора 5%

Результаты измерений свидетельствуют о том, что введение бора по разработанной методике не приводит к резкому снижению световыхода сцинтиллятора. Так, световыход (взято значение, усредненное по всем источникам) образца, с массовой долей бора 5 % составляет 70 %, а световыход образца с 0,75 % бора – 88 % от световыхода аналогичного по геометрии сцинтиллятора «стандартного состава» (Рисунок 3.4). При этом энергетическое разрешение (FWHM) также значительно не

ухудшается (10 % для образца, содержащего 5 % бора по сравнению с 8 % для контрольного образца для конверсионных электронов с энергией 976 кэВ).

Таблица 3.2 – Источники ионизирующих излучений, использованные для измерения световыхода борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов

Источник	Излучение	Энергия частиц, МэВ
^{238}Pu	α	5,55
^{148}Gd	α	3,18
^{244}Cm	α	5,8
^{207}Bi	ЭВК	0,976
^{137}Cs	γ	0,661

Исследование сцинтилляторов с использованием различных альфа-, бета- и гамма-источников позволило определить отношение световыхода при регистрации α - и β - частиц (α/β -отношение), средняя величина которого для всех образцов составила 0,08 для α - частиц с энергией 5 МэВ.

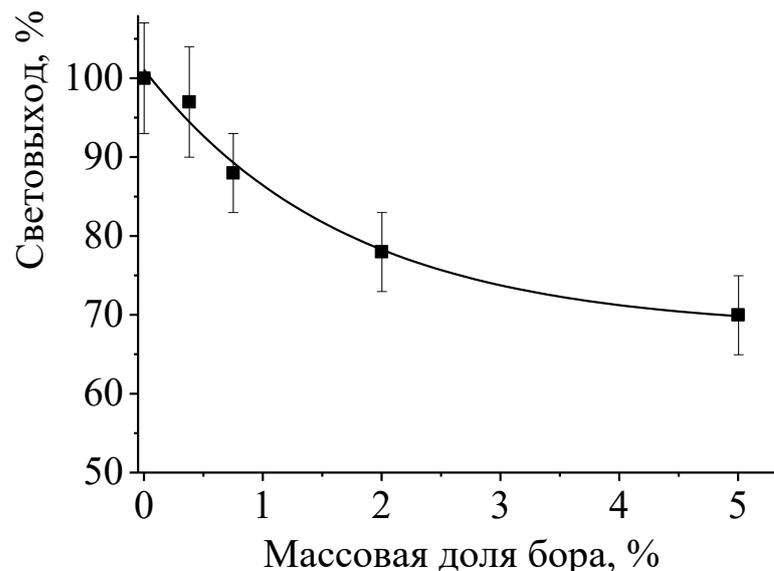


Рисунок 3.4 – Зависимость световыхода пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола от концентрации бора

Для образцов борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов измерены значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ. В первой серии измерений, проведённых на установке с радиоизотопным Pu-Be источником нейтронов (глава 7), получены спектры сцинтилляций, образовавшихся в n, α -реакции на атомах бора (Рисунок 3.5).

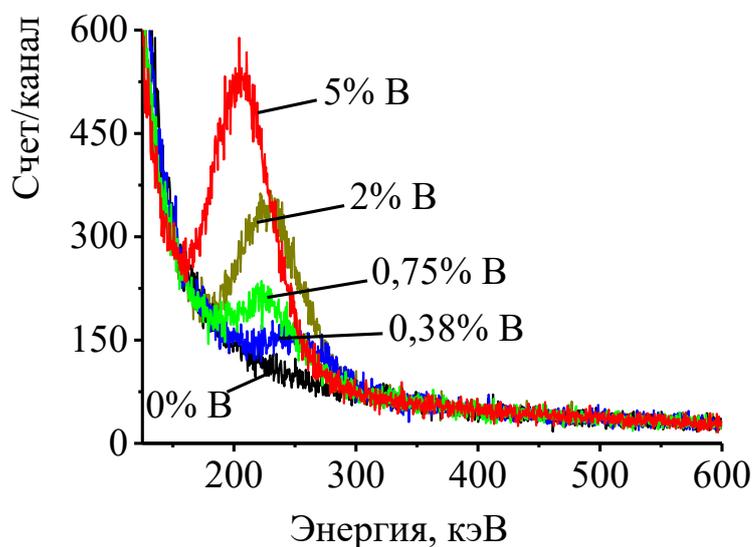


Рисунок 3.5 – Спектры α -частиц, возникающих при захвате борсодержащими пластмассовыми сцинтилляторами нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ (источник – Pu-Be): черный – «стандартного состава», синий 0,38% В, зеленый 0,75% В, оливковый – 2% В, красный – 5% В

Для определения численных значений эффективности регистрации нейтронов (Таблица 3.3) экспериментальными образцами борсодержащих сцинтилляторов проведены измерения на нейтронном пучке ИБР-30 (60,3 м) ОИЯИ.

Эффективность регистрации нейтронов определена как отношение площади под пиком в спектре α -частиц, возникающих в n, α -реакции на атомах бора-6 к количеству нейтронов упавших на исследуемый образец. При этом эффективность регистрации нейтронов образцом пластмассового сцинтиллятора «стандартного состава» принята за ноль. Для отделения сигнала сопутствующих γ -квантов измерения проведены в совпадении HPGe детектором.

Таблица 3.3 – Эффективность регистрации нейтронов борсодержащими пластмассовыми сцинтилляторами

Массовая доля бора, %	Эффективность регистрации, %, нейтронов с энергией (эВ)	
	0,3	< 0,4
0,38	$2,7 \pm 0,6$	$3 \pm 0,5$
0,75	$6 \pm 0,15$	5 ± 1
2,00	$16 \pm 0,4$	13 ± 3
5,00	26 ± 6	22 ± 5

Для изучения возможности использования новых борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов в реальных физических экспериментах изготовлен прототип детектора тепловых нейтронов – цилиндрический образец диаметром 70 мм, высотой 57 мм с массовой долей бора 5 % (Рисунок 3.6.), для которого измерены световыход и энергетическое разрешение (FWHM).

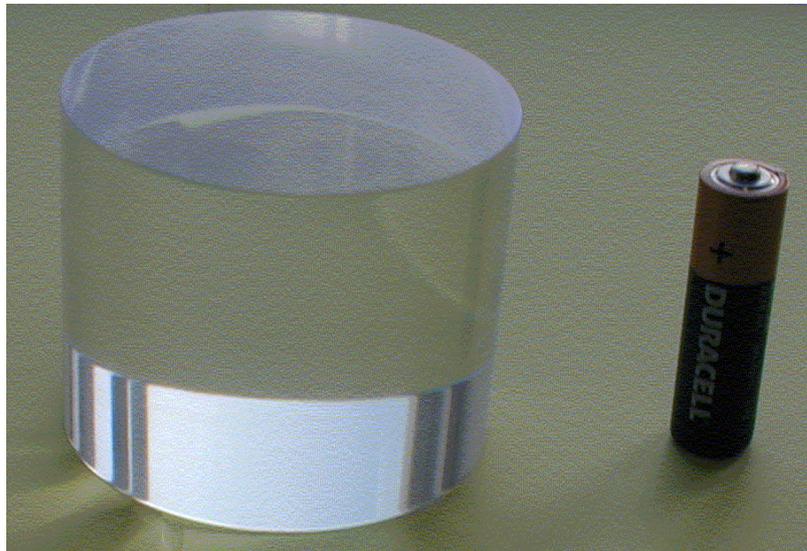


Рисунок 3.6 – Прототип детектора тепловых нейтронов – цилиндрический образец борсодержащего пластмассового сцинтиллятора на основе полистирола диаметром 70 мм, высотой 57 мм с массовой долей бора 5%

Эти измерения показали хорошее разрешение детектирующей системы (сцинтиллятор + ФЭУ): 12% для конверсионных электронов с энергией 976 кэВ по сравнению с 11 % для пластмассового сцинтиллятора «стандартного состава» таких же размеров при том же относительном световыходе, что и для соответствующего опытного образца диаметром 30 мм и высотой 9 мм (70 % относительно сцинтиллятора «стандартного состава»).

Особый интерес представляло исследование содержания примесных радионуклидов в материале прототипа детектора тепловых нейтронов. Результаты этих измерений, выполненных в подземной низкофоновой лаборатории Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН, показали, что введение борсодержащей добавки по разработанной технологии не сказывается на увеличении собственного радиоактивного фона детектора, по сравнению с образцом «стандартного состава» такой же массы. Для обоих сцинтилляторов, исследованных как в пассивном (измеряемый на гамма-спектрометре образец), так и в активном (собственно как работающий детектор) режимах, были получены ограничения на содержание изотопов ^{232}Th , ^{238}U и ^{40}K на уровне $< 10^{-9}$ г/г, что говорит о возможности их использования в низкофоновых подземных экспериментах.

Подход, развитый в наших работах (использование о-карборана в качестве борсодержащей добавки), впоследствии был использован другими научными группами. Так, в 2002 году коллеги из Института физики высоких энергий также получили и исследовали В-ПС на основе полистирола, содержащий о-карборан (сцинтилляционная добавка – 2-фенил-5-(4-бифенил)-1,3,4-оксадиазол, сместитель спектра – РОРОР) [190]. Авторами измерены временные характеристики сцинтиллятора с массовой долей бора 3% и его световыход, который составил 56% относительно монокристалла антрацена.

В работе [191] описаны три серии борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола, содержащие различные комбинации сцинтилляционных добавок:

- первая серия – 2% п-терфенила и 0,01% РОРОР;

- вторая серия – 2% п-терфенила и 1% 3-гидроксифлавон;
- третья серия – 1% 3-гидроксифлавона.

В качестве борсодержащей добавки также использован о-карборан. Каждая серия состояла из четырех образцов, отличающихся концентрацией бора: 1,84%; 3,72%; 5,11% и 10,22%. По мнению авторов «Измерение световыхода показало приемлемую эффективность синтезированных новых образцов с концентрацией бора до 10,22% для регистрации тепловых нейтронов и α -частиц». При этом оказалось, что световыход образцов второй и третьей серий приблизительно в 2 раза меньше световыхода образцов первой серии.

Интересные результаты представлены в [192; 193]. Достаточно прозрачные пластмассовые сцинтилляторы (Рисунок 3.7) получены на основе сшитых силиконов (первичная добавка – РРО, сместитель спектра: Люмоген Фиолетовый, в одном случае, и диметил-РОРОР, в другом.)

Содержание бора в образцах достигает 8%. Световыход новых В-ПС, оказался примерно в два раза ниже световыхода сцинтиллятора фирмы Eljen Technology – EJ-212 (стандартного состава) и в полтора раза ниже борсодержащего EJ-254.

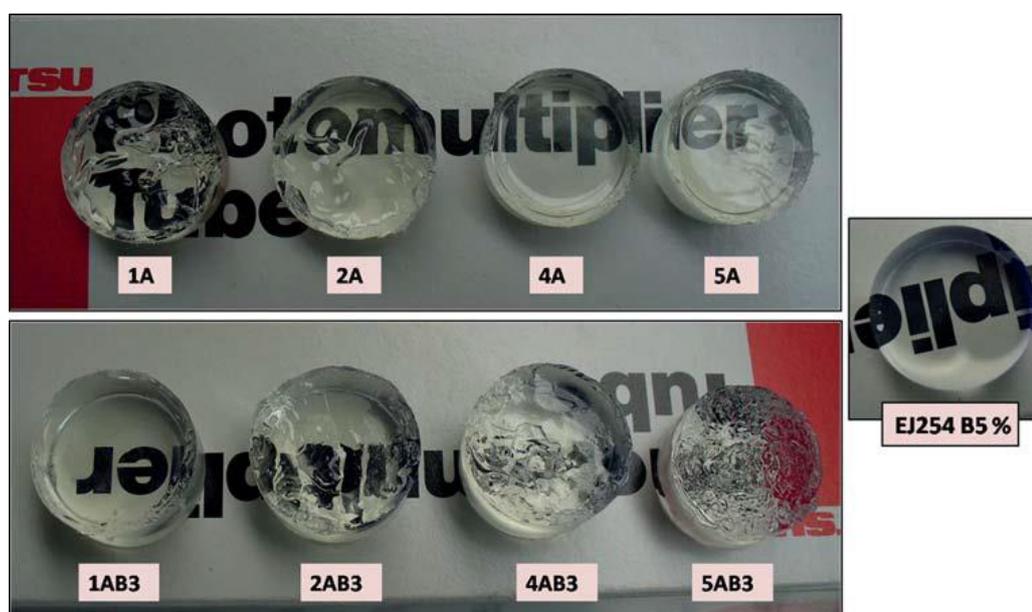


Рисунок 3.7 – Образцы пластмассовых сцинтилляторов, описанные в [192]

Для получения пластмассовых сцинтилляторов, пригодных для n, γ -разделения авторами работы [194] описаны новые В-ПС, в которых в качестве борсодержащей добавки используется ближайший «родственник» о-карборана, его изомер, м-карборан. Выбор авторов обусловлен хорошей растворимостью этого вещества в мономерах, использованных для получения ПС, стироле и винилтолуоле. В статье описаны борсодержащие ПС с массовой долей м-карборана 0,4%, 0,75%, 2,0% и 5,0%, что соответствует массовой доле бора 0,30%, 0,56%, 1,5% и 3,75%.

Авторами показано, что концентрация бора не влияет на параметры n, γ -разделения. В то же время световыход образца с максимальной концентрацией бора практически на 20% ниже световыхода образца «стандартного состава». В случае В-ПС на основе о-карборана, разработанных нами, световыход при увеличении концентрации бора снижается несколько круче (рисунок 3.8). Однако корректное сравнение невозможно, так как авторы [194] не уточняют, для какой именно полимерной основы (полистирола или поливинилтолуола) приведены эти результаты.

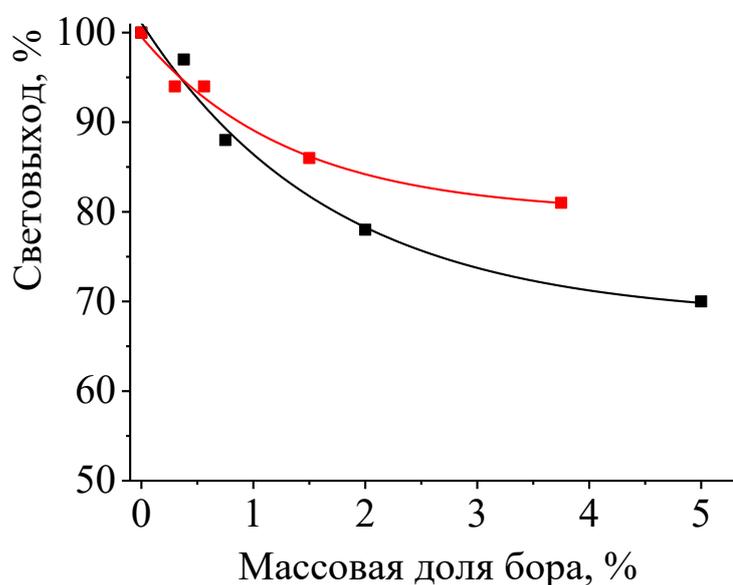


Рисунок 3.8 – Зависимость относительного световыхода борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов, описанных в настоящем исследовании (черный) и в работе [194] (красный). За 100% в обоих случаях принят световыход ПС «стандартного состава»

3.2. Жидкие борсодержащие сцинтилляторы

Наряду с пластмассовыми нами получены и исследованы жидкие борсодержащие сцинтилляторы (В-ЖС) [195; 196]. Так как они, по нашему мнению, должны удовлетворять требованиям, предъявляемым к материалам, предназначенным для использования в крупномасштабных экспериментах, мы, воспользовавшись своим опытом получения В-ПС, в качестве борсодержащей добавки выбрали орто-карборан. В качестве сцинтилляционной основы использован линейный алкилбензол. Сцинтилляционные добавки – РРО и РОРОР. Их массовая доля во всех образцах одинакова: 0,5% для РРО и 0,0025% для РОРОР (включая образец стандартного состава). Концентрация бора в различных образцах составила: 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 5,5% и 6%.

Для образцов новых борсодержащих жидких сцинтилляторов измерены значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ (Рисунок 3.9).

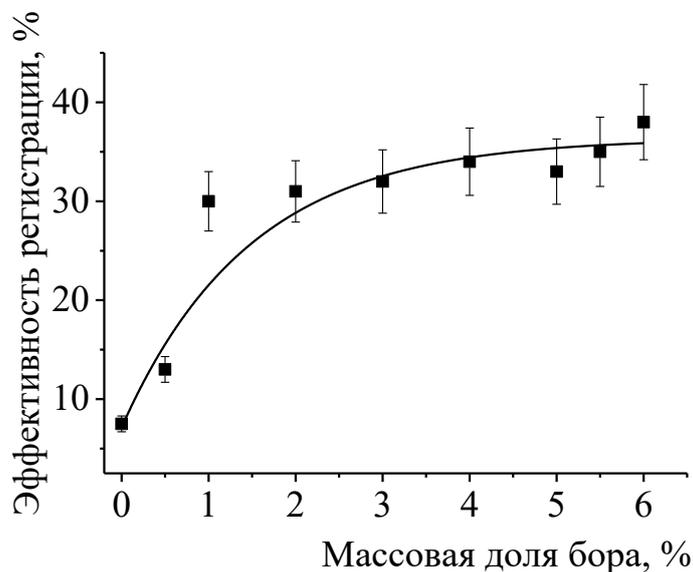


Рисунок 3.9 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ от концентрации бора борсодержащим жидким сцинтиллятором на основе ЛАБ (высота слоя образца – 20 мм).

Увеличение концентрации бора приводит к существенному возрастанию этого параметра. Образец с массовой долей бора 6% в пять раз более эффективен образца «стандартного состава». Увеличение высоты слоя сцинтиллятора есте-

ственным образом влечет за собой увеличение эффективности регистрации (Таблица 3.4). Для ЖС с массовой долей бора 6% увеличение толщины слоя с 10 мм до 40 мм приводит к полуторакратному росту эффективности регистрации нейтронов.

Что касается световыхода, то он претерпевает плавное и закономерное снижение с увеличением концентрации бора (Рисунок 3.10).

Таблица 3.4 – Эффективность регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ жидким борсодержащим сцинтиллятором на основе линейного алкилбензола (массовая доля бора – 6%) в зависимости от высоты слоя образца

Высота слоя образца, мм	Эффективность регистрации, %
10	30±3,0
20	38±3,8
30	40±4,0
40	45±4,5

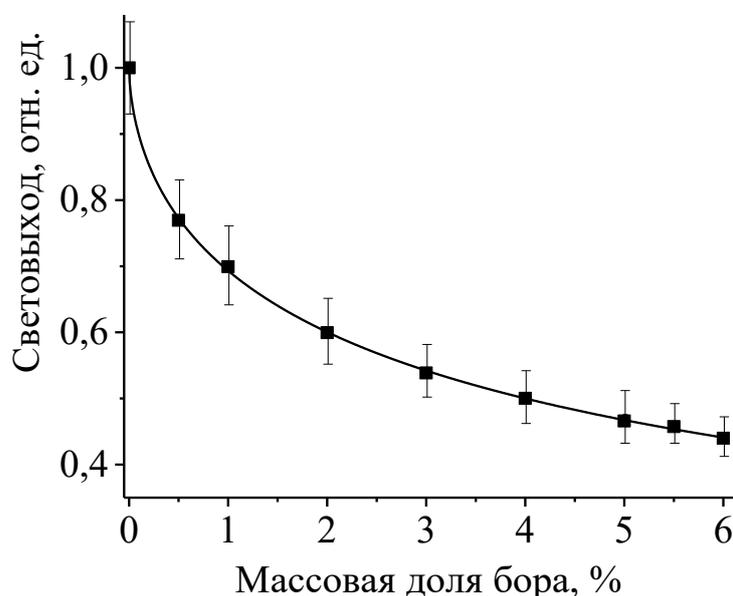


Рисунок 3.10 – Зависимость световыхода борсодержащих жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола от концентрации бора

Такой ход концентрационной зависимости световыхода, очевидно, связан как с разбавлением основного вещества сцинтиллятора неактивным в сцинтилляционном отношении о-карбораном, так и монотонным снижением прозрачности ЖС с

увеличением количества растворенного о-карборана (Рисунок 3.11). В Таблице 3.5 представлены основные свойства новых борсодержащих жидких сцинтилляторов.

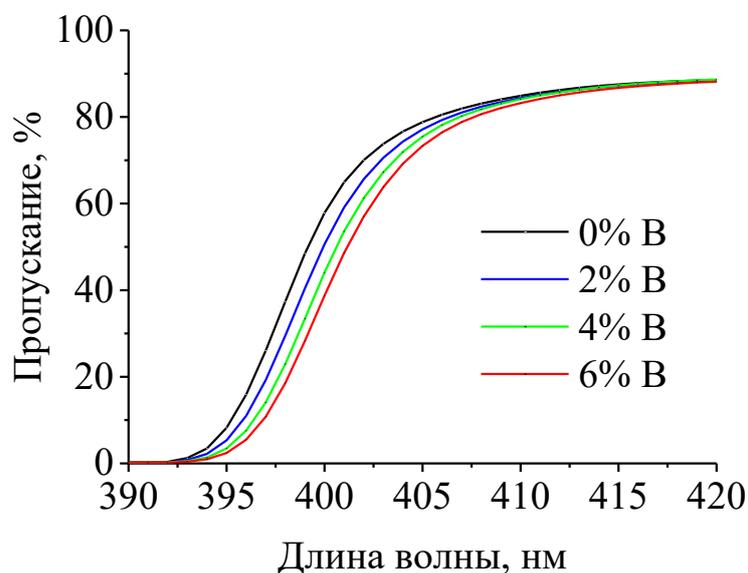


Рисунок 3.11 – Спектры пропускания некоторых образцов борсодержащих жидких сцинтилляторов и жидких сцинтилляторов «стандартного состава», измеренные в кварцевой кювете длиной 1 см относительно воздуха

Таблица 3.5 – Основные характеристики борсодержащих жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола

Характеристика	Массовая доля бора, %						
	0	1	2	3	4	5	6
Плотность, г/см ³	0,87	0,88	0,89	0,90	0,91	0,93	0,940
Световыход*, %	1	0,70	0,60	0,54	0,50	0,47	0,44
Количество атомов бора в 1 см ³ , ×10 ²²	–	0,04	0,07	0,11	0,15	0,19	0,23
Количество атомов водорода в 1 см ³ , ×10 ²²	6,32	6,38	6,44	6,52	6,59	6,66	6,73
Эффективность регистрации нейтронов, %, (толщина слоя – 20 мм, E _n < 0,4 эВ)	7,5±0,8	30±3,0	31±3,1	32±3,2	34±3,4	33±3,3	38±3,8

*Световыход ЖС «стандартного состава» принят за единицу.

3.3. Выводы к главе

Впервые предложено использование орто-карборана, полиэдрического соединения бора, в качестве добавки для получения борсодержащих органических сцинтилляторов. Эта возможность обоснована свойствами орто-карборана (высокое содержание бора, отсутствие поглощения в видимой области спектра, химическая стабильность).

Разработаны новые борсодержащие пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола, содержащие о-карборан в качестве борсодержащей добавки. Полученные материалы демонстрируют хорошие спектрометрические характеристики и проявляют лишь незначительное снижение световыхода при увеличении массовой доли бора. Высокие значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ позволяют использовать эти сцинтилляторы в составе нейтронных детекторов. Низкий собственный радиоактивный фон синтезированных материалов делает их интересными с точки зрения крупномасштабных низкофоновых экспериментов в различных областях нейтринной физики.

Впервые получены устойчивые во времени борсодержащие жидкие сцинтилляторы на основе линейного алкилбензола с орто-карбораном в качестве борсодержащей добавки. Спектральные, сцинтилляционные характеристики новых материалов, значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ и физико-химические свойства их компонентов позволяют рекомендовать их широкое использование, в том числе, и в крупномасштабных физических экспериментах.

Глава 4. Органические сцинтилляторы, содержащие редкоземельные элементы

Настоящая глава посвящена результатам наших исследований в области получения пластмассовых гадолиний- и неодимсодержащих сцинтилляторов и жидких сцинтилляторов, содержащих неодим.

Интерес к гадолинийсодержащим органическим сцинтилляторам объясняется возможностью их использования в детекторах, предназначенных для регистрации солнечных нейтрино с использованием реакции обратного β -распада на изотопе ^{160}Gd [82; 83; 89]



и для поиска двойного β -распада (^{160}Gd) [85; 86]. С другой стороны, высокое содержание ^{155}Gd и ^{157}Gd в естественной смеси изотопов и большая энергия γ -квантов, возникающих в результате захвата теплового нейтрона их ядрами, делает гадолинийсодержащие ОС практически незаменимыми в экспериментах по исследованию нейтринных осцилляций. В первой главе настоящей диссертации подробно описано современное состояние исследований в этой области, а во второй главе представлены наши собственные результаты по разработке и исследованию жидких гадолинийсодержащих сцинтилляторов.

Что касается разработки и изучения свойств жидких и пластмассовых неодимсодержащих сцинтилляторов, то побудительным мотивом для этого являются исследования по поиску двойного безнейтринного β -распада. Одним из наиболее перспективных кандидатов для наблюдения этого редкого процесса как раз и является изотоп ^{150}Nd [85].

Пластмассовые Nd-содержащие сцинтилляторы до наших работ никем не были описаны. Основные результаты разработки и исследования жидких неодимсодержащих сцинтилляторов получены группой под руководством Л.Б. Безрукова. Они будут кратко изложены в разделе 4.2.

4.1. Гадолиний- и неодимсодержащие пластмассовые сцинтилляторы

Основная проблема получения гадолиний- и неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов заключается в выборе подходящих элементосодержащих добавок. Ни соли минеральных кислот этих элементов, ни карбоновых не растворяются в полимерах, применяемых для получения ПС. В связи с этим наше внимание привлекли комплексные соединения солей редкоземельных элементов с гексаметильтриамидом фосфорной кислоты (гексаметапол, НМРА, Рисунок 4.1) [197 – 199], хорошо растворимые в различных органических растворителях.

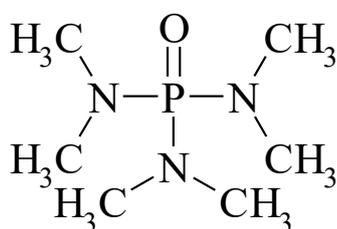


Рисунок 4.1 – Структурная формула гексаметильтриамида фосфорной кислоты

Нами разработана удобная в использовании одностадийная методика получения этих комплексов (глава 7). Исходными веществами являются легкодоступные нитраты или хлориды металлов и гексаметильтриамид фосфорной кислоты. Для корректного расчета содержания элемента в сцинтилляторе необходимо знать количественный состав элементосодержащих добавок. Мы установили, что он отвечает общей формуле $[Ln(\text{НМРА})_3]X_3$, где Ln – Gd^{3+} или Nd^{3+} , а X – ион нитрата или хлорида.

Комплекс нитрата гадолиния с гексаметаполем $[Gd(\text{НМРА})_3](NO_3)_3$ – бесцветное соединение с поглощением в ультрафиолетовой области спектра, очень близким, как по положению максимума, так и по его интенсивности, к поглощению исходного нитрата (Рисунок 4.2). При его растворении в полиметилметакрилате (ПММА) происходит заметное увеличение интенсивности поглощения, сопровождающееся незначительным коротковолновым сдвигом (Рисунок 4.3). Это поглощение является ответственным за узкую, но интенсивную полосу люминесценции с

максимумом при 354 нм. На Рисунке 4.3 показан спектр люминесценции $[\text{Gd}(\text{HMPA})_3](\text{NO}_3)_3$ полученный при длине волны возбуждения 265 нм.

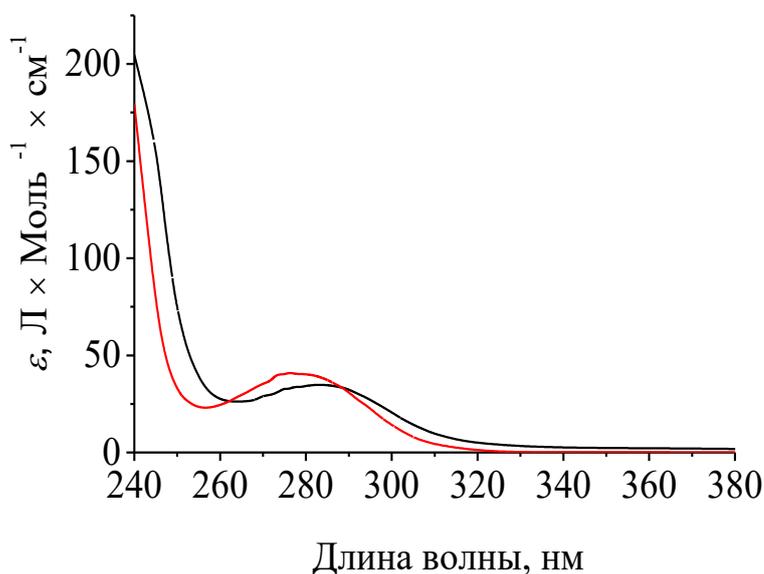


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения нитрата гадолиния (красная линия) и его комплексного соединения с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты (черная линия) в изопропиловом спирте относительно чистого растворителя

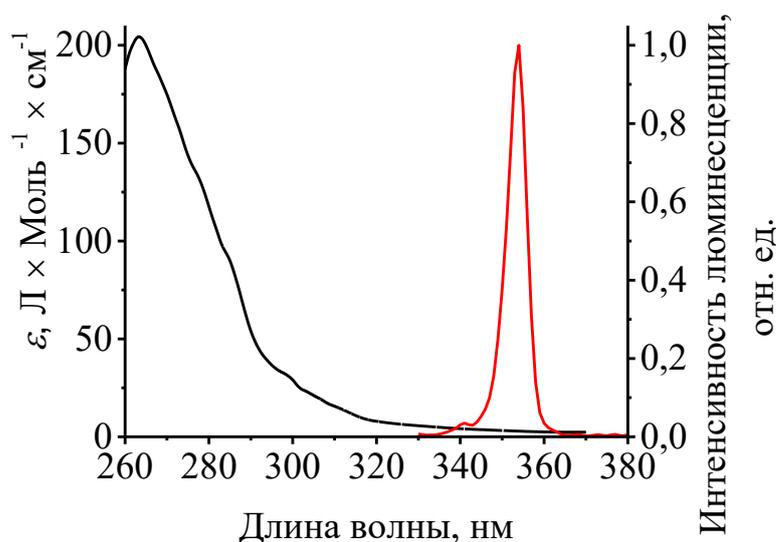


Рисунок 4.3 – Спектры поглощения и люминесценции твердого раствора комплексного соединения нитрата гадолиния с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты в полиметилметакрилате: черный – поглощение, красный – люминесценция

В спектре поглощения соответствующего комплексного соединения неодима ($[\text{Nd}(\text{HMPA})_3](\text{NO}_3)_3$), растворенного в ПММА, проявляется множество полос, характерных для иона Nd^{3+} (Рисунок 4.4.).

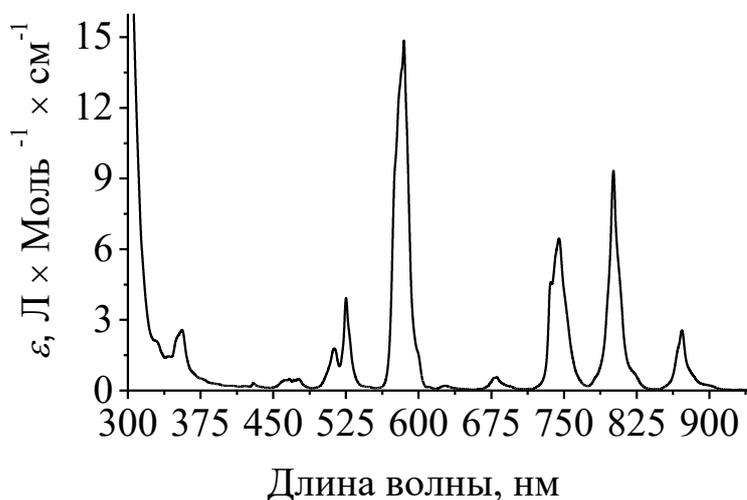


Рисунок 4.4 – Спектр поглощения твердого раствора комплексного соединения нитрата неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты в полиметилметакрилате

Обе элементосодержащие добавки (гадолиний- и неодимсодержащая) хорошо растворяются как в стироле, так и в метилметакрилате. Однако они оказались недостаточно устойчивыми при повышенной температуре и разлагались в условиях термической полимеризации стирола. К тому же обнаружилось, что они плохо растворимы в полистироле: даже при полимеризации при комнатной температуре не удалось получить прозрачных образцов. Поэтому все дальнейшие усилия были сфокусированы на получении пластмассовых сцинтилляторов на основе более полярного полиметилметакрилата.

Методом блочной полимеризации растворов комплексных соединений нитратов гадолиния [27; 184; 186; 187] и неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, сцинтилляционных добавок и нафталина в метилметакрилате (глава 7) получены заготовки новых гадолиний- и неодимсодержащих ПС с массовой долей

металла, составляющей 1%, 2% и 3%. Такая концентрация металла в гадолинийсодержащем пластмассовом сцинтилляторе оказалась рекордной, что же касается неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (рисунок 4.5.), то они до наших исследований никем не были описаны.



Рисунок 4.5 – Заготовки для неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата (диаметр – 30 мм)

Использование нафталина в качестве вторичного растворителя связано с очень низкой конверсионной эффективностью полиметилметакрилата из-за отсутствия в его молекулах ароматических фрагментов. Массовая доля нафталина в сцинтилляторах – 15%. В качестве сцинтилляционных добавок выбраны РРО (1,5%) и РОРОР (0,08%). Для сравнительных исследований получены сцинтилляторы «стандартного состава». Из всех заготовок приготовлены отполированные образцы диаметром 30 мм и высотой 10 мм.

Вначале охарактеризуем образцы Gd-ПС. Для каждого из них измерены спектры пропускания и люминесценции, световыход и эффективность регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ. Исследование спектрально-люминесцентных характеристик новых гадолинийсодержащих сцинтилляторов показало:

- отсутствие зависимости положения максимума в спектре излучения РОРОР от концентрации гадолиния (в исследованной области концентраций) (Рисунок 4.6, Таблица 4.1);
- уменьшение прозрачности образцов при увеличении концентрации гадолиния. Так для сцинтиллятора с содержанием металла 3% пропускание на длине

волны максимума излучения РОРОР составляет 75,2%, в то время как не содержащий гадолиний образец пропускает 82,8% попадающего на него света (Рисунок 4.7, Таблица 4.1).

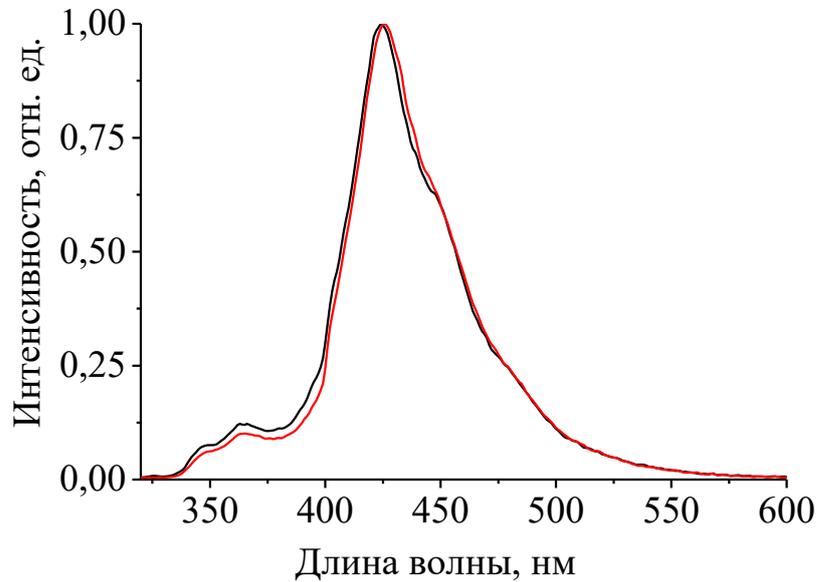


Рисунок 4.6 – Спектры люминесценции пластмассовых сцинтилляторов на основе ПММА: красный – 3% Gd, черный – образец «стандартного состава»

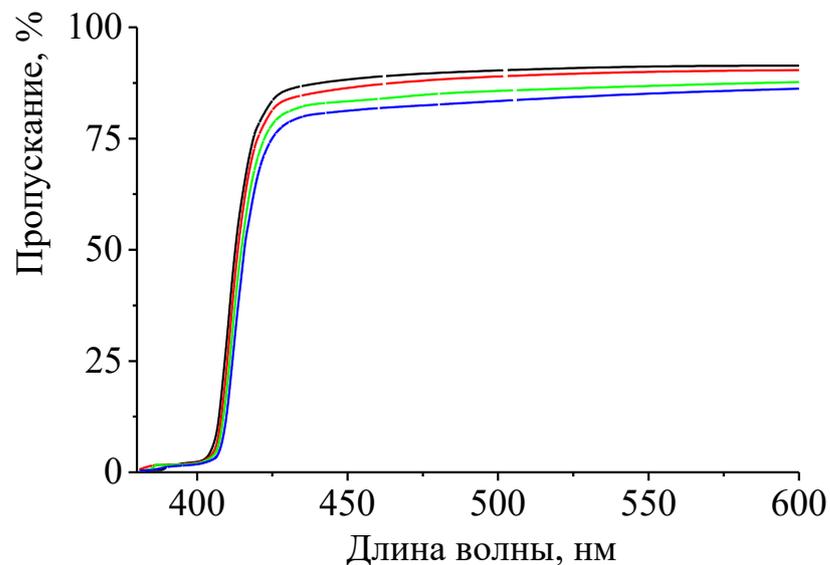


Рисунок 4.7 – Спектры пропускания образцов пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата, измеренные относительно воздуха: черный – 0% Gd, красный – 1% Gd; зеленый – 2% Gd; синий – 3% Gd

Исследование зависимости световыхода образцов с различной концентрацией гадолиния проводилось с использованием набора стандартных α -, β - и γ -источников (Таблица 3.2) на установке, использовавшейся для изучения борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов. Результаты измерений свидетельствуют, что введение добавки гадолиния приводит к заметному снижению световыхода сцинтиллятора. Так, световыход (взято значение, усредненное по всем источникам) образца, с массовой долей металла 3% составляет 51% от световыхода аналогичного по геометрии сцинтиллятора, не содержащего гадолиний (Таблица 4.1, Рисунок 4.8).

Таблица 4.1 – Основные характеристики гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе ПММА, содержащих комплексное соединение нитрата гадолиния с НМРА

Свойство	Массовая доля гадолиния, %			
	0	1	2	3
Плотность, г/см ³	1,172	1,182	1,195	1,204
Количество атомов Gd, см ⁻³ , $\times 10^{22}$	0	0,0047	0,0095	0,0143
Количество атомов H, см ⁻³ , $\times 10^{22}$	5,41	5,39	5,38	5,35
λ_{\max} люминесценции, нм	424	424	425	425
Пропускание (λ_{\max}), %	82,8	80,7	78,2	75,2
Световыход*, %	100	79 \pm 6	62 \pm 5	51 \pm 4
Эффективность регистрации нейтронов** (E < 0,4 эВ), %	0	9 \pm 1,0	10,5 \pm 1,2	12,5 \pm 1,2

*Световыход образца «стандартного состава» принят за 100%.

**Эффективность регистрации нейтронов образцом «стандартного состава» принята за ноль.

Для образцов Gd-ПС были измерены значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ. В серии измерений, проведённых на установке

с Pu-Be радиоизотопным источником нейтронов, получены спектры γ -квантов, образованных в n, γ -реакции на ядрах ^{155}Gd и ^{157}Gd (Рисунок 4.9).

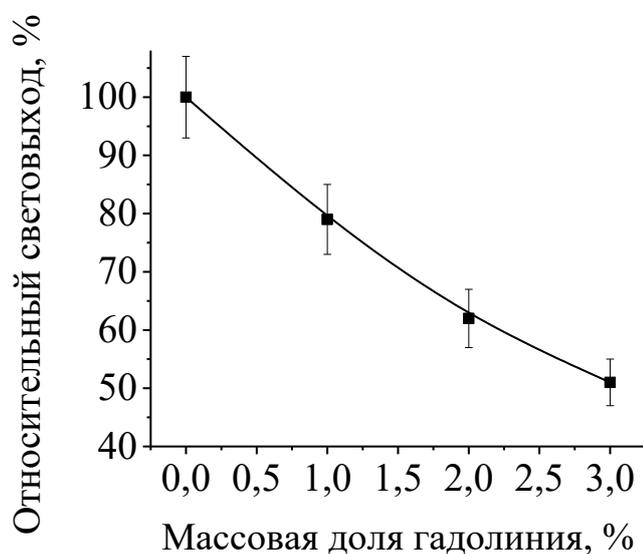


Рисунок 4.8 – Концентрационная зависимость световыхода Gd-ПС на основе пПММА, содержащих комплексное соединение нитрата гадолиния с НМРА.

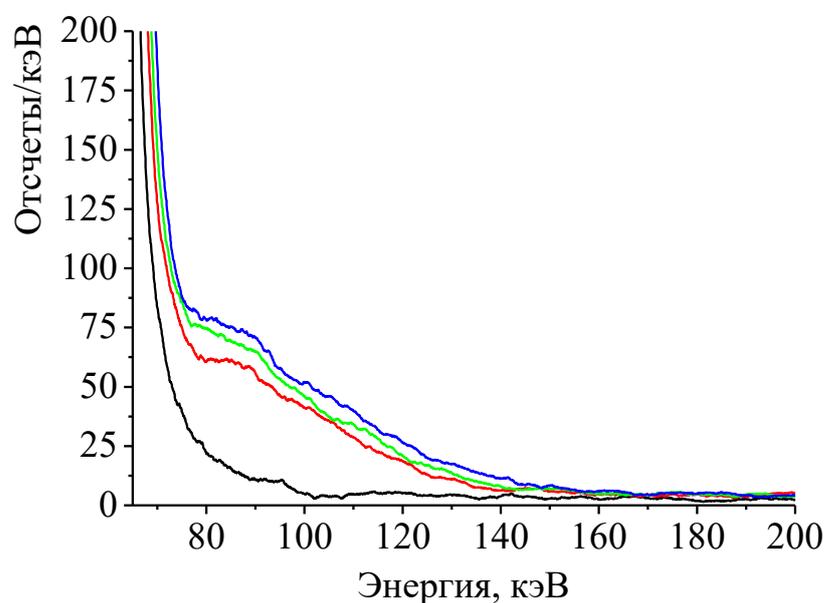


Рисунок 4.9 – Спектры γ -квантов, возникших при захвате нейтронов ($E < 0,4$ эВ) ядрами ^{155}Gd и ^{157}Gd гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата, содержащих комплексное соединение нитрата гадолиния с НМРА: черный – ПС «стандартного состава», красный – 1% Gd, зеленый – 2 % Gd, синий – 3% Gd

Эффективность регистрации нейтронов определена как разность площадей в спектрах γ -квантов для содержащего и не содержащего гадолиний образцов при известном нейтронном потоке. Значения этой величины для новых гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов приведены в Таблице 4.1.

Особый интерес представляло сравнить свойства новых бор- (глава 3) и гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов. Как и следовало ожидать [25], световыход пластмассового сцинтиллятора «стандартного состава» (п-терфенил и РОРОР) на основе полистирола оказался в 1,5 раза выше световыхода ПС на основе полиметилметакрилата «стандартного состава» (нафталин, 2,5-дифенилоксазол и РОРОР). Это соотношение дало возможность привести значения световыхода В-ПС и Gd-ПС к одной шкале и сопоставить их друг с другом (Рисунок 4.10).

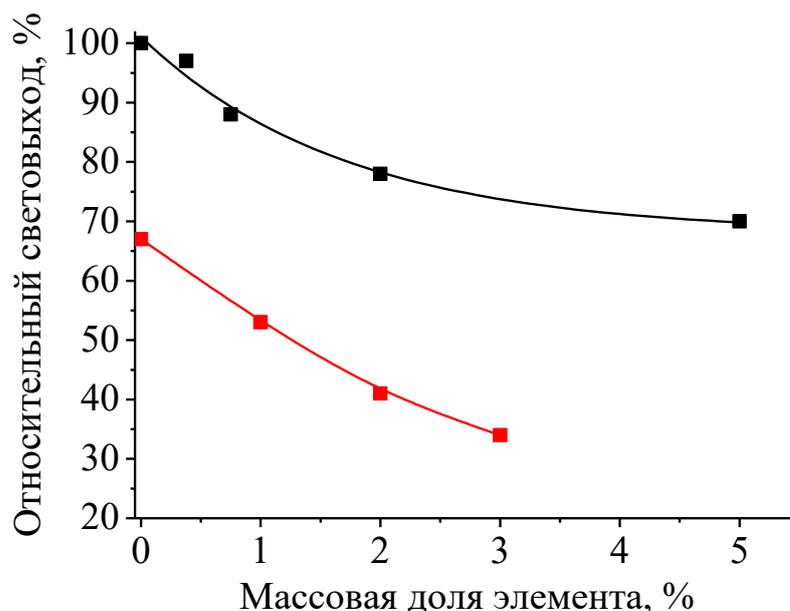


Рисунок 4.10 – Зависимость световыхода от массовой доли элемента для бор- (черный) и гадолинийсодержащих ПС (красный), содержащих комплексное соединение нитрата гадолиния с НМРА. За 100% принят световыход ПС «стандартного состава» основе полистирола

Очевидно, что увеличение концентрации гадолиния приводит к более рез-

кому снижению световыхода по сравнению с бором. Причин такого различия может быть, как минимум, две:

- влияние «тяжелого атома», проявляющееся в случае гадолиния и отсутствующее для бора;
- значительно меньшее содержание гадолиния в комплексе его нитрата с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, по сравнению с содержанием бора в о-карборане.

Такой анализ позволяет сделать вывод о том, что дальнейшие успехи в разработке гадолинийсодержащих ПС, в первую очередь, могут быть связаны с поиском гадолинийсодержащих добавок с высоким содержанием этого элемента.

Соотношение сечений захвата ^{10}B , с одной стороны, и ^{155}Gd и ^{157}Gd , с другой (таблица 1.2), позволяют предположить, что при одинаковом количестве числе ядер ^{10}B и $(^{155}\text{Gd} + ^{157}\text{Gd})$ в единице объема эффективность регистрации тепловых нейтронов гадолинийсодержащим сцинтиллятором должна в десятки раз превосходить значение этой величины для боросодержащего материала. Однако из Рисунка 4.11 следует, что наблюдаемое отношение эффективностей находится в пределах от 4 до 5.

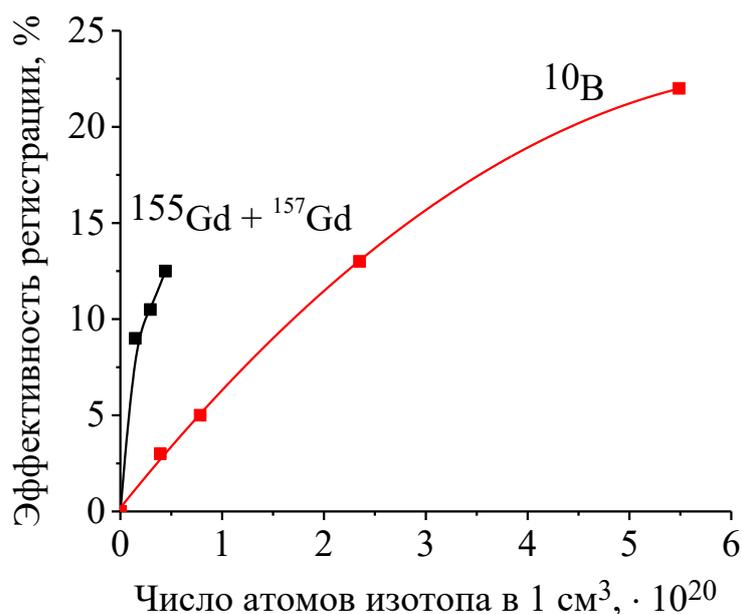


Рисунок 4.11 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов ($E < 0,4$ эВ) от числа ядер ^{10}B (красный) или $(^{155}\text{Gd} + ^{157}\text{Gd})$ (черный) в 1 см^3 элементосодержащего пластмассового сцинтиллятора

Такое расхождение можно объяснить тем, что при захвате нейтрона с энергией ниже 0,4 эВ ядром ^{10}B образуется α -частица, эффективность регистрации которой пластмассовым сцинтиллятором близка к 100%. При захвате такого же нейтрона ядрами ^{155}Gd или ^{157}Gd испускаются каскадные γ -кванты со значительно меньшей эффективностью регистрации.

Что касается неодимсодержащих сцинтилляторов, то серия их образцов характеризуется более резким снижением световыхода (Таблица 4.2), по сравнению с Gd-ПС (Рисунок 4.12). По нашему мнению, это связано с интенсивным поглощением света элементосодержащей добавкой в видимой области спектра (Рисунок 4.13), характерным для иона Nd^{3+} .

Таблица 4.2 – Световыход неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата

Массовая доля Nd, %	0	1	2	3
Световыход, %	100	58 ± 4	38 ± 3	25 ± 2

*Световыход образца «стандартного состава» принят за 100%.

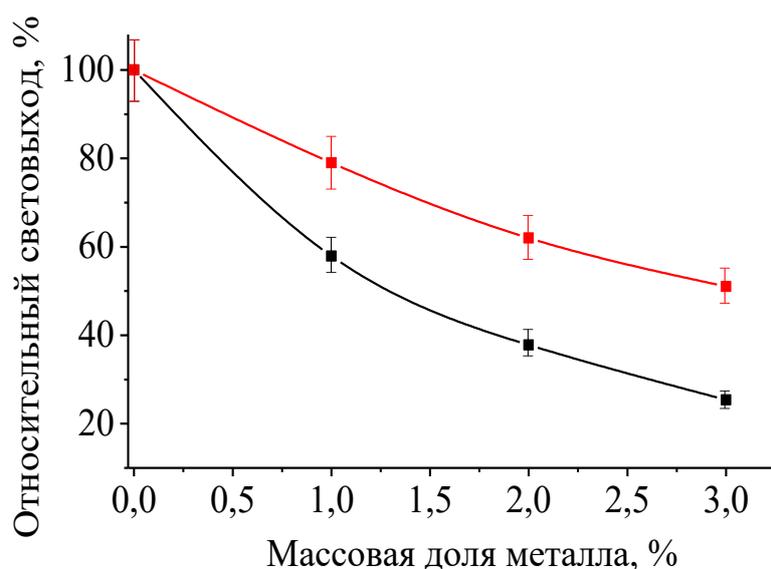


Рисунок 4.12 – Зависимость световыхода образцов гадолинийсодержащих (красный) и неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов (черный) на основе ПММА, содержащих комплексные соединения нитратов металлов с НМРА, от концентрации металла

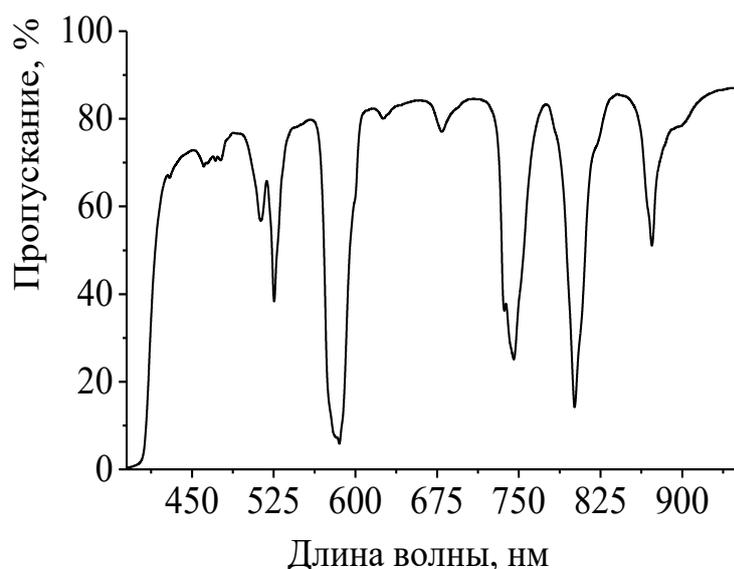


Рисунок 4.13 – Спектр пропускания образца неодим-содержащего пластмассового сцинтиллятора на основе полиметилметакрилата, содержащего комплексное соединение нитрата неодима с НМРА (1% Nd)

Нам также представлялось интересным изучить влияние природы соли гадолиния и неодима на свойства соответствующего сцинтиллятора. С этой целью синтезированы новые элементосодержащие добавки – комплексные соединения хлоридов (а не нитратов) этих металлов с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты. По методике, описанной в главе 7, были получены Gd-ПС [200; 201] и Nd-ПС на основе новых элементосодержащих добавок с содержанием металла 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% для гадолиния и 1%, 2%, 3% для неодима. Для гадолинийсодержащего ПС был поставлен новый рекорд концентрации металла. Кроме увеличения концентрации металла, использование новой элементосодержащей добавки позволило уменьшить крутизну снижения световыхода при увеличении массовой доли металла (Рисунок 4.14).

Подобная же концентрационная зависимость световыхода наблюдается и для неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов: световыход ПС, содержащих комплексное соединение, полученное из хлорида неодима, заметно превышает световыход ПС, содержащих комплекс, полученные из его нитрата (Рисунок 4.15).

Как и следовало ожидать для обоих типов гадолинийсодержащих сцинтилляторов эффективность регистрации нейтронов образцами с одинаковой концентрацией металла отличается только в пределах погрешности измерений (Рисунок 4.16).

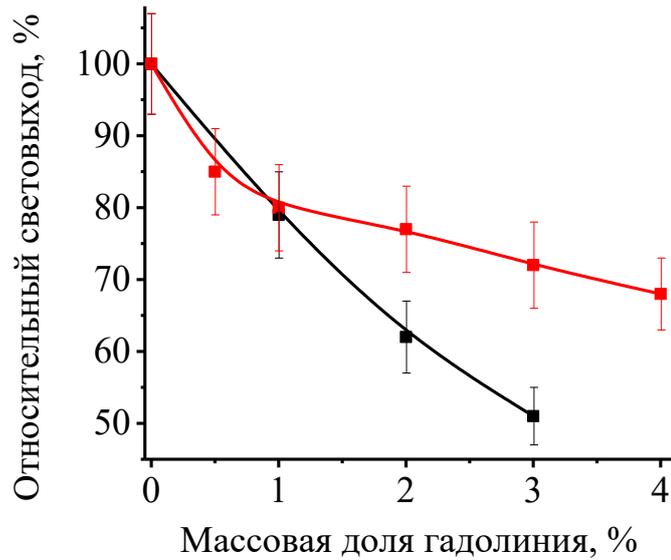


Рисунок 4.14 – Зависимость световыхода гадoliniйсодержащих пластмассовых сцинтилляторов, содержащих комплексы хлорида (красный) и нитрата гадолия (черный) с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, от массовой доли металла

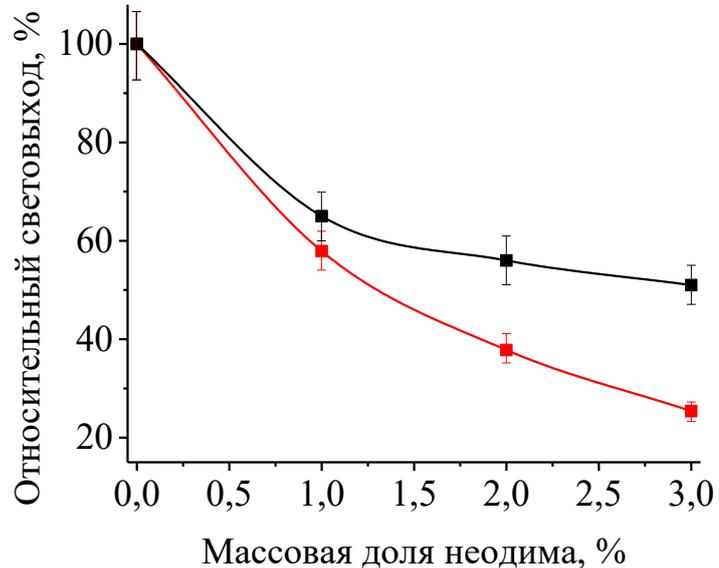


Рисунок 4.15 – Зависимость световыхода неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов, содержащих комплексы хлорида (черный) и нитрата неодима (красный) с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, от массовой доли металла

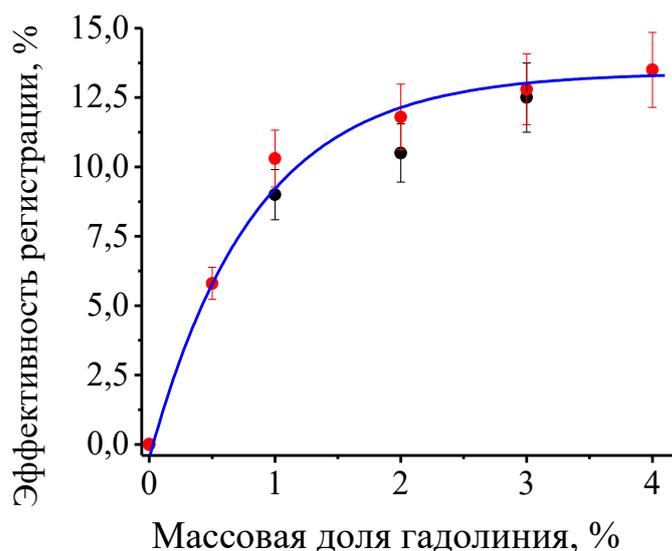


Рисунок 4.16 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ Gd-ПС на основе комплексов хлорида (красный) и нитрата гадолиния (черный) с НМРА от массовой доли металла

Свойства «новых» Gd-ПС представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные характеристики гадолинийсодержащих ПС, содержащих комплексы хлорида гадолиния и гексаметилтриамида фосфорной кислоты

Параметр	Массовая доля гадолиния, %					
	0	0,5	1	2	3	4
Плотность, г/см ³	1,164	1,183	1,165	1,155	1,183	1,182
Пропускание (420 нм), %	78,50	69,84	71,91	68,46	66,68	64,67
Световыход*, %	100	85±6	80±6	76±6	72±6	67±5
Количество атомов Gd, см ⁻³ , ×10 ²²	0	0,0023	0,0045	0,0088	0,0136	0,0181
Количество атомов Н, см ⁻³ , ×10 ²²	5,38	5,43	5,32	5,21	5,27	5,12
Эффективность регистрации нейтронов**(E < 0,4 эВ), %	0	5,8±0,1	10,3±1,0	11,8±1,2	12,8±1,3	13,5±1,4

*Световыход образца «стандартного состава» принят за 100%.

**Эффективность регистрации нейтронов образцом «стандартного состава» принята за ноль.

4.2. Неодимсодержащие жидкие сцинтилляторы

Основные результаты разработки и исследования жидких неодимсодержащих сцинтилляторов получены группой под руководством Л.Б. Безрукова. В их работах, опубликованных в 2008 – 2012 годах [202 – 204], описан неодимсодержащий жидкий сцинтиллятор на основе псевдокумола, с концентрацией металла 6,5 г/л. В качестве элементосодержащей добавки использован 2-метилвалерат неодима. Световыход этого сцинтиллятора составил 80% от не содержащего неодим образца.

Учитывая опыт коллег и опыт, накопленный при работе с гадолинийсодержащими сцинтилляторами, мы разработали новые Nd-содержащие жидкие сцинтилляторы (Nd-ЖС). При этом основная цель состояла в получении материала в наиболее полной мере соответствующего требованиям крупномасштабных экспериментов.

В качестве растворителя использован линейный алкилбензол, в качестве металлсодержащих добавок – три карбоксилата неодима: 4-метилоктаноат (Nd-МО) [205; 206]; 2-этилгексаноат (Nd-ЕН); 3,5,5-триметилгексаноат (Nd-ТМНА).

Были исследованы две технологические возможности получения растворов карбоксилатов неодима в ЛАБ:

- жидкостная экстракция, в процессе которой неодим переходит из водной фазы в органическую по мере образования карбоксилата;
- непосредственное растворение предварительно синтезированного карбоксилата.

В результате получены следующие растворы неодима в ЛАБ:

- раствор с массовой долей неодима 0,32% (Nd-МО, экстракция);
- раствор с массовой долей неодима 0,30% (Nd-ЕН, экстракция);
- раствор с массовой долей неодима 0,70% (Nd-ТМНА, экстракция);
- серия растворов с массовой долей неодима 0,63%, 1,26% и 2,52% (Nd-ТМНА, растворение).

Концентрацию неодима в растворах, полученных методом экстракции, определяли гравиметрическим методом [207] с предшествующей реэкстракцией неодима из органической фазы раствором 4М соляной кислоты. Для определения концентрации растворов, полученных растворением предварительно синтезированной неодимсодержащей добавки, приходилось применять более сложную схему. Проблема заключалась в том, что при высушивании 3,5,5-триметилгексаноат неодима теряет растворимость в линейном алкилбензоле. Поэтому приходилось пользоваться образцами, содержащими влагу, что могло внести заметную неопределенность в расчете концентрации металла. Для предотвращения этого приходилось пользоваться следующей последовательностью действий:

- приготовление насыщенного концентрированного раствора Nd-ТМНА в ЛАБ;
- определение концентрации неодима [207] в насыщенном растворе Nd-ТМНА в ЛАБ (38,7 г/л);
- приготовление растворов Nd-ТМНА в ЛАБ с известной концентрацией неодима разбавлением насыщенного раствора (2,35 г/л, 3,87 г/л, 4,23 г/л, 5,53 г/л, 7,05 г/л, 7,74 г/л, 10,57 г/л, 12,90 г/л, 19,35 г/л, 21,15 г/л);
- измерение оптической плотности разбавленных растворов Nd-ТМНА в ЛАБ при нескольких длинах волн (583 нм, 744 нм, 800 нм, 872 нм) и построение калибровочных зависимостей для определения концентрации неодима (пример на Рисунке 4.17);
- измерение оптической плотности растворов Nd-ТМНА в ЛАБ и определение концентрации неодима по калибровочным зависимостям.

На основе большей части растворов неодима в линейном алкилбензоле приготовлены по два сцинтиллятора:

- с классической комбинацией люминесцентных добавок РРО и РОРОР (в концентрациях 0,5% и 0,0025%, соответственно);
- с 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазолом (ВРО) (0,5%).

Жидкие сцинтилляторы на основе двух оставшихся растворов содержали

РРО и РОРОР в тех же концентрациях.

Всего, таким образом, приготовлено 10 образцов неодимсодержащих сцинтилляторов (Таблица 4.4). Для каждого из них измерены спектры пропускания, примеры которых приведены на Рисунке 4.18.

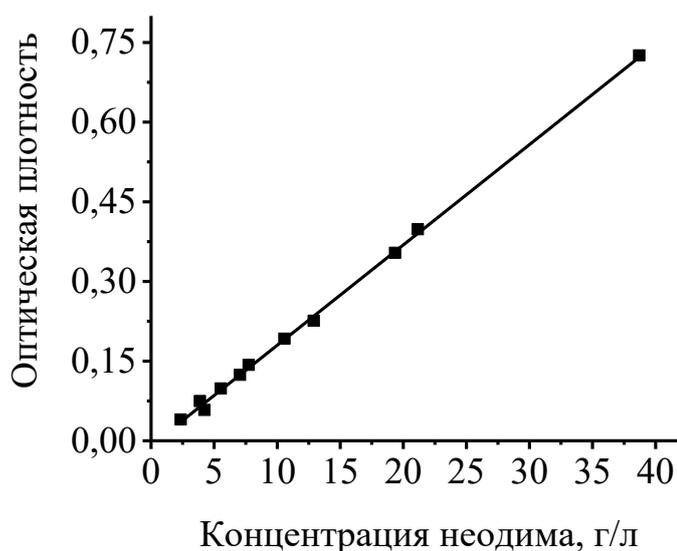


Рисунок 4.17 – Калибровочная зависимость для определения концентрации неодима в растворе Nd-ТМНА в линейном алкилбензоле при длине волны 872 нм

Таблица 4.4 – Состав неодимсодержащих жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола.

Элементосодержащая добавка	Сцинтилляционные добавки	
	РРО + 0,025% РОРОР	ВРО
Nd-МО, экстракция	0,32% Nd	0,32% Nd
Nd-ЕН, экстракция	0,30% Nd	—
Nd-ТМНА, экстракция	0,70% Nd	—
Nd-ТМНА, растворение	0,63% Nd; 1,26% Nd; 2,52 Nd%	0,63% Nd; 1,26 Nd%; 2,52% Nd

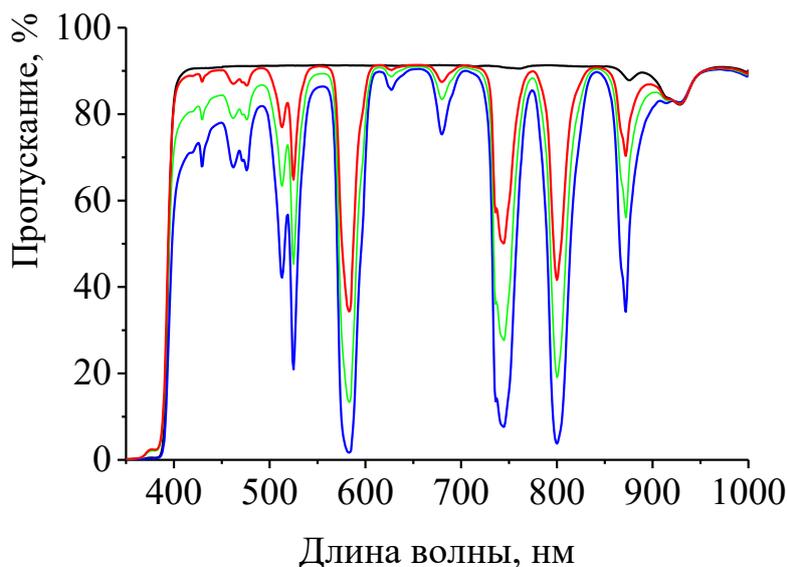


Рисунок 4.18. Спектры пропускания Nd-ЖС на основе ЛАБ, содержащие Nd-ТМНА (растворение), измеренные в 1 см кварцевой кювете относительно воздуха: черный – 0% Nd, красный – 0,63% Nd, зеленый – 1,26% Nd, синий – 2,52% Nd. Сцинтилляционные добавки – РРО и РОРОР.

Исследование световыхода новых сцинтилляторов показало, что использование РРО и РОРОР в качестве сцинтилляционных добавок практически равноценно использованию ВРО (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Световыход* жидких неодимсодержащих сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола

Элементосодержащая добавка/концентрация неодима	Сцинтилляционные добавки	
	РРО + РОРОР	ВРО
Nd-МО, экстракция/0,32%	63% ± 5	64% ± 5
Nd-ЕН, экстракция/0,30%	50% ± 4	–
Nd-ТМНА, экстракция/0,70%	49% ± 4	–
Nd-ТМНА, растворение/0,63%	60% ± 5	44% ± 4
Nd-ТМНА, растворение/1,26%	22% ± 2	27% ± 2
Nd-ТМНА, растворение/2,52%	14% ± 1	10% ± 1

*За 100% принят световыход сцинтиллятора «стандартного состава».

Иной вывод был сделан в публикации группы Л.Б. Безрукова в 2017 году

[208]. Её авторами исследовано влияние состава неодимсодержащего жидкого сцинтиллятора на световыход. Металлсодержащая добавка – Nd-ТМНА. В качестве основы использованы псевдокумол (РС) и его смесь с линейным алкилбензолом. Сцинтилляционные добавки – РРО или ВРО. Сместитель спектра не использовался. Основным результатом состоит в том, что ВРО обеспечивает больший световыход, по сравнению с РРО, а Nd-ЖС на основе псевдокумола, содержащий ВРО и неодим в концентрации до 30 г/л (~ 3%), демонстрирует энергетическое разрешение на уровне 3% для энергии 3 МэВ, что важно для наблюдения безнейтринного двойного β -распада ^{150}Nd . На наш взгляд, причина наблюдаемого преимущества ВРО, по сравнению с РРО, состоит в том, что использование 2,5-дифенилоксазола не оптимально без сместителя спектра. Одновременно с этим авторы отмечают, что «к недостаткам РС можно отнести более высокую агрессивность к конструктивным материалам и более низкую температуру вспышки.», чем у ЛАБ.

Что касается зависимости световыхода разработанных нами новых сцинтилляторов от концентрации неодима (Рисунок 4.19), то следует отметить ее более выраженный характер, по сравнению с другими материалами, описанными выше.

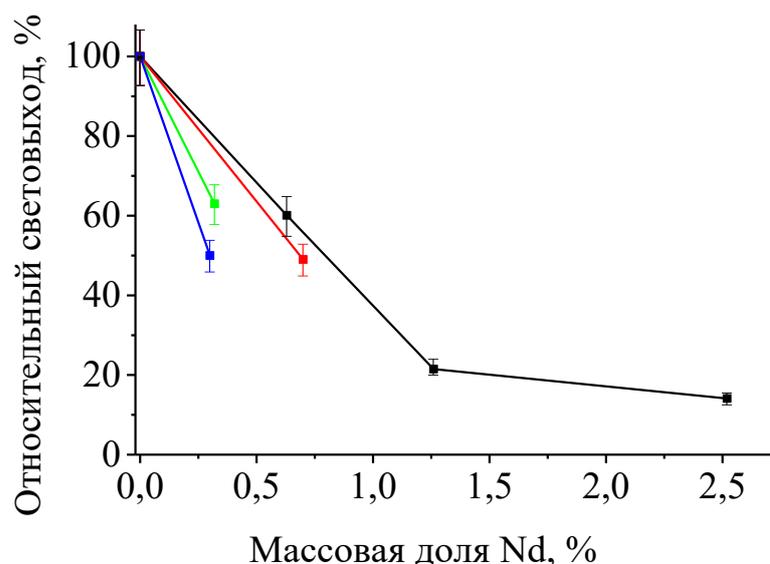


Рисунок 4.19 – Зависимость световыхода Nd-ЖС, содержащих РРО и РОРОР от концентрации неодима: черный – Nd-ТМНА, растворение; красный – Nd-ТМНА, экстракция; зеленый – Nd-МО, экстракция; синий – Nd-ЕН, экстракция

Этот эффект был ожидаем из-за интенсивных полос поглощения Nd в видимой области спектра (Рисунок 4.18). В наибольшей степени снижение световыхода с увеличением концентрации металла проявилось для образцов, полученных методом жидкостной экстракции. Возможно, что условия их получения способствуют загрязнению сцинтиллятора примесями, снижающими световыход.

4.3. Выводы к главе

Разработана новая методика получения пластмассовых сцинтилляторов, содержащих редкоземельные элементы на основе полиметилметакрилата. Использование этой методики позволило получить гадолинийсодержащие ПС с рекордной концентрацией металла, составляющей 4% и, впервые в мире, получить неодимсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. В качестве элементосодержащих добавок впервые предложено использование комплексных соединений минеральных солей гадолиния и неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты.

Выполнено детальное исследование свойств новых материалов: измерены спектры поглощения и люминесценции, зависимость световыхода от концентрации металла; для гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов определены значения эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ как функции содержания гадолиния. Показано, что использование в качестве элементосодержащих добавок комплексных соединений хлоридов этих металлов с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты приводит к более высокому световыходу сцинтилляторов, по сравнению с комплексами на основе их нитратов.

Впервые получены неодимсодержащие жидкие сцинтилляторы на основе линейного алкилбензола с рекордным содержанием металла, составляющим 2,52%, в полной мере отвечающие требованиям крупномасштабных экспериментов.

Изучено влияние состава неодимсодержащих жидких сцинтилляторов на их свойства. Показано, что наилучшим кандидатом на роль неодимсодержащей добавки является 3,5,5-триметилгексаноат неодима. Наилучшее значение световых-

хода достигается при получении сцинтиллятора методом растворения элементосодержащей добавки.

Показано, что использование в качестве сцинтилляционных добавок пары 2,5-дифенилоксазол (РРО) – 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)-бензол (РОРОР) практически равноценно использованию 2-(4-бифенил)-5-фенилоксазола (ВРО).

Физико-химические характеристики новых сцинтилляторов позволяют рекомендовать их для использования в экспериментах по поиску $0\nu 2\beta$ -распада ^{150}Nd .

Глава 5. Кадмийсодержащие органические сцинтилляторы

Получение и исследование свойств кадмийсодержащих органических сцинтилляторов является интересной экспериментальной задачей по двум причинам:

- во-первых, Cd-ОС могут представлять альтернативу гадолинийсодержащим сцинтилляторам. Дело в том, что в естественной смеси изотопов кадмия содержится 12% ^{113}Cd , ядро которого имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов ($2,0 \cdot 10^4$ барн) и в (n, γ) -реакции с тепловым нейтроном образует каскад γ -квантов с суммарной энергией до 9 МэВ [29];
- во-вторых, изотоп ^{116}Cd интересен с точки зрения исследования двойного β -распада.

В разделе 1.4 мы уже описали ситуацию с литературными данными, касающимися получения и исследования свойств кадмийсодержащих жидких (Cd-ЖС) и пластмассовых (Cd-ПС) сцинтилляторов. Особенности химии кадмия состоят в том, что он плохо образует вещества, которые можно использовать в качестве элементосодержащих добавок для получения ЭОС. Кадмийорганические соединения, например, непригодны для этого. Они легко окисляются, дымят на воздухе, а на свету или при нагревании разлагаются с выделением металла [209]. И все же, напомним, отдельные попытки получения Cd-содержащих ЖС были предприняты еще в 1950-х–1960-х гг. Нам известны только две публикации на эту тему. Рейнесом и Коуэном был разработан состав [46] на основе смеси толуола с метанолом и пропионата кадмия. Описанные в ней Cd-ЖС содержали до 3,12% кадмия, но обладали двумя существенными недостатками: низкая температура вспышки и низкая прозрачность. В [47] описан еще один сцинтиллятор, однако, информация о нем очень скудна. В работе отсутствуют какие-либо сведения о составе материала за исключением массовой доли кадмия (0,98%). Введение такого количества металла приводило к резкому ухудшению сцинтилляционных характеристик: световыход снижался до 70% относительно образца «стандартного состава».

Что касается Cd-ПС, то они до наших работ не были в описаны литературе.

5.1. Кадмийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы

Естественно, что для получения кадмийсодержащих ПС мы воспользовались опытом, накопленным при работе со сцинтилляторами, содержащими редкоземельные элементы, – при выборе элементосодержащей добавки остановились на комплексном соединении хлорида кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты [200; 201]. Однако точно воспроизвести методику получения гадолиний- и неодимсодержащих пластмассовых сцинтилляторов оказалось невозможно из-за особенностей химии кадмия. Оказалось, что синтезированная элементосодержащая добавка, комплекс хлорида кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, изначально растворимая в полиметилметакрилате, через несколько дней после синтеза и очистки методом перекристаллизации теряет свою растворимость. При этом теряется растворимость и в толуоле, который до этого успешно использовали в качестве растворителя для синтеза и перекристаллизации комплекса.

Как выяснилось, некоторые комплексные соединения кадмия могут отщеплять несколько молекул лиганда, переходя в более устойчивую форму [210]. Вполне естественно было предположить, что подобное превращение происходит и в нашем случае: во время синтеза образуется соединение состава $\text{Cd}(\text{НМРА})_4\text{Cl}_2$, которое во время кристаллизации из пересыщенного раствора толуола отщепляет две молекулы лиганда. Справедливость этого предположения подтверждают данные элементного анализа (полярография и аргентометрическое титрование) синтезированного и очищенного комплексного соединения. Его результаты хорошо согласуются не с ожидаемым составом $[\text{Cd}(\text{НМРА})_4]\text{Cl}_2$, а с формой, содержащей на две молекулы НМРА меньше, $[\text{Cd}(\text{НМРА})_2]\text{Cl}_2$ (Таблица 5.1).

В подтверждение этого предположения нам удалось растворить навеску очищенных кристаллов состава $\text{Cd}(\text{НМРА})_2\text{Cl}_2$ в метилметакрилате с добавлением необходимого количества гексаметапола (по 2,2 Моля на каждый Моль металла) для «достройки» комплексов до $\text{Cd}(\text{НМРА})_4\text{Cl}_2$. Полученный раствор кадмия в метилметакрилате стабилен, и за время наблюдений образования осадка не происходило.

Таблица 5.1 – Результаты определения элементного состава комплексного соединения хлорида кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты

Элемент	Содержание		
	[Cd(ГМФА) ₄]Cl ₂	[Cd(ГМФА) ₂]Cl ₂	Результаты анализа
Cd, %	12,5	20,7	22,5
Cl, %	7,9	13,1	13,5

Такая особенность свойств комплексного соединения хлорида кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты привела к необходимости серьезного пересмотра методики, использованной ранее для получения Gd- и Nd-содержащих ПС и отказу от стадии предварительного синтеза металлосодержащей добавки. Новая схема предполагает непосредственное растворение хлорида кадмия (очищенного перекристаллизацией из этанола) в метилметакрилате в присутствии НМРА, взятом в количестве 4,2 Моля на один Моль кадмия.

Наряду с хлоридом кадмия и гексаметаполлом полимерные композиции на основе полиметилметакрилата включали [211]:

- вторичный растворитель – нафталин (15%);
- сцинтилляционная добавка – 2,5-дифенилоксазол (РРО, 1,5%);
- вторичная сцинтилляционная добавка – 1,4-ди(5-фенил-2оксазолил)-бензол (РОРОР, 0,08%).

В результате полимеризации в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона нам впервые в мире удалось получить образцы кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов. Массовая доля кадмия в них составила: 0,5%, 1%, 1,5% и 2%. Из полученных заготовок выточены цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 10 мм. Для всех образцов измерены спектры пропускания, световыход, энергетическое разрешение и эффективность регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ (Рисунки 5.1, 5.2, 5.3, Таблица 5.2). Сцинтилляционные свойства (световыход, энергетическое разрешение) новых ПС измерены в соответствии с ме-

тодикой и в условиях, описанными на страницах 85-86. В качестве образца сравнения использовался сцинтиллятор на основе полиметилметакрилата «стандартного состава».

Увеличение массовой доли металла в образцах приводит к закономерному ухудшению световыхода и энергетического разрешения (Рисунок 5.1, Таблица 5.2). Световыход сцинтиллятора с максимальной концентрацией кадмия (2%) составляет 67% от образца стандартного состава.

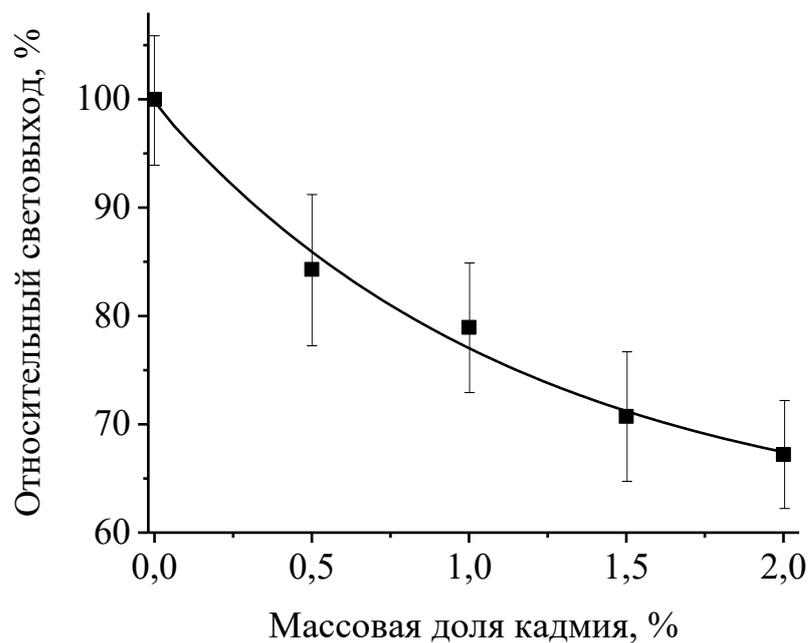


Рисунок 5.1 – Зависимость световыхода кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата от массовой доли кадмия

Конечно, снижение световыхода при введении металла в сцинтилляционную композицию – хорошо известный факт, причиной которого кроме так называемого «эффекта тяжелого атома» может быть и уменьшение прозрачности самого материала. Нами были исследованы спектры пропускания образцов разработанных Cd-ПС (Рисунок 5.2). Очевидно, что увеличение концентрации металла действительно приводит к снижению прозрачности образцов в видимой области спектра.

Так как актуальность настоящего исследования связана с возможностью ис-

пользования кадмийсодержащих сцинтилляторов в детекторах тепловых нейтронов, нами измерена суммарная эффективность регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ новыми материалами. Результаты приведены на Рисунке 5.3.

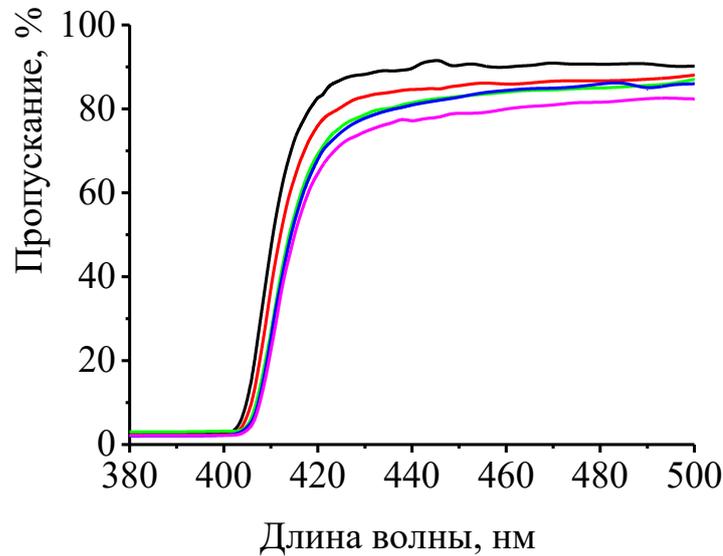


Рисунок 5.2 – Спектры пропускания образцов Cd-ПС, измеренные относительно воздуха: черный – 0% Cd, красный – 0,5% Cd, зеленый – 1% Cd, синий – 1,5% Cd, малиновый – 2% Cd

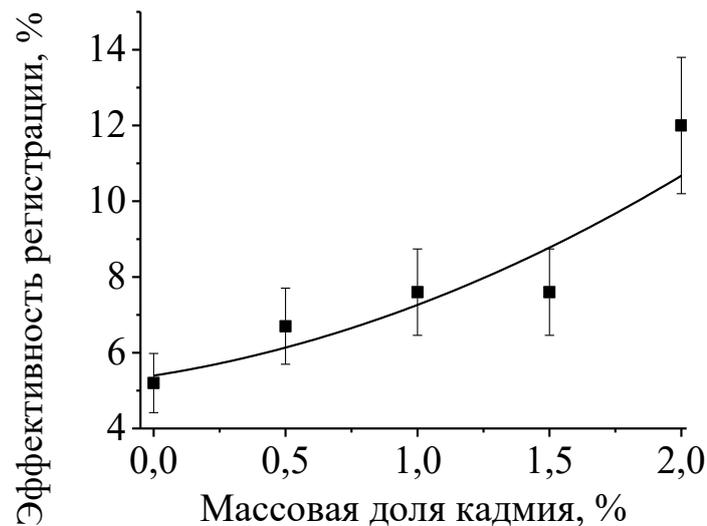


Рисунок 5.3 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов ($E < 0,4$ эВ) образцами Cd-ПС от массовой доли кадмия

Как и следовало ожидать, увеличение массовой доли кадмия в образцах кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов повышает эффективность регистрации нейтронов более, чем в два раза.

Основные характеристики новых пластмассовых сцинтилляторов представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Основные характеристики кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата

Параметр	Массовая доля кадмия, %				
	0	0,5	1	1,5	2
Пропускание при 420 нм, %	82,89	76,01	69,34	68,0	64,6
Световыход*, %	100	84 ± 7	79 ± 6	71 ± 6	67 ± 5
Энергетическое разрешение (FWHM), %	8,6 ± 0,3	8,8 ± 0,3	9,3 ± 0,3	9,6 ± 0,3	10,1 ± 0,3
Эффективность регистрации тепловых нейтронов ($E \leq 0,5$ эВ), %	5,2 ± 0,8	6,7 ± 1,0	7,6 ± 1,1	7,6 ± 1,1	12 ± 1,8

*За 100% принят световыход сцинтиллятора «стандартного состава» на основе полиметилметакрилата.

5.2. Кадмийсодержащие жидкие сцинтилляторы

В качестве сцинтилляционной основы Cd-содержащих жидких сцинтилляторов использованы бинарные системы на основе линейного алкилбензола и трибутилфосфата [211], металлосодержащей добавки – хлорид кадмия, доступное вещество, легко поддающееся очистке. Линейный алкилбензол, являясь смесью ароматических углеводородов, «обеспечивает» высокую конверсионную эффективность сцинтиллятора, а трибутилфосфат, обладающий хорошей координирующей способностью в отношении катионов металлов, – растворимость хлорида кадмия.

Нами получены и исследованы две серии Cd-ЖС:

- на основе смеси ЛАБ и ТБФ, взятых в объемном соотношении 70:30 с массовой долей кадмия 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,6% и 0,8%;
- на основе смеси ЛАБ и ТБФ, взятых в объемном соотношении 60:40 с массовой долей кадмия 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,25% и 1,5%.

В качестве сцинтилляционных добавок использованы РРО и РОРОР с массовой долей 0,5% и 0,0025%, соответственно.

Увеличение объемной доли трибутилфосфата в сцинтилляционной основе практически не влияет на спектр ее поглощения (Рисунок 5.4.).

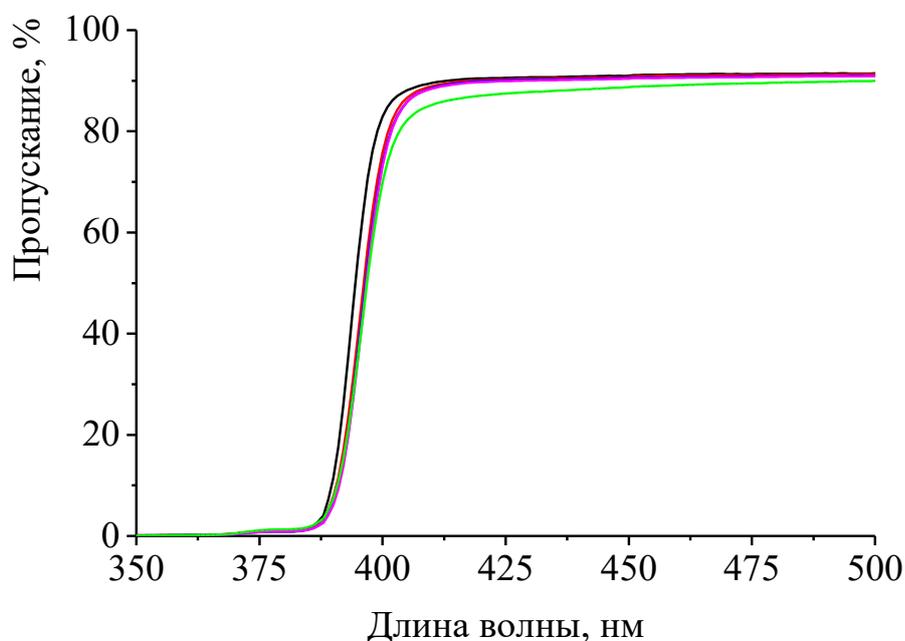


Рисунок 5.4 – Спектры пропускания некоторых образцов ЖС, измеренные в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно воздуха: черный – ЛАБ; красный – 70% ЛАБ, 30% ТБФ, 0% Cd; синий – 70% ЛАБ, 30% ТБФ, 0,8% Cd; малиновый – 60% ЛАБ, 40% ТБФ, 0% Cd; зеленый – 60% ЛАБ, 40% ТБФ, 1,5% Cd

Что касается световых выходов, то увеличение объемной доли трибутилфосфата с 30% до 40% систематически снижает его примерно на 10 процентов (Рисунок 5.5).

Этот эффект вполне объясним разбавлением «активного» в сцинтилляционном отношении линейного алкилбензола трибутилфосфатом.

Увеличение концентрации металла в обеих сериях, как и в случае с пластмассовыми кадмийсодержащими сцинтилляторами, приводит к закономерному ухудшению световыхода и энергетического разрешения (Рисунок 5.5, Таблицы 5.3, 5.4).

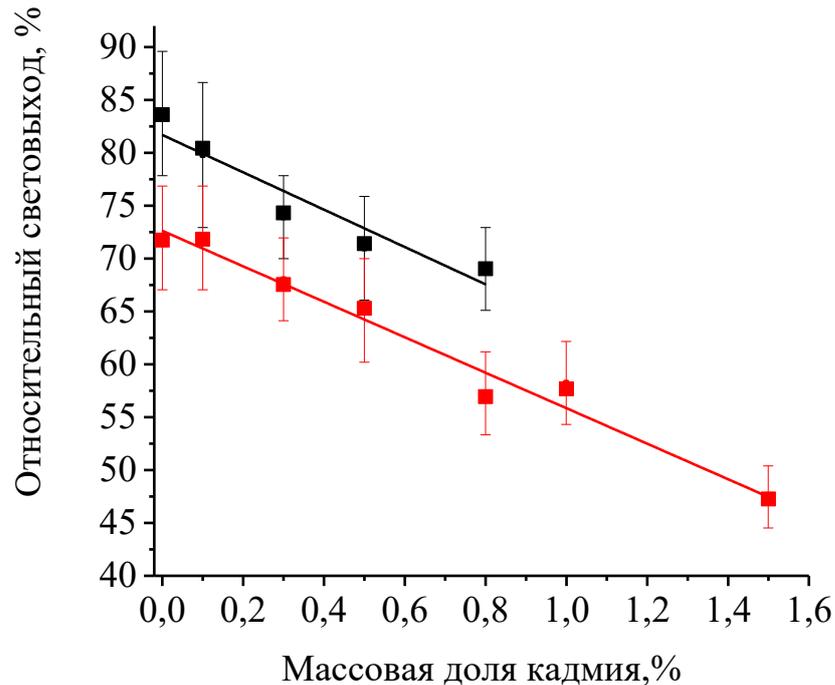


Рисунок 5.5 – Зависимость световыхода Cd-ЖС от состава сцинтиллятора: верхняя линия – 70% ЛАБ, 30% ТБФ, нижняя линия – 60% ЛАБ, 40% ТБФ (за 100% принят световыход жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» на основе ЛАБ)

На Рисунке 5.6 приведена концентрационная зависимость эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ новыми сцинтилляторами (высота слоя образца – 20 мм). Для обеих серий Cd-ЖС эффективность регистрации нейтронов образцами с одинаковой концентрацией кадмия практически одинакова и отличается только в пределах погрешности измерений.

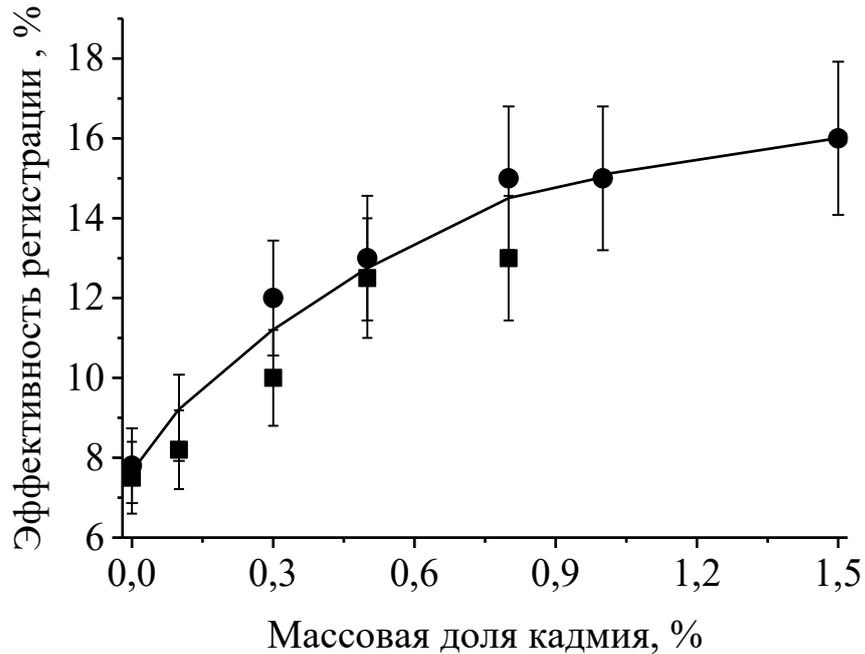


Рисунок 5.6 – Зависимость эффективности регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ кадмийсодержащими жидкими сцинтилляторами от массовой доли кадмия: кружки – на основе 60% ЛАБ и 40% ТБФ, квадраты – на основе 70% ЛАБ и 30% ТБФ (высота слоя образца – 20 мм)

Таблица 5.3 – Основные характеристики кадмийсодержащих жидких сцинтилляторов на основе смеси ЛАБ : ТБФ = 70 : 30

Параметр	Массовая доля кадмия, %				
	0	0,1	0,3	0,5	0,8
Пропускание при 420 нм, %	90,1	90,1	89,6	89,44	89,9
Световыход*, %	84 ± 6	80 ± 7	74 ± 4	71 ± 5	69 ± 4
Энергетическое разрешение (FWHM), %	8,6 ± 0,3	9,1 ± 0,3	9,4 ± 0,3	9,6 ± 0,3	9,8 ± 0,3
Эффективность регистрации нейтронов** (E < 0,4 эВ), %	7,5 ± 0,9	8,2 ± 1,0	10,0 ± 1,2	12,5 ± 1,6	13,0 ± 1,6

*За 100% принят световыход ЖС «стандартного состава» на основе ЛАБ.

**Высота слоя образца – 20 мм.

Таблица 5.4 – Основные характеристики кадмийсодержащих жидких сцинтилляторов на основе смеси ЛАБ : ТБФ = 60 : 40

Параметр	Массовая доля кадмия, %						
	0	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	1,5
Пропускание при 420 нм, %	89,7	88,4	89,2	89,45	88,3	84,00	87,05
Световыход*, %	72 ± 5	72 ± 5	68 ± 4	65 ± 5	57 ± 4	58 ± 4	47 ± 3
Энергетическое разрешение (FWHM), %	9,6±0,3	9,4±0,3	10,6±0,3	10,5±0,3	10,9±0,3	11,4±0,3	12,3±0,4
Эффективность регистрации нейтронов (E < 0,4 эВ), %	7,8±0,9	9,0±1,1	12,0±1,4	13,0±1,6	15,0±1,8	15,0±2,3	16,0±2,0

*За 100% принят световыход ЖС «стандартного состава» на основе ЛАБ.

5.3. Выводы к главе

В результате проделанной работы впервые в мире получены кадмийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы на основе полиметилметакрилата и разработаны новые кадмийсодержащие жидкие сцинтилляторы с высокой температурой вспышки на основе смесей линейного алкилбензола с трибутилфосфатом.

Исследованы спектральные и сцинтилляционные свойства новых материалов. Показано, что увеличение массовой доли кадмия как в пластмассовых, так и в жидких сцинтилляторах приводит к снижению их световыхода. Новые сцинтилляционные материалы обладают хорошей эффективностью регистрации нейтронов с энергией ниже 0,4 эВ и могут быть использованы в ряде экспериментов.

Глава 6. Пластмассовые сцинтилляторы «стандартного состава» на основе полистирола

Изготовление пластмассовых сцинтилляторов основано на известных методах получения высокомолекулярных соединений и изделий из них:

- радикальная полимеризация в массе;
- суспензионная полимеризация;
- методы переработки пластмасс.

Выбор метода получения ПС определяется областью их применения, размерами и конфигурацией изделия.

Суспензионная полимеризация (полимеризация раствора сцинтиллирующих добавок в мономере, диспергированного в водной среде) применяется для получения сцинтилляционных гранул.

Методы переработки пластмасс (экструзия и литье под давлением) используются для изготовления большого количества изделий сложной конфигурации или большой длины. При помощи экструзии становится возможным серийное производство сцинтиллирующих стекол, пленок, нитей, трубок, капилляров и т. д. Литье под давлением применяется для получения тонких сцинтиллирующих пластин и изделий сложной конфигурации.

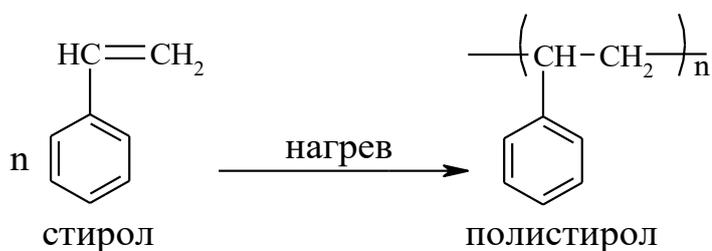
Наиболее распространенным способом получения пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола является радикальная полимеризация в массе. Она обеспечивает:

- наилучшие счетные и спектрометрические характеристики материала;
- высокую прозрачность;
- возможность изготовления сцинтилляторов больших размеров и различной конфигурации.

Основными стадиями производства заготовок пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола этим методом являются:

1. Обезвоживание технического стирола.

2. Вакуумная ректификация технического стирола.
3. Приготовление раствора сцинтилляционных добавок в стироле.
4. Фильтрация и загрузка раствора сцинтилляционных добавок в полимеризационную форму.
5. Полимеризация



6.1. Технология получения пластмассовых сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований

Для изготовления ПС высокого качества и с хорошей производительностью в 1995-1997 годах нами были проведены работы по созданию в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ участка по производству пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола. Его оборудование позволяет получать до 800 кг заготовок ПС в месяц методом радикальной полимеризации в массе.

Одним из основных элементов производства является установка для вакуумной ректификации стирола, разработанная по нашему техническому заданию и изготовленная в опытном производстве ОИЯИ. Ее важные достоинства – высокая производительность и хорошее качество очищенного стирола. Установка (Рисунок 6.1) имеет следующие технические параметры и характеристики:

- тип ректификационной колонны – насадочная;
- тип насадки – регулярная насадка Зульцер СА;
- производительность по готовому продукту, л/час – 6;
- разовая загрузка по исходному сырью, л – 22;
- рабочая температура в колонне, °С – 40-43;
- остаточное давление в верхней части колонны, мм рт. ст. – 15-25;

- обогрев установки – электрический;
- потребляемая мощность, кВт, максимальная – 6,5;
- потребляемая мощность, кВт, номинальная – 3;
- габариты установки, мм – 1000×2500×3000;
- масса установки, кг – 400;
- число теоретических тарелок – 8.

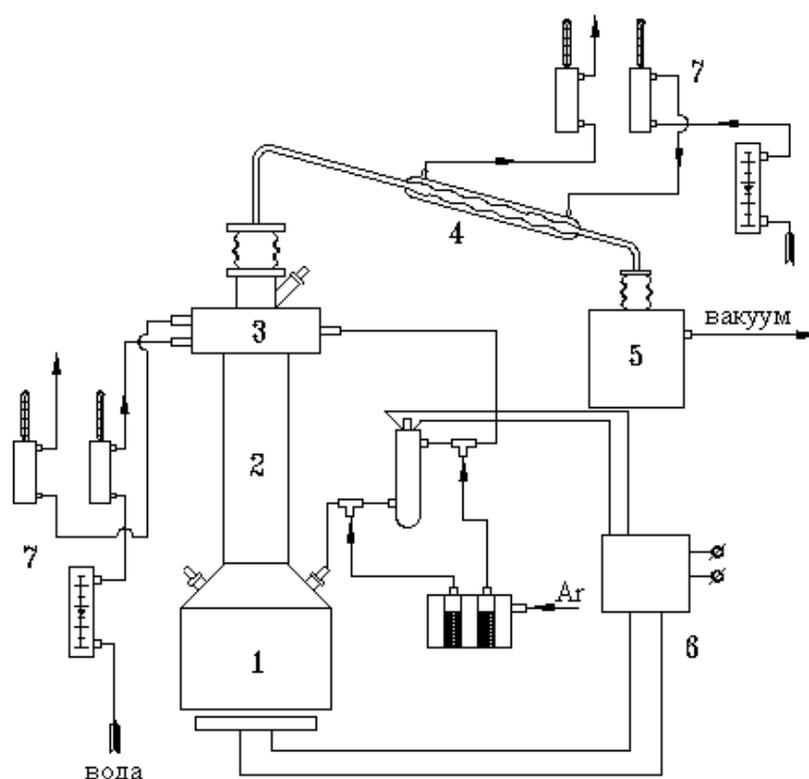


Рисунок 6.1 – Схема установки для вакуумной ректификации стирола: 1 – куб; 2 – колонна с внутренней насадкой; 3 – дефлегматор; 4 – стеклянный конденсатор; 5 – вакуумный шкаф со стеклянными приемниками; 6 – система регулирования подачи тепла; 7 – система регулирования подачи воды

Основные части установки – куб, ректификационная колонна, дефлегматор, вакуумный шкаф – изготовлены из нержавеющей стали. Конденсатор – из стекла. Для обеспечения безопасных условий работы установка снабжена системой регулирования подачи тепла, системой регулирования подачи воды, системой контроля

работы вентиляции. Для предотвращения возгорания стирола используется индукционный нагреватель. Прозрачность стирола, полученного на этой установке, заметно превосходит прозрачность стирола, очищенного вакуумной перегонкой на лабораторной установке (Рисунок 6.2).

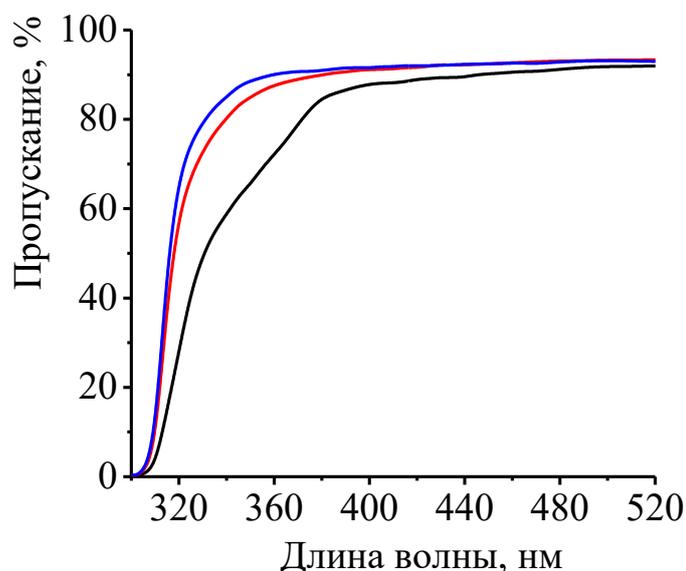


Рисунок 6.2 – Спектры пропускания стирола, измеренные в кварцевой кювете длиной 5 см относительно воздуха: черный – технический стирол; красный – стирол после вакуумной перегонки на лабораторной установке; синий – стирол после вакуумной ректификации

Другими ключевыми частями технологического оборудования экспериментального участка по производству пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола являются:

- стеклянный реакционный аппарат объемом 100 л фирмы «Kavalier», снабженный стеклянной мешалкой с гидроприводом, стеклянным змеевиковым теплообменником и ленточным электрическим нагревателем;
- полимеризатор представляющий собой ванну, встроенную в шкаф, снабженный вытяжной вентиляцией, и заполненную силиконовой жидкостью ПЭС-5 с высокой температурой вспышки (265 °С) [212]. Обогрев полимеризатора произво-

дится электрическими нагревателями общей мощности 12 кВт, герметично отделенными от рабочей камеры;

– эффективный обратный водяной холодильник – многоходовый кожухотрубный теплообменник, специально разработанный нами для уменьшения попадания паров стирола в атмосферу на этапе кипения, изготовленный из алюминиевого сплава.

Ниже приведено краткое описание технологического процесса получения заготовок пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола, реализуемого в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Поступающий на экспериментальный участок технический стирол хранится в наружном холодильном отделении в бочках вместимостью по 200 л при температуре 0 – 5 °С, откуда доставляется в установку для вакуумной ректификации. Ректификацию ведут таким образом, чтобы максимальная температура паров стирола не превышала 55 °С. Очищенный стирол собирают в стеклянные бутылки, которые передают на временное хранение во внутреннее холодильное отделение, а затем – на стадию растворения. Растворение люминесцирующих добавок в стироле проводят в стеклянном реакционном аппарате объемом 100 л фирмы «Kavalier» при температуре 50 – 55 °С. По завершении этой стадии раствор люминесцирующих добавок в стироле фильтруют, пропуская его через фильтр со стеклянной фильтрующей перегородкой, а затем загружают в форму для полимеризации, изготовленную из алюминиевого сплава, предварительно установленную в полимеризатор при помощи ручной тали грузоподъемностью 500 кг. Продолжительность стадии полимеризации – 120 часов. Полимеризация происходит по специально подобранному температурному режиму (Рисунок 6.3), который обеспечивает:

- высокую степень превращения стирола в полимер (содержание остаточного мономера в продукте не превышает 1%);
- условия эффективного отвода тепла на экзотермическом этапе процесса;
- наилучшую прозрачность и однородность материала;
- отсутствие в нем механических напряжений.

По окончании полимеризации блоки сцинтиллирующей пластмассы передают на механическую обработку.

Полученные по этой технологии пластмассовые сцинтилляторы, содержащие в качестве сцинтилляционных добавок п-терфенил и РОРОР, обладают свойствами, представленными в Таблице 6.1.

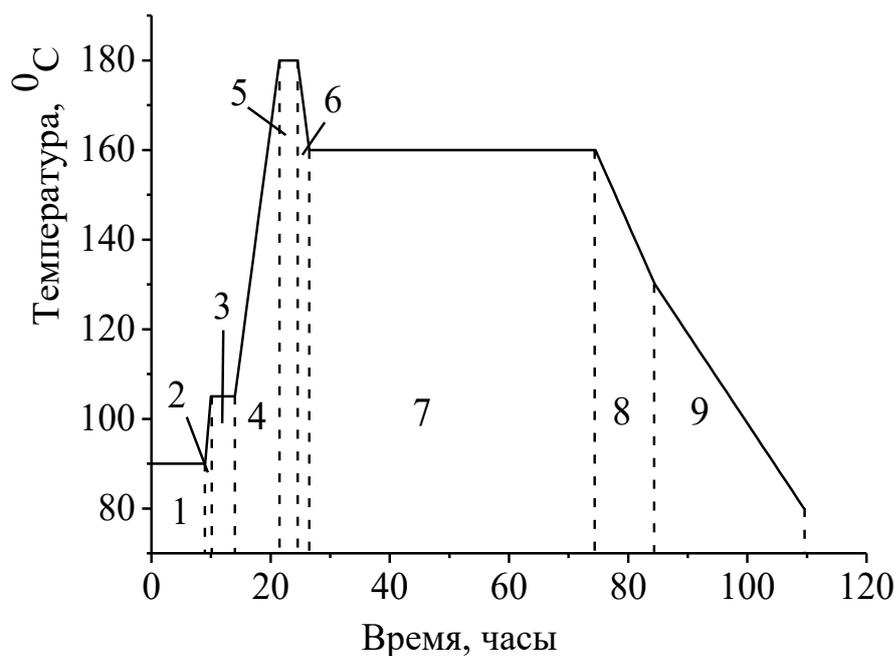


Рисунок 6.3 – Температурный режим стадии полимеризации: 1 – выдержка; 2 – нагрев; 3 – кипение и выдержка; 4 – нагрев; 5 – выдержка; 6 – охлаждение; 7 – выдержка; 8 – охлаждение (2 град/час); 9 – охлаждение (1 град/час).

Таблица 6.1 – Свойства пластмассовых сцинтилляторов «стандартного состава» на основе полистирола (1,5% PPP + 0,01% РОРОР)

Плотность, г/см ³	1,050
Число атомов Н в 1 см ³ , ×10 ²²	4,847
Число атомов С в 1 см ³ , ×10 ²²	4,863
λ_{max} люминесценции, нм	421
Световыход относительно антрацена, %	52 ± 4

6.2. Эксперимент по исследованию двойного β -распада NEMO-3

В 1994 – 1999 годах группа ЛЯП ОИЯИ принимала участие в создании калориметра эксперимента NEMO-3 по исследованию двойного β -распада для 7 изотопов: ^{48}Ca , ^{82}Se , ^{100}Mo , ^{150}Nd , ^{130}Te , ^{116}Cd и ^{96}Zr . Основная цель эксперимента NEMO-3 – поиск безнейтринного двойного β -распада. В настоящее время интерес к этому процессу обусловлен тем, что сам факт его существования тесно связан с рядом фундаментальных аспектов физики элементарных частиц:

- несохранением лептонного числа;
- наличием у нейтрино массы и ее природой;
- существованием майорона;
- существованием правых токов в электрослабом взаимодействии;
- суперсимметрией и т.д.

Все эти вопросы лежат вне рамок Стандартной модели электрослабого взаимодействия, поэтому регистрация безнейтринного двойного β -распада будет означать открытие «новой физики». Если $0\nu\beta\beta$ -распад будет обнаружен, то по современным представлениям это автоматически будет означать, что масса покоя хотя бы одного нейтрино отлична от нуля и является массой майорановского типа. Кроме того, это будет свидетельствовать о нарушении закона сохранения лептонного числа. Регистрация и изучение $0\nu\beta\beta$ -распада способны прояснить следующие вопросы физики нейтрино:

1. Какова природа массы нейтрино – дираковская или майорановская?
2. Абсолютная шкала массы нейтрино.
3. Тип иерархии (нормальная, обратная или квазивырожденная).
4. CP – нарушение в лептонном секторе (измерение майорановской CP – нечетной фазы).

Детектор NEMO-3 был установлен в подземной лаборатории LSM (Laboratoire Souterrain de Modane) во Франции. Основная концепция, заложенная в

его конструкцию – создание возможности для прямого наблюдения двух электронов от двойного бета-распада в трековой и калориметрической частях установки. В общих чертах NEMO-3 подобен своему более раннему прототипу NEMO-2 [213], но имел более низкий уровень радиоактивной загрязненности конструкционных материалов и фольг-источников и вмещал порядка 10 кг изотопов-источников для двойного бета-распада. Детектор NEMO-3 – установка цилиндрического дизайна (Рисунок 6.4), разделенная на 20 одинаковых секторов. Фольги-источники двойного бета-распада были закреплены в вертикальном положении и располагались между двумя concentрическими трековыми объемами, состоявшими из 6180 дрейфовых камер, работавших в режиме счетчиков Гейгера и заполненных смесью гелия с парами этилового спирта.

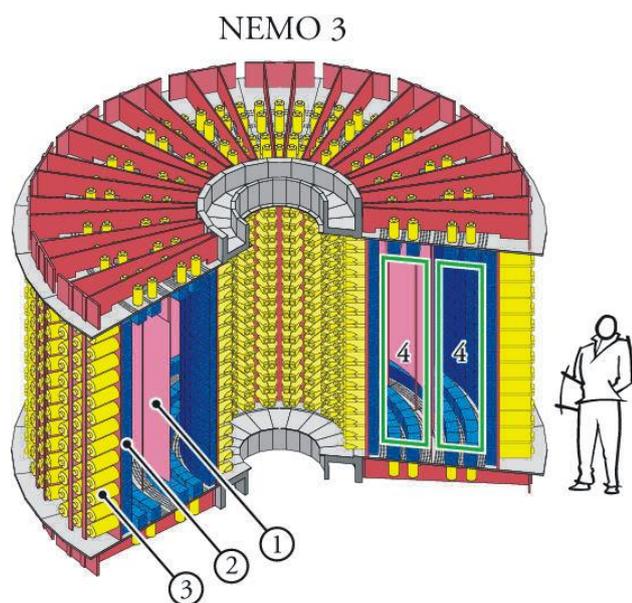


Рисунок 6.4 – Общая схема детектора NEMO-3: 1 – фольги-источники; 2 – пластмассовые сцинтилляторы (калориметр); 3 – фотоэлектронные умножители, 4 – трековый объем

Калориметрическая часть детектора сформирована пластмассовыми сцинтилляторами в сочетании с низкофоновыми ФЭУ, образующими две концентрические цилиндрические стенки, определяющими внутреннюю и внешнюю поверхность детектора. Для обеспечения $\sim 4\pi$ геометрии измерений верхняя и нижняя плоскости

установки имели дополнительные ряды сцинтилляционных блоков, заполняющих свободное пространство между рядами ячеек гейгеровских счетчиков. Полная масса сцинтилляторов боковых стен – 5600 кг, верхней и нижней частей – 1600 кг. Площадь поверхности всех сцинтилляторов приблизительно равна 50 м². Калориметрическая часть установки состояла из 1940 оптических модулей (пластмассовые сцинтилляторы + низкофоновые фотоэлектронные умножители) [214; 215].

6.3. Пластмассовые сцинтилляторы для NEMO-3

Для сборки цилиндрических стенок калориметра установки NEMO-3 использовались сцинтилляционные блоки трех типов: для внешней стенки – EE и EC, для внутренней – IN (Рисунок 6.5).

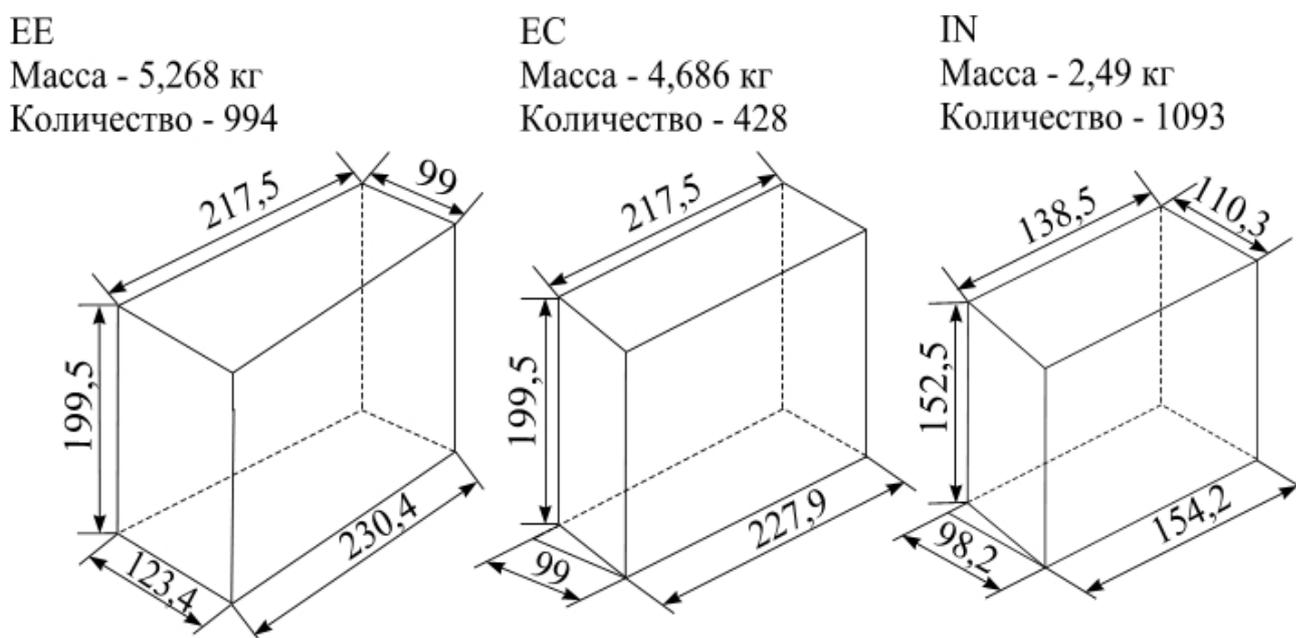


Рисунок 6.5 – Сцинтилляционные блоки, использованные для цилиндрических стенок калориметра установки NEMO-3

В течение 1994 – 1999 годов нами было переработано свыше 23000 кг исходных материалов и изготовлено 2515 сцинтилляторов EE, EC и IN типов. Работа по

производству пластмассовых сцинтилляторов для проекта NEMO-3 сопровождалась проектированием, изготовлением и внедрением нового оборудования. Использование в производстве установки для вакуумной ректификации стирола, стеклянного реакционного аппарата и нового полимеризатора позволило за время работы над проектом практически в три раза увеличить его мощность (Рисунок 6.6). Некоторый спад производства в 1999 году связан с завершением изготовления сцинтилляторов для NEMO-3 в III квартале.



Рисунок 6.6 – Производство заготовок пластмассовых сцинтилляторов для эксперимента по исследованию двойного β -распада NEMO-3

Важным требованием эксперимента было качество сцинтилляторов, их энергетическое разрешение, определяемое как $\text{FWHM } \Delta(E)/E$. Разрешение контролировалось с помощью стенда с использованием конверсионных электронов с энергией 482 и 979 кэВ радиоактивного источника ^{207}Bi . Было установлено, что диффузное отражение улучшает светосбор ПС и, соответственно, энергетическое разрешение сцинтилляторов нужной для NEMO-3 геометрии. Такой характер отражения достигался шлифовкой поверхности ПС и последующим обертыванием тефлоновой лентой, что, в итоге, приводило к улучшению разрешения на 1%.

В качестве сцинтилляционных добавок выбрана классическая комбинация для пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола: п-терфенил (PPP) и

1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)бензол (РОРОР). Исследования по оптимизации состава ПС показали, что наилучшее энергетическое разрешение достигается при следующих концентрация сцинтилляционных добавок: РРР – 1,5%; РОРОР – 0,01%. На Рисунках 6.7 и 6.8 представлены зависимости энергетического разрешения (электроны, $E = 976$ кэВ) образцов ПС диаметром 3 см и толщиной 1 см от концентрации этих веществ.

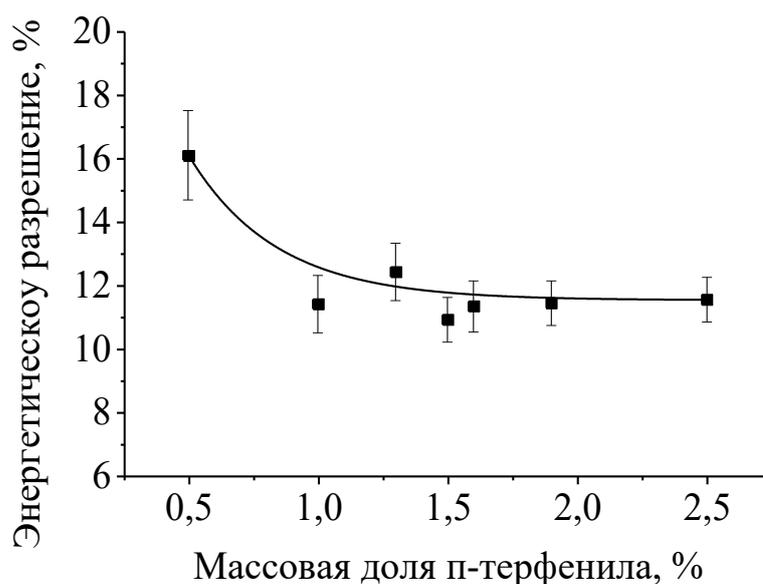


Рисунок 6.7 – Зависимость энергетического разрешения (электроны, $E = 976$ кэВ, ^{207}Bi) образцов (диаметр – 3 см, толщина – 1 см) пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола от массовой доли п-терфенила

Для возможности отбора сцинтилляторов наилучшего качества нами было изготовлено 1093 блока IN типа, из которых использовано 680 (62%), 994 блока EE типа (использовано 520 или 51%) и 428 блоков EC типа (использовано 260 или 61%). На Рисунке 6.9 представлены распределения всех изготовленных ПС по их энергетическому разрешению.

Для отбора сцинтилляторов использованы следующие критерии:

- FWHM для блоков EE-типа должно быть не хуже 14,6%;
- FWHM для блоков EC-типа должно быть не хуже 14,6%;
- FWHM для блоков IN-типа должно быть не хуже 12,8%.

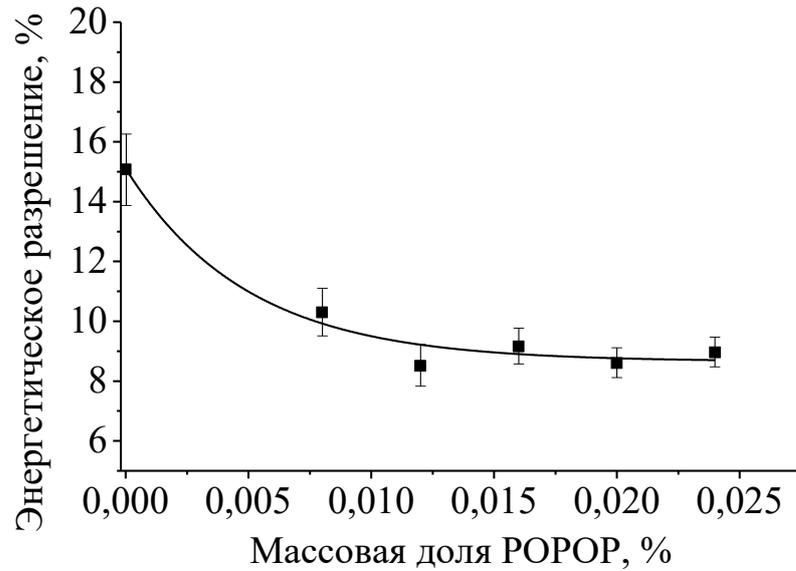


Рисунок 6.8 – Зависимость энергетического разрешения (электроны, $E = 976$ кэВ) образцов (диаметр – 3 см, толщина – 1 см) пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола, содержащих 1,5% п-терфенила от массовой доли РОРОР

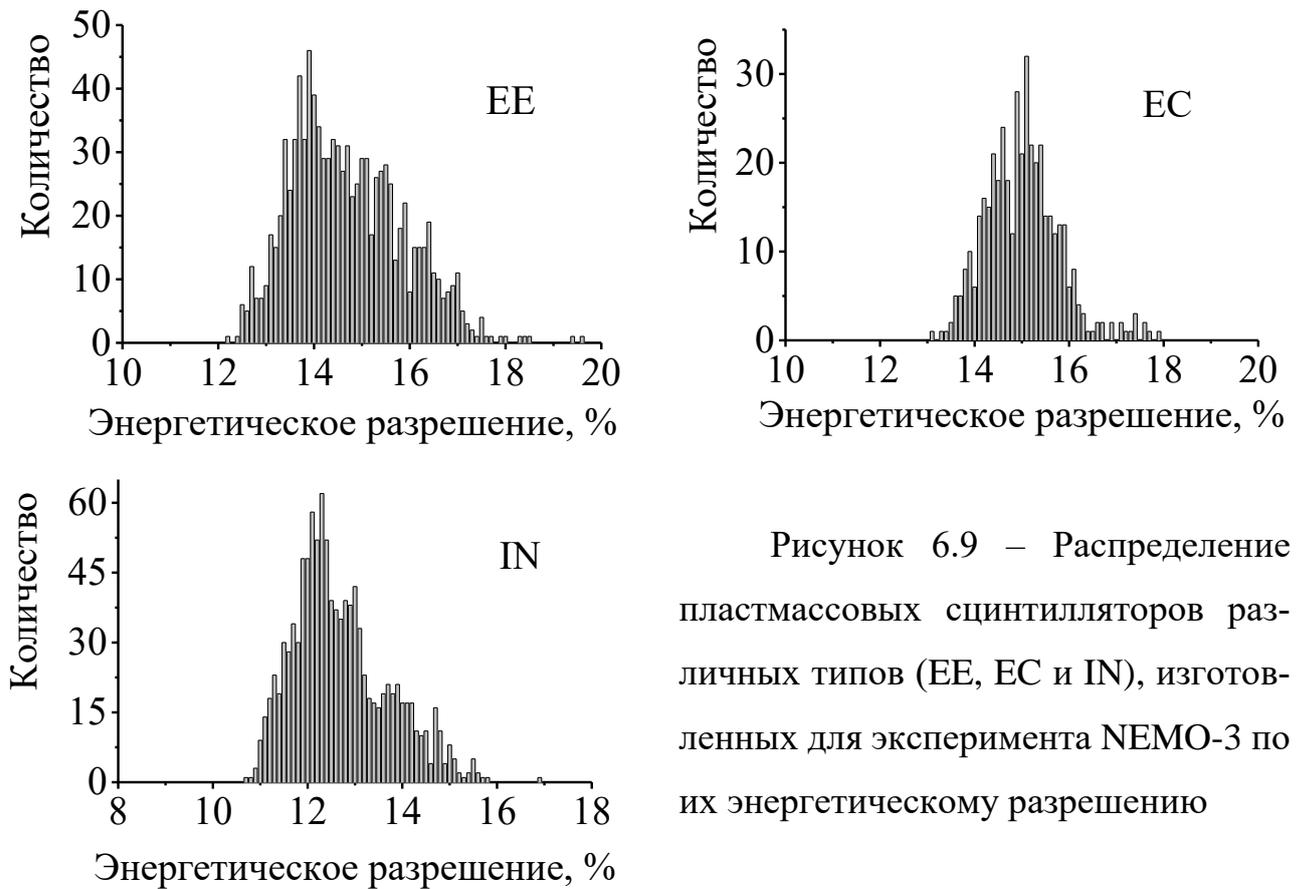


Рисунок 6.9 – Распределение пластмассовых сцинтилляторов различных типов (EE, EC и IN), изготовленных для эксперимента NEMO-3 по их энергетическому разрешению

Внедрение нового оборудования привело к заметному улучшению качества

сцинтилляторов, выраженного в снижении значений FWHM сцинтилляционных блоков всех типов (Рисунок 6.10).

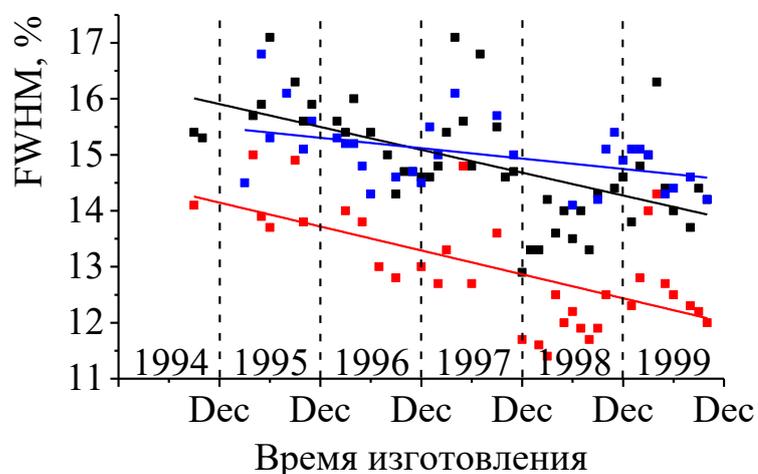


Рисунок 6.10 – Динамика изменения значений FWHM, усредненных по блокам недельного производственного цикла: черный – блоки типа EE, зеленый – блоки типа ES, красный – блоки типа IN.

Для сравнения качества блоков сцинтиллирующей пластмассы еженедельно проводились измерения прозрачности цилиндрических образцов длиной 10 см и диаметром 3 см с полированными основаниями и шлифованной образующей цилиндра относительно воздуха. Среднее значение пропускания составило 75% для длины волны 420 нм (Рисунок 6.11).

Радиационная чистота ПС, изготовленных по описанной выше технологии, проверялась с помощью низкофоновых HPGe-детекторов и в полной степени соответствовала требованиям эксперимента NEMO-3: содержание ^{214}Bi и ^{208}Tl , основных источников фона, было в 430 и 60 раз, соответственно, ниже, чем в используемых низкофоновых фотоэлектронных умножителях.

Основной целью NEMO-3 было исследование двойного безнейтринного β -распада для изотопов ^{100}Mo и ^{82}Se . За 693 дня для этих изотопов $0\nu\beta\beta$ распад не был обнаружен, но с 90% вероятностью получены следующие ограничения на период полураспада и массу нейтрино:

$$^{100}\text{Mo} \quad T_{1/2}(0\nu\beta\beta) > 5,8 \times 10^{23} \text{ лет} \quad \langle m_\nu \rangle < 0,8 - 1,3 \text{ eV}$$

$$^{82}\text{Se} \quad T_{1/2}(0\nu\beta\beta) > 2,1 \times 10^{23} \text{ лет} \quad \langle m_\nu \rangle < 1,4 - 2,2 \text{ eV}$$

Одновременно с этим для 7 изотопов были измерены периоды полураспада двухнейтринного двойного β -распада [216-228] (Таблица 6.2).

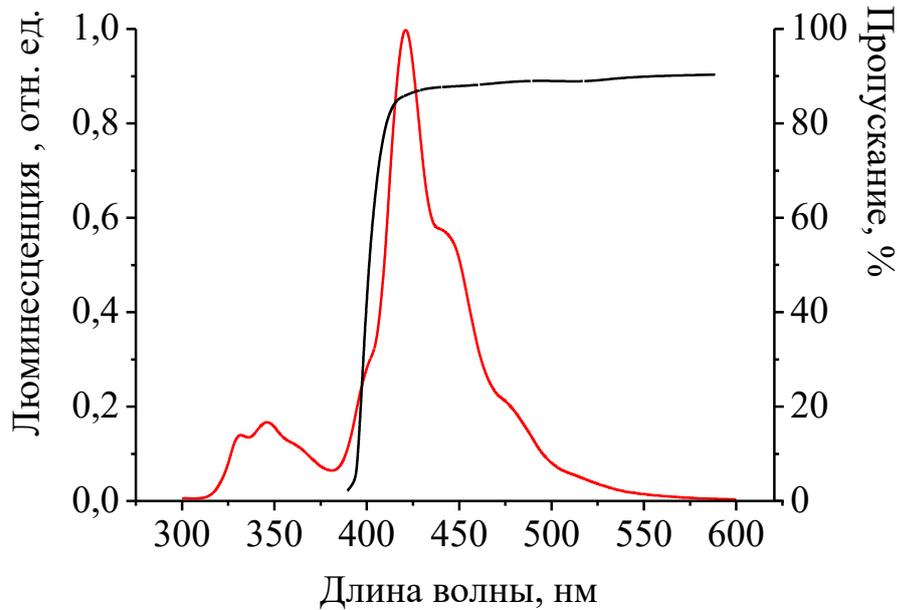


Рисунок 6.11 – Спектры люминесценции (красный) и пропускания (черный) цилиндрического образца ПС «стандартного состава» на основе полистирола. Массовая доля п-терфенила – 1,5%, РОРОР – 0,01%. Длина образца – 10 см, диаметр – 3 см

Разработанное оборудование было использовано для производства ПС не только для NEMO-3, но и для для других проектов:

- создание нескольких поколений низкофонового детектора ViPO , предназначенного для измерения сверхнизких уровней естественной радиоактивности плечных материалов (LSM, г. Модан, Франция; Canfranc, Испания) [229-231];
- создание вето-системы Демонстратора SuperNEMO для поиска безнейтринного двойного β -распада ^{82}Se (LSM, г. Модан, Франция) [215; 232];
- эксперименты по исследованию широких атмосферных ливней: НЕВОД-ШАЛ [233, 234] (НИУ «МИФИ»), в Чешском Техническом университете в Праге.

Таблица 6.2 – Характеристики $2\nu\beta\beta$ -распада, измеренные в эксперименте NEMO-3 [216-228]

Изотоп	Отношение сигнал/шум	$T_{1/2} \times 10^{19}$, лет	Время измерений, дни
^{100}Mo	40	$7,11 \pm 0,002$ (стат.) $\pm 0,054$ (сист.)	389
^{82}Se	4	$9,6 \pm 0,3$ (стат.) $\pm 1,0$ (сист.)	389
^{116}Cd	7,5	$2,8 \pm 0,1$ (стат.) $\pm 0,3$ (сист.)	360
^{96}Zr	1	$2,0 \pm 0,3$ (стат.) $\pm 0,2$ (сист.)	360
^{48}Ca	6	$4,5 \pm 0,5$ (стат.) $\pm 0,4$ (сист.)	939
^{130}Te	0,25	76 ± 15 (стат.) ± 8 (сист.)	534
^{150}Nd	2,8	$0,920 \pm 0,025$ (стат.) $\pm 0,062$ (сист.)	939

6.4. Выводы к главе

Разработка проекта и введение в эксплуатацию участка по производству пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола позволило:

- улучшить условия труда персонала;
- увеличить производительность труда;
- обеспечить стабильный уровень качества сцинтилляторов;
- обеспечить изготовление высококачественных пластмассовых сцинтилляторов для:
 - эксперимента по исследованию двойного β -распада NEMO-3 (LSM, г. Модан, Франция);
 - создание нескольких поколений низкофоновых детекторов BiPO , предназначенного для измерения сверхнизких уровней естественной радиоактивности пленочных материалов (LSM, г. Модан, Франция; Canfranc, Испания);
 - создание вето-системы Демонстратора SuperNEMO для поиска безнейтринного двойного β -распада ^{82}Se (LSM, г. Модан, Франция);

- экспериментов по исследованию широких атмосферных ливней: НЕВОД-ШАЛ (НИУ «МИФИ»), в Чешском Техническом университете в Праге.

Глава 7. Экспериментальная часть

7.1. Подготовка реагентов и растворителей

1. Стирол, метилметакрилат, гексаметилтриамид фосфорной кислоты и трибутилфосфат очищали вакуумной перегонкой.

2. Очистку линейного алкилбензола проводили пропусканьем его через стеклянную адсорбционную колонку, заполненную окисью алюминия (квалификация – «Для хроматографии»), прокаленной при температуре 700 °С.

3. 1-Метилнафталин очищали следующим образом. 500 мл 1-метилнафлина помешали в делительную воронку, в которую добавляли 100 концентрированной серной кислоты. Колбу с содержимым встряхивали несколько раз. После этой процедуры слой 1-метилнафлина окрашивался в красный цвет. Содержимому колбы давали отстояться, отделяли слой серной кислоты и промывали органический слой до нейтрально среды. Обработку серной кислоты проводили до прекращения окрашивания. После этого 1-метилнафталин осушали безводным гранулированным хлоридом кальция и перегоняли под вакуумом.

4. Для очистки дифенилоксида его предварительно растворяли в гептане (100 г в 200 мл гептана). Полученный раствор пропускали через стеклянную адсорбционную колонку, заполненную окисью алюминия (квалификация – «Для хроматографии»), прокаленной при температуре 700 °С. После этого бóльшую часть гептана упаривали при комнатной температуре, а остатки удаляли при пониженном давлении в вакуум-эксикаторе.

5. Фенилциклогексан квалификации «Сцинтилляционный» использовали без дополнительной очистки.

6. Нитраты (гексагидраты) и оксиды гадолиния и неодима квалификации «Химически чистый» использовали без дополнительной очистки.

7. Хлориды (гексагидраты) гадолиния (III) и неодима (III) получали взаимодействием соответствующих оксидов с соляной кислотой. Для удаления остатков соляной кислоты полученные растворы упаривали приблизительно на 75%, после

чего объем растворов доводили дистиллированной водой до первоначального и вновь упаривали. Процедуру упаривания повторяли трижды. Концентрированные растворы, освобожденные от соляной кислоты осторожно (избегая разбрызгивания) упаривали досуха. Полученный осадок хлорида сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 10 часов.

8. Хлорид кадмия очищали перекристаллизацией из этанола с последующим высушиванием в сушильном шкафу при температуре 170°С.

7.2. Получение элементосодержащих добавок

Синтез комплексных соединений нитратов и хлоридов гадолиния и неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты. В двухгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, помещенную в масляную баню и снабженную капельной воронкой и насадкой для водоотделения, помещали 0,06 М гексагидрата хлорида или нитрата металла и добавляли 150 мл предварительно осушенного толуола.

Толуол доводили до кипения, в результате чего происходило выделение азеотропной смеси толуола с водой. После завершения отделения воды по каплям прибавляли 33,1 мл гексаметилтриамида фосфорной кислоты (ГМФА) (мольное соотношение ГМФА к соли – 3,1 : 1). В процессе прикапывания вновь происходило отделение воды в виде ее азеотропной смеси с толуолом, образующейся при взаимодействии ГМФА с гексагидратом хлорида или нитрата металла. По завершению отделения воды полученный раствор отфильтровывали и оставляли до завершения роста кристаллов комплекса. При необходимости раствор охлаждали. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция.

Технический продукт перекристаллизовывали из 150 мл толуола.

Синтез 3,5,5-триметилгексаноата неодима. Аликвоту 3,5,5-триметилгекса-

новой кислоты нейтрализовывали водным раствором аммиака до рН 6 – 7. Полученный раствор 3,5,5-гексаноата аммония смешивали с таким же объемом водного раствора гексагидрата хлорида неодима (мольное соотношение между неодимом и кислотой 1:3). Происходило моментальное выпадение бледно-фиолетового осадка.

Полученное соединение отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и помещали в эксикатор.

7.3. Получение неодимсодержащих жидких сцинтилляторов на основе линейного алкилбензола методом жидкостной экстракции

Для получения Nd-ЖС методом экстракции готовили два раствора: раствор А и раствор Б.

Приготовление раствора А: навеску шестиводного хлорида неодима (~ 3 г, что соответствует ~ 0,0085 моль Nd) растворяли в 50 мл дистиллированной воды.

Приготовление раствора Б: карбоновую кислоту в количестве ~ 0,027 моль растворяли в 30 мл дистиллированной воды (рН ~ 4).

В стакан, снабженный мешалкой, помещали 20 мл дистиллированной воды, раствор Б и 100 мл линейного алкилбензола. После включения мешалки медленно прикапывали раствор А. Во время прикапывания постепенно добавляли 1 мл концентрированного раствора аммиака (для нейтрализации водной фазы). Если при добавлении раствора А на границе раздела фаз происходило образование фиолетового осадка карбоксилата неодима, прикапывание останавливали и продолжали перемешивание до полного растворения осадка в органической фазе. При этом органическая фаза становилась непрозрачной и приобретала светло-фиолетовую окраску. По завершении прикапывания перемешивание продолжали еще в течение 20 – 30 минут. Затем отделяли органическую фазу и давали ей отстояться в течение трех суток, после чего ее центрифугировали для отделения воды.

7.4. Получение экспериментальных образцов пластмассовых сцинтиляторов

Получение борсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола. Образцы В-ПС получали термической полимеризацией в массе растворов люминесцирующих добавок и о-карборана в стироле. Раствор компонентов загружали в стеклянные ампулы, которые после откачки из них воздуха, запаивали. Температурный режим полимеризации представлен на рисунке 6.3. По окончании полимеризации образцы сцинтиллирующей пластмассы извлекали из ампул и передавали на механическую обработку.

Получение гадолиний-, неодим- и кадмийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата. Образцы пластмассовых гадолиний-, неодим- и кадмийсодержащих сцинтилляторов получали полимеризацией в массе растворов люминесцирующих добавок, элементосодержащих добавок и нафталина в метилметакрилате. Для инициирования полимеризации использовали перекись бензоила. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Температурный режим полимеризации представлен на Рисунке 7.1.

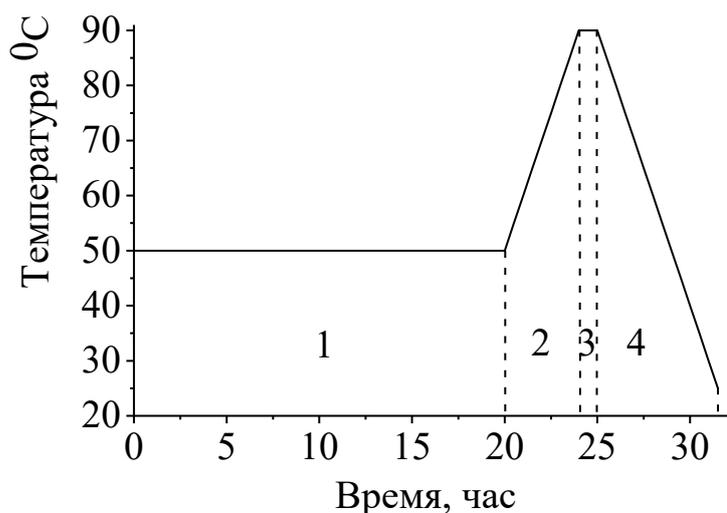


Рисунок 7.1 – Температурный режим изготовления образцов пластмассовых сцинтилляторов на основе полиметилметакрилата: 1 – выдержка; 2 – нагрев; 3 – выдержка; 4 – охлаждение

7.5. Методики измерений

Измерение сцинтилляционных характеристик. Световойход и энергетическое разрешение пластмассовых и жидких сцинтилляторов измерены на сцинтилляционном спектрометре Научно-экспериментального отдела ядерной спектроскопии и радиохимии Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ сотрудниками отдела Р.В. Васильевым, О.И. Кочетовым, А.А. Смольниковым и В.В. Тимкиным. Блок-схема установки представлена на рисунке 2.8. Условия измерения световыхода описаны на страницах 85-86, схема измерений изображена на рисунке 2.9. Измерения энергетического разрешения жидких сцинтилляторов описаны на странице 108, а их схема представлена на рисунке 2.26. Энергетическое разрешение экспериментальных образцов пластмассовых сцинтилляторов определяли в тех же условиях, заменив кювету с ЖС на образец ПС.

Схема установки для исследования временных характеристик жидких сцинтилляторов изображена на рисунке 2.25.

Измерение спектрально-люминесцентных характеристик. Спектры пропускания измерены на спектрофотометрах СФ-46 и UNICO UV-2804.

Для измерения спектров люминесценции использован спектрофлуориметр SFL-1211A и CM2203 SOLAR.

Измерение эффективности регистрации тепловых нейтронов. Измерения эффективности регистрации тепловых нейтронов проведены Н.А. Гундориным, сотрудником Отделения ядерной физики Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Эффективность регистрации измерена по двум методикам: на пучке нейтронов реактора ИБР-2 и с использованием Pu-Be источника. Вторая методика кратко описана на с. 120.

Схема установки, использованной в первой методике, представлена на Рисунке 7.2. Для формирования пучка тепловых нейтронов использовался радиоизотопный Pu-Be источник с интенсивностью $4,7 \times 10^6$ н/сек (1), помещённый в пара-

финовый замедлитель (2). Исследуемый образец (3) устанавливался на фотоэлектронный умножитель (4) с обеспечением оптического контакта. Для защиты сцинтиллятора от гамма-квантов, образующихся в нейтронном источнике и парафиновом замедлителе, между ним и сцинтиллятором устанавливалась массивная перегородка из свинца (5).

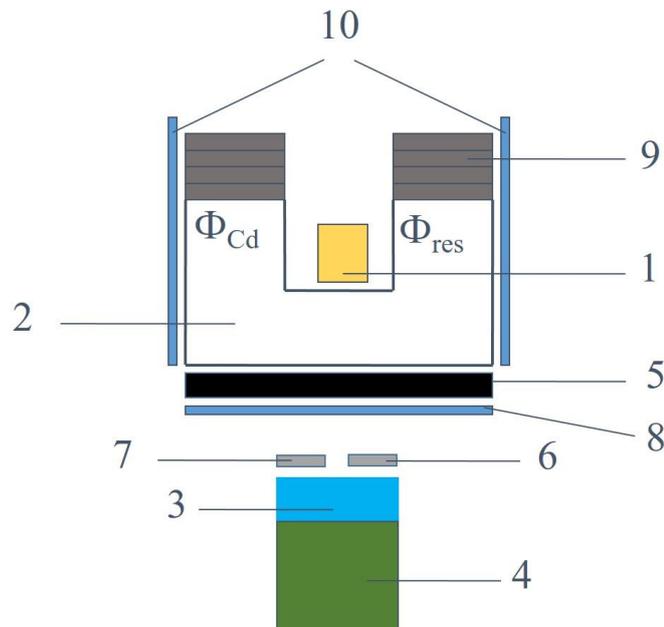


Рисунок 7.2 – Схема установки для изучения эффективности регистрации тепловых нейтронов образцами пластмассовых и жидких сцинтилляторов: 1 – радиоизотопный Pu-Be источник; 2 – парафиновый замедлитель; 3 – исследуемый образец; 4 – фотоэлектронный умножитель; 5 – свинец; 6 – золотая мишень в кадмии; 7 – золотая мишень; 8 – ${}^6\text{Li}$ -заслонка; 9 – защита из борированного полиэтилена; 10 – защита из ${}^6\text{Li}$.

Защитные экраны из борированного полиэтилена (9) и лития-6 (10), окружающие замедлитель, предназначены для снижения уровня фона, связанного с перерассеянными нейтронами в лабораторном помещении.

Определение плотности потока тепловых нейтронов, падающих на исследуемый образец, проводилось активационным методом. При этом использовались золотые мишени с большим сечением образования изотопа ${}^{198}\text{Au}$ (период полурас-

пада $T_{1/2} = 2,696$ суток) на тепловых нейтронах ($\sigma_{Cd} = 95$ барн) и наличием резонансного интеграла ($\sigma_{рез} = 1570$ барн) в энергетическом интервале от 0,4 эВ до 10 эВ. Из сравнения результатов измерений гамма-активности золотых мишеней в кадмии и без кадмия, облучённых нейтронами при наличии ${}^6\text{Li}$ -заслонки (8) и при её отсутствии, выделяли вклад фона в резонансной ($F_{рез}$) и тепловой (F_{Cd}) частях спектра нейтронов и определяли, таким образом, составляющую плотности потока нейтронов с энергией $E_n < 0,4$ эВ на поверхности сцинтиллятора, поглощаемую ${}^6\text{Li}$ -заслонкой.

Таким образом, эффективность регистрации тепловых нейтронов исследуемыми образцами определялась из сравнения результатов измерения гамма-спектров в присутствии ${}^6\text{Li}$ -заслонки и без неё.

Площадь под кривой спектра гамма-квантов, возникших при захвате нейтронов в исследуемых сцинтилляторах определялась, в основном, плотностью потока нейтронов с энергией меньше 0,4 эВ (Φ_{Cd}), падающих на образец. Из сопоставления площади гамма-спектра, связанной с регистрацией нейтронов, и величины плотности потока Φ_{Cd} определялась эффективность регистрации.

7.6. Методики анализа веществ и материалов

Определение содержания гадолиния и неодима в комплексах их солей с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты проводили титриметрическим методом [235] (Gd) и оксалатным методом (Nd), описанным в [207, С. 766].

Определение хлора в комплексных соединениях хлоридов гадолиния, неодима и кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты проводили методом argentометрического титрования [207, С. 893].

Определение концентрации неодима в растворах в линейном алкилбензоле. Для перевода неодима в водную фазу проводили его экстракцию из раствора в линейном алкилбензоле (10 мл) 4 М раствором соляной кислоты (10 мл). Дальнейшее определение проводили оксалатным методом [207, С. 766].

Определение содержания кадмия в комплексном соединении хлорида кадмия с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты. Измерения проводились методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) на твердых вращающихся электродах. Для этого использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы разработана совокупность методов получения новых и улучшения технологии получения известных органических сцинтилляторов, предназначенных для экспериментального обеспечения проектов в области нейтринной физики.

Основные результаты работы:

1. Совместно с коллегами по коллаборации Daya Bay разработан состав и проведены подробные исследования жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» на основе линейного алкилбензола.

Показано, что адсорбционная очистка основного вещества сцинтиллятора приводит к значительному увеличению его прозрачности. В качестве сцинтилляционной добавки рекомендовано использовать 2,5-дифенилоксазол (PPO), в качестве вторичной сцинтилляционной добавки – 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазоллил)-бензол (POPOP) или 1,4-бис-(2-метилстирил)бензол (bis-MSB).

Исследованы спектрометрические и временные характеристики сцинтиллятора. Установлено, что колебания состава промышленных партий линейного алкилбензола лишь незначительно влияют на характеристики детектора на его основе.

Уникальные свойства жидкого сцинтиллятора стандартного состава на основе линейного алкилбензола (высокий световыход, прозрачность, высокое содержание протонов в единице объема, высокая температура вспышки, нетоксичность и химическая инертность к полимерам акрилового ряда) послужили надежными аргументами для его использования в нейтринном эксперименте Daya Bay.

2. Для использования в нейтринном эксперименте Daya Bay совместно с коллегами по коллаборации разработан новый жидкий гадолинийсодержащий сцинтиллятор, в котором в качестве основного вещества используется линейный алкилбензол.

Изучены спектрометрические и временные свойства нового сцинтиллятора.

Измерены значения эффективности регистрации им нейтронов с энергией менее 0,4 эВ. Совокупность характеристик нового сцинтиллятора полностью согласуется с критериями, выработанными для крупномасштабных подземных экспериментов.

Разработанные технологические схемы производства элементосодержащей добавки, жидкого сцинтиллятора «стандартного состава» и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора послужили основой для производства 200 тонн и 185 тонн каждого из сцинтилляторов, соответственно.

Разработана серия гадолинийсодержащих жидких сцинтилляторов с высокой температурой вспышки на основе α -метилнафталина и фенилциклогексана, содержащих в качестве вторичных растворителей трибутилфосфат и дифенилоксид, соответственно. Сцинтилляторы первой группы содержат высокую концентрацию гадолиния, достигающую 85,9 г/л, второй – демонстрируют высокий световыход (34% относительно антрацена) при концентрации металла 0,1%.

3. Впервые в качестве элементосодержащей добавки для получения борсодержащих органических сцинтилляторов использован орто-карборан, химически стабильное соединение с высоким содержанием бора, прозрачное в видимой области спектра.

Разработаны новые борсодержащие пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола, содержащие о-карборан в качестве борсодержащей добавки. Полученные материалы демонстрируют хорошие спектрометрические характеристики и лишь незначительное снижение световыхода при увеличении массовой доли бора. Высокие значения эффективности регистрации нейтронов с энергией менее 0,4 эВ позволяют использовать эти сцинтилляторы в составе нейтронных детекторов, а низкий собственный радиоактивный фон – в качестве основы крупномасштабных низкофоновых детекторов в различных областях нейтринной физики.

Впервые получены борсодержащие жидкие сцинтилляторы на основе линейного алкилбензола с орто-карбораном в качестве борсодержащей добавки, полностью соответствующие требованиям, предъявляемым к крупномасштабным детек-

торам. Эти сцинтилляторы прозрачны, имеют высокие световыход и эффективность регистрации нейтронов с энергией менее 0,4 эВ.

4. Разработан новый метод получения пластмассовых сцинтилляторов, содержащих редкоземельные элементы. На его основе изготовлены новые гадолинийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы с рекордным содержанием металла, достигающим 4%, и впервые получены неодимсодержащие пластмассовые сцинтилляторы. В качестве элементосодержащих добавок впервые использованы комплексные соединения минеральных солей гадолиния и неодима с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, в качестве основного вещества сцинтиллятора – полиметилметакрилат.

Проведены подробные исследования свойств новых сцинтилляторов: измерены спектры поглощения и люминесценции, зависимость световыхода от концентрации металла; для гадолинийсодержащих пластмассовых сцинтилляторов дополнительно определена зависимость эффективности регистрации нейтронов от содержания гадолиния. Показано, что световыход сцинтилляторов, содержащих добавки комплексных соединений хлоридов этих металлов с гексаметилтриамидом фосфорной кислоты, заметно превышает световыход сцинтилляторов, содержащих комплексы на основе их нитратов (в полтора раза для гадолиния и в два раза для неодима при массовой доле металла 3%).

5. Впервые на основе линейного алкилбензола получены неодимсодержащие жидкие сцинтилляторы с рекордным содержанием металла, составляющим 2,52%, в полной мере отвечающие требованиям крупномасштабных экспериментов.

Изучено влияние состава неодимсодержащих жидких сцинтилляторов на их свойства. Показано, что наилучшим кандидатом на роль неодимсодержащей добавки является 3,5,5-триметилгексаноат неодима. Установлено, что наилучшее значение световыхода (на 20% больше) достигается при получении сцинтиллятора методом растворения элементосодержащей добавки. Физико-химические характеристики новых сцинтилляторов позволяют рекомендовать их для использования в экспериментах по поиску $0\nu 2\beta$ -распада ^{150}Nd .

6. Впервые получены кадмийсодержащие пластмассовые сцинтилляторы на основе полиметилметакрилата и разработаны новые кадмийсодержащие жидкие сцинтилляторы с высокой температурой вспышки на основе смесей линейного алкилбензола с трибутилфосфатом.

Исследованы спектральные и сцинтилляционные свойства новых материалов. Показано, что увеличение массовой доли кадмия как в пластмассовых, так и в жидких сцинтилляторах приводит к снижению их световыхода. Полученные новые сцинтилляционные материалы обладают хорошей эффективностью регистрации нейтронов с энергией менее 0,4 эВ и могут быть использованы в ряде экспериментов.

7. Спроектирован и введен в эксплуатацию участок по производству высококачественных пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола. Это позволило:

- обеспечить стабильный уровень качества сцинтилляторов;
- изготовить высококачественные пластмассовые сцинтилляторы для:
 - эксперимента по исследованию двойного β -распада NEMO-3 (LSM, г. Модан, Франция);
 - нескольких модификаций низкофонового детектора ViPO, предназначенного для измерения сверхнизких уровней естественной радиоактивности пленочных материалов (LSM, г. Модан, Франция; Sanfranc, Испания);
 - вето-системы Демонстратора SuperNEMO для поиска безнейтринного двойного β -распада ^{82}Se (LSM, г. Модан, Франция);
 - экспериментов по исследованию широких атмосферных ливней: НЕВОД-ШАЛ (НИЯУ «МИФИ»), в Чешском Техническом университете в Праге.

Список использованной литературы

1. Абрамов, А.И. Основы экспериментальных методов ядерной физики, изд. 2-е, перераб. и доп. / А.И. Абрамов, Ю.А. Казанский, Е.С. Матусевич – М.: Атомиздат, 1977. – 528 с.
2. Красовицкий, Б. М. Органические люминофоры, 2-е изд. перераб. / Б. М. Красовицкий, Б.М. Болотин – М.: Химия, 1984. – 336 с.
3. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – Т. 5 – 760 с.
4. ГОСТ 23077–78. Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные. Термины, определения и буквенные обозначения. – введ. 01.07.1979 – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 15 с.
5. Galunov N.Z. New generation of high effective organic scintillators and their process technology // Trans. of International Transfer Conf. – Iowa State University (USA), 1998. – P. 124-126.
6. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Seminozhenko V.P. Some new approaches to obtain the organic crystals with high quality // Book of lecture Notes of First International school on Crystal Growth Technology. – Beatenberg (Switzerland). – 1998. – P. 777-778.
7. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Rybalko A. Yu. et al. Organic luminescent polycrystals as novel materials for detecting ionizing radiation // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2002. – V. 385. – P. 71-77.
8. Galunov N.Z., Baker J.H., Budakovsky S.V. et al. Organic polycrystals as the new luminescent system for scintillation and ecology techniques // Journal of Luminescence. – 2003. – V. 102-102. – No. 4-5. – P. 464-468.
9. Андрющенко Л.А., Будаковский С.В., Галунов Н.З. и др. Органические поликристаллические сцинтилляторы с улучшенными характеристиками // Приборы и техника эксперимента. – 2003. - № 5. – С. 15-19.
10. Andryushchenko A.Yu, Blank A.B., Budakovsky S.V. et al. Scintillation material for determination of radionuclides in water // Nuclear instruments and Methods A. –

2003. – V. 511. – No 3. – P. 425-430.

11. Галунов Н.З., Гринев Б.В., Тарасенко О.А. Особенности сцинтилляционного процесса в органических сцинтилляторах // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – Т. 88. – № 5. – С. 176-181.

12. Галунов Н.З., Хомякова И.Г., Мартыненко Е.В. и др. Поликристаллические органические сцинтилляторы – новый вид эффективных детектирующих материалов для заряженных короткопробежных ионизирующих излучений // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2006. – Т. 89. – № 4. – С.214-220.

13. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Grinyov B.V. et al. Stilbene crystalline powder in polymer base as the new fast neutron detector // Radiation measurements. – 2007. – V. 42. – No 4-5. P. 565-568.

14. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Karavaeva N.L. et al. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2007. – V. 54. – No 6. – P. 2734-2740.

15. Будаковский С.В., Галунов Н.З., Гордиенко Л.С. и др. Органические поликристаллические сцинтилляторы на основе стильбена и п-терфенила // Сцинтилляционные материалы: получение, свойства, применение. – Харьков: Фолио. – 2007. – С. 144-176.

16. Galunov N.Z., Grinyov B.V., Kim J.K. et al. Novel fast neutron detectors for environmental and medical applications // Journal of Nuclear Science and Technology. – Suppl. 5. – 2008. – P. 367-370.

17. Galunov N.Z., Grinyov B.V., Karavaeva N.L. et al. Development of new composite scintillation materials based on organic crystalline grains // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2009. – V. 56. – No 3. – P. 905-910.

18. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Grinyov B.V. et al. New generation of organic scintillation materials // Functional materials. – 2009. – V. 16. – No 1. – P. 86-91.

19. Mینenko S.S., Tarasenko O.A., Budakovsky S.V. et al. Molecular packing in

organic anisotropic media: effects of piezothermal factors on optical transmission in polycrystalline samples // *Functional Materials*. – 2009. – V. 16. – No 2. – P. 126-129.

20. Karavaeva N.L., Galunov N.Z., Martynenko E.V. Kosinova A.V. Combined composite scintillation detector for separate measurements of fast and thermal neutrons // *Functional Materials*. – 2010. – V. 17. – No 4. P. 549-553.

21. Birks, J. B. The theory and practice of scintillation counting / J. B. Birks – London: Pergamon Press, 1964. – P. 662.

22. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. В 2 т. – М.: Мир, 1985. – Т. 2. – 464 с.

23. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика. Учебник для вузов. в 2 т. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – Т. 1: Физика атомного ядра. Ч. 1. Свойства нуклонов ядер и радиоактивных излучений. – 299 с.

24. Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. – Киев: Наукова думка, 1975. – 415 с.

25. Барашков, Н. Н. Флуоресцирующие полимеры / Н. Н. Барашков, О. А. Гундер – М.: Химия, 1987. – 224 с.

26. McLane, V. Neutron cross sections: Volume 2, Neutron cross section curves / V. McLane, C.L. Dunford, P.F. Rose – San Diego: Academic Press, Inc, 1988. – 843 p.

27. Bregadze, V.I. Element-loaded organic scintillators for neutron and neutrino physics / V.I. Bregadze, V.B. Brudanin, D.V. Filossofov, et al., *Particles and Nuclei, Letters*. – 2001. – № 6. – P. 69-77.

28. Бруданин В.Б., Немченко И.Б. Элементосодержащие органические сцинтилляторы // В сб.: Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройство, применение - Харьков: «ИСМА», 2009. - С. 254 - 286.

29. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: «Атомиздат», 1976. – 1008 с.

30. Muenlhause, C.O. Two liquid scintillation neutron detectors / C.O. Muenlhause, G.E. Thomas // *Nucleonics*. – 1953. – V. – 11. – No – 1. – P. 44-48.

31. Bollinger, L. M. Boron-loaded liquid scintillation neutron detectors / L. M. Bollinger, G. E. Thomas // *The Review of Scientific Instruments*. – 1957. – Vol. 28, № 7. – P. 489-496.
32. Thomas, G. E. A boron-loaded liquid scintillation neutron detector using a single photomultiplier / G. E. Thomas // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1962. – № 17. – P. 137-139.
33. Попов, А.Б. Жидкостный сцинтилляционный детектор нейтронов с охлаждением ФЭУ / А.Б. Попов, Ю.С. Язвицкий // *Приборы и техника эксперимента*. – 1965. – № 4. – С. 70-72.
34. Koike, Y. Liquid scintillators using 1,6-dimethyl- and 1-methylnaphthalene as Solvents / Y. Koike, K. Yamamoto // *Japan Journal of Applied Physics* – 1969. – № 8. – P. 1266.
35. Китаев, В.Я. Борный жидкостный детектор нейтронов для спектрометра по времени пролета / В.Я. Китаев // *Препринт Физико-энергетического института*. – 1970. – ФЭИ-208. – 11 с.
36. Greenwood, L. R. Improved ^{10}B -loaded liquid scintillator with pulse-shape discrimination / L. R. Greenwood, N. R. Chellew // *The Review of Scientific Instruments*. – 1979. – № 50(4). – P. 466-471.
37. Wang, S.C. A feasibility study of boron-loaded liquid scintillator for the detection of electron anti-neutrinos / S.C. Wang, C.C. Hsu, R.W.S. Leung et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1999. – V. 432. – No 1. – P. 111-121.
38. www.detectors.saint-gobain.com
39. www.eljentechnology.com
40. Ross, H. H. N,N,N-Trimethylborazine as a liquid scintillator solvent for thermal neutron detection / H. H. Ross, H. L. Holsopple // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1965. – № 33. – P. 194.
41. А.Н. Несмеянов, Р.А. Соколик. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. – М.: «Наука», 1964. – с. 267.
42. Барони, Е. Е. Пластмассовые сцинтилляторы для регистрации тепловых

нейтронов / Е. Е. Барони, Д.В. Викторов, И.М. Розман, В.М. Шония // *Nuclear Electronics*. – 1962. – Vol. 1. – P. 131-138.

43. Анисимова, Г.И. Пластические борсодержащие сцинтилляторы / Г.И. Анисимова, Л.С. Данелян, А.Ф. Жигач и др. // *Приборы и техника эксперимента* – 1969. – № 1. – С. 49-51.

44. Drake, D. M. New electronically black neutron detectors / D.M. Drake, W.C. Feldman, C. Hurlbut // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1986. – Vol. A247. – P. 576-582.

45. Ryzhikov, V.D. Scintillation neutron detector on the basis of boron-containing plastics / V.D. Ryzhikov, S.M. Desenko, I.V. Kopina et al. // *Problems of atomic science and technology*. 2004. – No. 2, P. 169 – 170.

46. Reines, F. Detection of neutrons with a large liquid scintillation counter / F. Reines, C.L. Cowan, Jr.F.B. Harrison, D.S. Carter // *The Review of Scientific Instruments*. – 1954. – V. 25. – № 11. – P. 1061-1068.

47. Beard, G.B. Beta decay of naturally radioactive In^{115} / G.D. Beard, W.H. Kelly // *Physical Review*. – 1961. – V. 122. – No. 5. – P. 1576 – 1579.

48. Kallmann, H.P. Liquid scintillators with heavy elements / H.P. Kallmann, M. Furst, F.H. Brown // *Nucleonics*. – 1956. – V. 14. – P. 48.

49. Hejwowski, J. Lithium loaded liquid scintillator / J. Heiwowski, A. Szymanski // *The Review of Scientific Instruments*. – 1961. – V. 32. – P. 1057-1058.

50. Пат. 2078355 Российская Федерация, МПК С1 6 G 01 Т1/204. Жидкий сцинтиллятор для регистрации нейтронов. / В.И. Береснев, Ю.Я. Марков ; заявитель и патентообладатель Институт ядерных исследований РАН. – 95102337/25 ; заявл. 20.02.95 ; опубл. 27.04.97.

51. Ross, H.H. A new liquid scintillator for thermal neutron detection / H.H. Ross, R.E. Yerick // *Nuclear Science and Engineering*. – 1964. – V. 20. – P. 23-27.

52. Greenwood, L.R. ^6Li -loaded liquid scintillator with pulse-shape discrimination / L.R. Greenwood, N.R. Chellew, G.A. Zarwell // *The Review of Scientific Instruments*. – 1979. – V. 50. – № 4. – P. 472-477.

53. Ait-Boubker, S. Thermal neutron detection and identification in a large volume with a new lithium-6 loaded liquid scintillator / S. Ait-Boubker, M. Avenier, G. Bagieu et al. // Nuclear Instruments and methods in physics research A. – 1989. – V. 277. – P. 461-466.

54. Zaitseva, N. Pulse shape discrimination with lithium-containing organic scintillators / N. Zaitseva, A. Glenn, H.P. Martinez et al. // Nuclear Instruments and methods in physics research A. – 2013. – V. 729. – P. 747-754.

55. Patent US 9274237 B2 USA, Int.Cl. C 09 K 11/02, G 01 T 1/204, G 01 T 1/10, G 01 K 4/00, G 01 T 3/06. Lithium-loaded scintillators for thermal neutron, fast neutron, and gamma detection / N.P. Zaitseva, M.L. Carman, M.A. Faust et al. ; assignee Lawrence Livermore National Security, LLC – 61/859074 ; 26.07.2013 ; publ. 01.03.2016.

56. Patent US 8177998 B2 USA, Int.Cl. C 09 K 11/06, C 09 K 11/04, G 01 T 3/06. Lithium-loaded liquid scintillators / Dai S., Kesanli B., Neal J.S. ; assignee UT-Battelle, LLC, Oak Ridge, TN (US) – 12/6051408 ; 26.10.2009 ; publ. 28.04.2011.

57. Fisher, B.M. Fast Neutron Detection ^6Li -loaded Liquid Scintillator / B.M. Fisher, J.N. Abdurashitov, K.J. Coakley, V.N. Gavrin et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2011. – V. 646. – P. 126-134.

58. Bass, C.D. Characterization of a Li-6 loaded liquid organic scintillator for fast neutron spectrometry and thermal neutron detection / C. D. Bass, E. J. Beise, H. Breuer, C. R. Heimbach, T. Langford, J. S. Nico // Applied Radiation and Isotopes. – 2013. – V. 77. – P. 130-138.

59. Greenwood, L.R. ^6Li -salicylate neutron detectors with pulse shape discrimination / L.R. Greenwood, N.R. Chellew // Nuclear instruments and methods. – 1979. – V. 165. – P. 129-131.

60. Негина, В.Р. Пластмассовый сцинтиллятор повышенной прозрачности, содержащий ^6Li / В. Р. Негина, В.Н. Попов, В.В. Назаров // Приборы и техника эксперимента. – 1980. – № 5. – С. 60-62.

61. Mabe, A.N. Transparent plastic scintillators for neutron detection based on lithium salicylate / Mabe A.N., Glenn A.M., Carman M.L. et al. // Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research A. – 2016. – V. 806. – P. 80–86.

62. Breukers, R.D. Transparent lithium loaded plastic scintillators for thermal neutron detection / R.D. Breukers, C.M. Bartle, A. Edgar // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2013. – V. 701. – P. 58–61.

63. Cherepy, N.J. Bismuth- and lithium-loaded plastic scintillators for gamma and neutron detection / N.J. Cherepy, R.D. Sanner, P.R. Beck et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2015. – V. 778. – P. 126-132.

64. Бритвич, И.Г. Новые сцинтилляторы на основе полистирола / И.Г. Бритвич, В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 5. – С. 66-77.

65. Sen, I. Thermal neutron scintillator detectors based on poly (2-vinylnaphthalene) composite films / I. Sen, D. Penumadu, M. Williamson et al. // IEEE Transactions on nuclear science. – 2011. – V. 58. – No. 3. – P. 1386-1393.

66. Sen, I. Polyester composite thermal neutron scintillation films / I. Sen, M. Urffer, D. Penumadu et al. // IEEE Transactions on nuclear science. – 2012. – V. 59. – No. 4. – P. 1781-1786.

67. Mabe, A.N. Thin film polymer composite scintillators for thermal neutron detection / A.N. Mabe, J.D. Auxier II, M.J. Urffer et al. // Journal of Composites. 2013. – V. 2013. – P. 1-8.

68. Mabe, A.N. Transparent lithium-6 based polymer scintillation films containing a polymerizable fluor for neutron detection / A.N. Mabe, M.J. Urffer, D. Penumadu // Radiation Measurements. – 2014. – V. 66. – P. 5-11.

69. Химические аспекты металлсодержащих жидких органических сцинтилляторов (MeLS). Разнолигандные комплексы для создания MeLS / И.П. Барабанов [и др.]. – Препринт ИЯИ – 1219/2009. – М., 2009. – 26 с.

70. Raghavan, R.S. Inverse β Decay of $^{115}\text{In} \rightarrow ^{115}\text{Sn}^*$: A New Possibility for Detecting Solar Neutrinos from the Proton-Proton Reaction / R.S. Raghavan // Physical Review Letters. – 1976. – V. 37. – No 5. – P. 259-262.

71. Pfeiffer, L. Indium-loaded liquid scintillator for low-energy solar-neutrino

spectroscopy / L. Pfeiffer, A.P. Mills, R.S. Raghavan, E.A. Chandross // *Physical Review Letters*. – 1978. – V. 41. – № 1. – P. 63-66.

72. Pfeiffer, L. Beta spectrum of ^{115}In / L. Pfeiffer, A.P. Mills, E.A. Chandross, T. Kovacs // *Physical Review C*. – 1979. – V. 19. – № 3. – P. 1035-1041.

73. Payne, A.G.D. Tests of some prototype indium-loaded scintillators for solar neutrino detection / A.G.D. Payne, N.E. Booth // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1990. – V. 288. – P. 632-640.

74. Suzuki, Y. Development of indium-loaded scintillators with long attenuation length / Y. Suzuki, K. Inoue, Y. Nagashima et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1990. – V. 293. – P. 615-622.

75. Raghavan, R.S. pp-Solar Neutrino Spectroscopy: Return of the Indium Detector [Электронный ресурс] / R. S. Raghavan // arXiv. – 2001. Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/hep-ex/0106054>.

76. Buck C. Development of In-loaded liquid scintillators for solar neutrino detectors / I. Varabanov, O. Besida et al. // *Nuclear Physics B*. – 2005. – V. 143. – P. 487.

77. Buck, C. Development of an optically pure In β -diketonate for the scintillator of an ^{115}In -loaded solar neutrino detector / C. Buck, F.X. Hartmann, S. Schönert et al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2003. – V. 258. – P. 255-263.

78. Buck, C. Luminescent properties of a new In-based organic liquid scintillator system / C. Buck, F.X. Hartmann, T. Lasserre et al. // *Journal of Luminescence*. – 2004. – V. 106. – P. 57-67.

79. Данилов, Н.А. Исследование экстракции индия карбоновыми кислотами с целью создания сцинтилляторов для детектирования солнечного нейтрино (для эксперимента по LENS-спектроскопии низкоэнергетических нейтрино) / Н.А. Данилов, Ю.С. Крылов, Г.В. Корпусов и др. // *Радиохимия*. – 2005. – Т. 47. – № 5. – С. 445-451.

80. Данилов, Н.А. Экстракционный метод в процессах изготовления индийсодержащих жидких органических сцинтилляторов для детектирования солнечного нейтрино (для эксперимента LENS – спектроскопия низкоэнергетических

нейтрино) / Н.А. Данилов, Ю.С. Крылов, А.Ю. Цивадзе и др. // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 3. – С. 236-242.

81. Барабанов, И.Р. Индийсодержащий жидкий органический сцинтиллятор для регистрации потока солнечных нейтрино / И.Р. Барабанов, Л.Б. Безруков, В.И. Гуренцов и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2010. – № 4. С. 50 – 56.

82. Raghavan, R.S. New Prospects for Real-Time Spectroscopy of Low Energy Electron Neutrinos from the Sun / R.S. Raghavan // Physical Review Letters. – 1997. – V. 78. – No 19. – P. 3618-3621.

83. Cribier, M. The LENS experiment / M. Cribier // Nuclear Physics B (Proceedings Supplement). – 2000. – V. 87. – P. 195 – 197.

84. Zuber, K. Double beta decay with large-scale Yb-loaded scintillators / K. Zuber // Physics Letters B. – 2000. – V. 485. – P. 23-26.

85. Tretyak, V.I. Tables of double beta decay data – an update / V.I. Tretyak, Y.G. Zdesenko // Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 2002. – V. 80. – No 1. – P. 83-116.

86. Zdesenko, Y. Colloquium: The future of double β decay research / Y. Zdesenko // Reviews of modern physics. – 2002. – V. 74. – P. 663-684.

87. Kornoukhov, V.N. Detector LENS as a new tool for solar neutrino spectroscopy / V.N.Kornoukhov for the LENS collaboration // Particles and Nuclei, Letters. – 2001. – No 5 [108]. – P. 58-67.

88. Данилов, Н.А. Сцинтилляторы для детектирования солнечного нейтрино на основе соединений хлорида иттербия с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами (для эксперимента LENS – спектроскопия низкоэнергетических нейтрино) / Н.А. Данилов, Ю.С. Крылов, Г.В. Корпусов и др. // Радиохимия. – 2003. – Т.45. – № 2. – С. 128-133.

89. Gratta, G. Towards low-threshold, real-time solar neutrino detectors / G. Gratta, Y.F. Wang // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – V. 438. – P. 317-321.

90. Cowan, C.L. Detection of the free neutrino: a confirmation / C.L. Cowan, F. Reines, F.B. Harrison et al. // Science. – 1956. – V. 124. – P. 103-104.

91. Микаэлян, Л.А. Neutrino Oscillations at Reactors: What Is Next? / Л.А. Микаэлян, В.В. Синев // Ядерная физика. – 2000. – Т. 63. - № 6. – С. 1077-1081.
92. Mikaelyan, L. Future Reactor Neutrino Oscillation Experiments at Krasnoyarsk / L. Mikaelyan // Nuclear Physics B (Proceedings Supplements) – 2001. – V. – P. 120-124.
93. Микаэлян, Л.А. Исследование свойств нейтрино в экспериментах на ядерных реакторах: современное состояние и перспективы / Л.А. Микаэлян // Ядерная физика. – 2002. – Т. 65. - № 7. – С. 1206-1219.
94. Apollonio, M. Search for neutrino oscillations on a long base-line at the CHOOZ nuclear power station / M.A. Apollonio, A. Baldini, C. Bemporad et al. // The European Physical Journal C. – 2003. – V. 27. – No. 3 – P. 331–374.
95. Results from the Palo Verde neutrino oscillation experiment / F. Boehm, J. Busenitz, B. Cook et al. // Physical Review D. – 2000. V. – 62. – P. 072002-1- 072002-18.
96. Guo, X. A Precision Measurement of the Neutrino Mixing Angle θ_{13} using Reactor Antineutrinos at Daya Bay [Электронный ресурс] / X.Guo, N. Wang, R. Wang et.al., // arXiv. – 2007. Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/hep-ex/0701029>.
97. An, F. P. Side-by-side comparison of Daya Bay antineutrino detectors / F.P. An, Q. An, J.Z. Bai et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2012. – V. 685. – P. 78 – 97.
98. An, F. P. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay / F. P. An, J.Z. Bai, A.B. Balantekin et al. // Physical Review Letters. – 2012. – V. 108. – P. 171803-1-171803-7.
99. An, F. P. Improved measurement of electron antineutrino disappearance at Daya Bay / F.P. An, Q. An, J.Z. Bai et al. // Chinese Physics. – 2013. – V. C37. – P. 011001.
100. Beriguete, W. Production of a gadolinium-loaded liquid scintillator for the Daya Bay reactor neutrino experiment / W. Beriguete, J. Cao, Y. Ding et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – V. 763. – P. 82-88.
101. Ardellier, F. Double Chooz: A search for the neutrino mixing angle θ_{13}

[Электронный ресурс] / F. Ardellier, I. Barabanov, J.C. Barri`ere et al. // 2006. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/hep-ex/0606025>.

102. Motta, D. The Double Chooz experiment / D. Motta // *Acta Physica Polonica B*. – 2006. – V. 37. – No. 7. – P. 2027 – 2037.

103. Greiner, D. Double Chooz detectors design / D. Greiner, T. Lachenmaier, J. Jochum, A. Cabrera // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2007. – V. 581. – P. 139 – 142.

104. Aciri, T. The Double Chooz experiment / T. Aciri // *Nuclear Physics B (Proceedings Supplement)*. – 2011. – V. 215. – P. 69 – 71.

105. Reyna, D. Status of Double Chooz / D. Reyna // *Nuclear Physics B (Proceedings Supplement)*. – 2011. – V. 221. – P. 236 – 240.

106. Buck, C. Scintillator R&D and construction of a prototype for the Double Chooz experiment / C. Buck, A. Vacri, G. Mention, D. Motta // *Nuclear Physics B (Proceedings Supplement)*. – 2011. – V. 221. – P. 372.

107. Aberle, C. Light yield and energy transfer in a new Gd-loaded liquid scintillator / C. Aberle, C. Buck, F.X. Hartmann, S. Schönert // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – V. 516. – P. 257-262.

108. Abe, Y. Indication of reactor $\bar{\nu}_e$ disappearance in the Double Chooz experiment / Y. Abe, C. Aberle, T. Aciri, et.al. // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 108. – P. 131801-1 – 131801-7.

109. Matsubara, T. First result from the Double Chooz reactor-neutrino experiment [Электронный ресурс] / Tsunayuki Matsubara, on behalf of the Double Chooz collaboration // 2012. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/1205.6685>.

110. Aberle, C. Large scale Gd-beta-diketonate based organic liquid scintillator production for antineutrino detection [Электронный ресурс] / C. Aberle, C. Buck, B. Gramlich, et al. // 2012. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/1112.5941>.

111. Ahn, J.K. RENO: an experiment for neutrino oscillation parameter θ_{13} using reactor neutrinos at Yonggwang [Электронный ресурс] / J.K. Ahn, S.R. Baek, S. Choi, et al. // 2010. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/1003.1391>.

112. Kim, S.-B. RENO for neutrino mixing angle θ_{13} / S.-B. Kim // *Progress in Particle and Nuclear Physics* – 2010. – V. – 64. – P. 346 – 347.
113. Jeon, E.-J. Status of RENO experiment / E.-J. Jeon // *Nuclear Physics B (Proceedings Supplement)*. – 2011. – V. 217. – P. 137 – 139.
114. Ahn, J.K. Observation of reactor electron antineutrinos disappearance in the RENO experiment / J.K. Ahn, S. Chebotaryov, J.H. Choi, et al. // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 108. – P. 191802-1 – 191802-6.
115. Kim, H.S. Finding an event vertex using a weighting method in RENO / H.S. Kim // *New Physics: Sae Mulli (The Korean Physical Society)*. – 2012. – V. 62. – No. 6. – P. 631 – 635.
116. Kim, B.R. Development and mass production of a mixture of LAB- and DIN-based gadolinium-loaded liquid scintillator for NEOS short-baseline neutrino experiment / B.R. Kim, B. Han, E. Jeon, et al. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2016. – V. 310. – I. 1. – P. 311 – 316.
117. Anjos, J.C. Angra Neutrino Project: status and plans [Электронный ресурс] / J.C. Anjos, A.F. Barbosa, R.Z. Funchal, et al. // 2005. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/hep-ex/0511059>.
118. Kuze, M. The KASKA project – a Japanese medium-baseline reactor-neutrino oscillation experiment to measure the mixing angle θ_{13} [Электронный ресурс] / M. Kuze, for the KASKA Collaboration // 2005. – Режим доступа: <https://arxiv.org/abs/hep-ex/0502002>.
119. Bolton, T. The Braidwood reactor antineutrino experiment / T. Bolton // *Nuclear Physics B (Proceedings Supplements)*. – 2005. – V. 149. – P. 166-169.
120. Kruse, H.W. Gadolinium loaded liquid scintillator for a neutrino detector / H.W. Kruse, E.W. Fullman // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1983. – V. NS-30. – No 1. – P. 387-388.
121. Пат. 2069872 Российская Федерация, G 01 T1/204. Жидкий сцинтиллятор для регистрации нейтронов / Береснев В.И. Марков Ю.Я. : заявитель и патентообладатель Институт ядерных исследований РАН. – № 506787125; заявл. 01.10

.1992; опубли. 27.11.1996.

122. Lightfoot, P.K. Development of a gadolinium-loaded liquid scintillator for solar neutrino detection and neutron measurements / P.K. Lightfoot, V.F. Kudryavtsev, N.G.C. Spooner et. al. // Nuclear Instruments and Measurements in Physics Research A. – 2004. – V. 522. – P. 439-446.

123. Боровой, А.А. Характеристики жидких сцинтилляторов для регистрации $\bar{\nu}_e$ / А.А. Боровой, С.В. Николаев, А.В. Перфилов // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 2. – С. 31-34.

124. Patent US 6544442 B1. USA, Int.Cl. C09K 11/04; C09K 11/06; C07F 9/535. Method of loading organic materials with group III plus lanthanide and actinide elements / Z.W. Bell, C. Huei-Ho, G.M. Brown, C. Hurlbut, ; assignee UT-Battelle, LLC, Oak Ridge, TN (US) – 09/400,796 ; 22.09.1999 ; publ. 08.04.2003.

125. Марков, Ю.А. Сцинтиллятор для регистрации медленных нейтронов. / Ю.А. Марков, О.Г. Ряжская // Приборы и техника эксперимента. – 1970. – № 4. – С. 50-51.

126. Piepke, A.G. Development of a Gd loaded liquid scintillator for electron anti-neutrino spectroscopy / A.G. Piepke, S. W. Moser, V.M. Novikov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – V. 432. – P. 392-398.

127. Boehm, F. The Palo Verde reactor neutrino experiment. A Test for long baseline neutrino oscillations / F. Boehm, J. Buzenitz, J. Cornis et. al. // Nuclear Physics B (Proceedings Supplement). – 1999. – V. 70. – P. 191-194.

128. Hartmann, F.X. High temperature gas proportional detector techniques and application to the neutrino mass limit using $^{163}\text{Ho}^*$ / F.X. Hartmann, R.A. Naumann // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1992. – V. 313. – P. 237 – 260.

129. Hartmann, F.X. Observation of N and M orbital-electron capture in the decay of ^{163}Ho / F.X. Hartmann, R.A. Naumann // Physical Review C. – 1985. – V. 31. – No 4. – P. 1594-1596.

130. Hartmann, F.X. Double Chooz and the search for short range anti-neutrino

oscillations / F.X. Hartmann // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 173. – 012023.

131. Aberle, C. Light yield and energy transfer in a new Gd-loaded liquid scintillator / C. Aberle, C. Buck, F.X. Hartmann et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – V. 516. P. 257-262.

132. Данилов, Н.А. Экстракционные методы в процессах создания жидких Gd-содержащих сцинтилляторов для детектирования низкоэнергетических антинейтрино. 1. Экстракция гадолиния карбоновыми кислотами / Н.А. Данилов, А.Ю. Цивадзе, Ю.С. Крылов и др. // *Радиохимия*. – 2007. – Т. 49. – № 3. – С. 248-254.

133. Gzirr, J.B. Gd-loaded plastic scintillator. / J.B. Gzirr // *Nuclear Instruments and Methods*. – 1973. – V. 108. – P. 613.

134. Алешин, В.И. Пластмассовый сцинтиллятор повышенной прозрачности, содержащий гадолиний. / В.И. Алешин, А.М. Бакаляров, А.Я. Балыш и др. // *Приборы и техника эксперимента*. – 1977. – № 4. – С. 68-70.

135. Ovechkina, L. Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection L. Ovechkina, K. Riley, S. Miller et al. / *Physics Procedia*. – 2009. – V. 2. – P. 161–170.

136. Watanabe, M. First performance test of newly developed plastic scintillator for radiation detection / M. Watanabe, M. Katsumata, H. Ono et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2015. – V. 770. – P. 197–202.

137. Вельможная, Е.С. Разработка методов обогащения гадолинием пластмассового сцинтиллятора : дисс. ... к-та тех. наук : 05.02.01 / Е.С. Вельможная ; ИСМА НАН Украины. – Харьков, 2015. – 184 с.

138. Basile, L.J. Characteristics of plastics scintillators / L.J. Basile // *Journal of Chemical Physics*. – 1957. – V. 27. – № 3. P. 801-806.

139. Андреещев, В.А. Прессованные пластмассовые сцинтилляторы с элементоорганическими добавками / В.А. Андреещев, Е.Е. Барони, Н.С. Курсанова, И.М. Розман // *Приборы и техника эксперимента*. – 1961. – № 4. – С. 151.

140. Барони, Е.Е. Введение элементоорганических соединений в полистирол

/ Е.Е. Барони, С.Ф. Килин, Т.Н. Лебсадзе и др. // Атомная энергия. – 1964. – Т. 17. – № 4. – С. 500.

141. Чернобай, А.В. Оловосодержащие пластмассовые сцинтилляторы / А.В. Чернобай, Л.Н. Колесников // Приборы и техника эксперимента. – 1964. – № 2. – С. 120-121.

142. Нагорная, Л.Л. Радиационная устойчивость элементосодержащих пластмассовых сцинтилляторов / Л.Л. Нагорная, А.В. Чернобай, О.А. Гундер и др., // Сб.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков: Изд-во Харьковского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.М. Горького. – 1967. – № 2. – С. 72-75.

143. Авторское свидетельство № 8181287 А1 СССР, G 01 Т 1/203. Пластмассовый сцинтиллятор / Битеман В.Б., Волосюк Г.П., Гундер О.А., Петрова И.Б., Сенчишин В.Г. – № 2839500/25; заявл. 16.11.1979; опубл. 30.12.1992. – Бюлл. № 48.

144. Авторское свидетельство № 1095789 А1 СССР, G 01 Т 1/203. Способ получения пластмассового сцинтиллятора / Битеман В.Б., Волосюк Г.П., Гундер О.А., Дормидонтов Ю.П., Петрова И.Б., Сенчишин В.Г. – № 3527821/25; заявл. 03.11.1982; опубл. 15.01.93. – Бюлл. №2.

145. Пат. 2080625 Российская Федерация, G 01 Т1/204. Жидкий сцинтиллятор для регистрации γ -квантов. / Береснев В.И., Марков Ю.Я. : заявитель и патентообладатель Институт ядерных исследований РАН. – № 94013681/25; заявл. 18.04.1994; опубл. 27.05.1997.

146. Britvich, G.I. Search for new scintillators for high-energy resolution electromagnetic calorimeters / G.I. Britvich, I.G.Britvich, V.G.Vasil'chenko et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1999. – Т. 426. – С. 453-463.

147. Ashfold, C.B. High-Z liquid scintillators containing tin / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 1986. – V. 243. – P. 131-136.

148. Пат. 2087009 Российская Федерация, G 01 Т1/204, С 09 К 11/00 . Жидкий сцинтиллятор для регистрации γ -квантов. / Береснев В.И., Марков Ю.Я. : заявитель и патентообладатель Государственный научный центр РФ «ИЯИ РАН». – №

95112100/25; заявл. 13.07.1995; опубли. 10.08.1997.

149. Hwang, M.J. Development of tin-loaded liquid scintillator for the double beta decay experiment / M.J. Hwang, Y.J. Kwon, H.J. Kim et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2007. – V. 570. – P. 454-458.

150. Cowan, C.L. Neutrino magnetic moment upper limit / C.L. Cowan, F. Reines // Physical Review. – 1957. – V. 107. – No 2. – P. 528-530.

151. Danby, G. Observation of High-Energy Neutrino Reactions and the Existence of Two Kinds of Neutrinos / G. Danby, J-M. Gaillard, K Goulianos et al. // Physical Review Letters. – 1962. – V. 9. – No 1. – P. 36-44.

152. Kodama, K. Observation of tau neutrino interactions / K. Kodama, N. Ushida, C. Andreopoulos et al // Physics Letters B. – 2001. V. – 504. – P. 218-224.

153. Понтекорво, Б. Мезоний и антимезоний / Б. Понтекорво // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1957. – Т.33, С.549-551.

154. Понтекорво, Б. Обратные бета процессы и несохранение лептонного заряда / Понтекорво Б. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1958. – Т. 34. – С. 247-249.

155. Davis, R. Jr. Search for neutrinos from the Sun / R. Jr. Davis, D.S. Harmer, K.S. Hoffman // Physical Review Letter. – 1968. – V. 20. – No 21. – P. 1205-1209.

156. Hirata, K.S. Observation of ^8B Solar Neutrinos in the Kamiokande-II Detector / K. S. Hirata, T. Kajita, K. Kifune et al. // Physical Review Letters. – 1989. – V. 63. – No 1. – P. 16-19.

157. Anselmann, P. Solar neutrinos observed by GALLEX at Gran Sasso / P. Anselmann, W. Hampel, G. Heusser // Physics Letters B. – 1992. – V. 285. – P. 376-389.

158. Abdurashitov, J.N. Results from SAGE (The Russian-American Gallium solar neutrino Experiment) / J.N. Abdurashitov, E.L. Faizov, V.N. Gavrin et al. // Physics Letters B. – 1994. – V. 328. – P. 234-248.

159. Fukuda, Y. Solar neutrino data covering solar cycle 22 / Y. Fukuda, T. Hayakawa, K. Inoue et al. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – No 9. – P. 1683-1686.

160. Fukuda Y., Measurements of the Solar Neutrino Flux from Super-Kamiokande's First 300 Days / Y. Fukuda, T. Hayakawa, E. Ichihara et al. // Physical Review Letters. – 1998. – V. 81. – No 6. – P. 1158-1162.

161. Ahmad, Q.R. Measurement of the Rate of $\nu_e + d \rightarrow p + p + e^-$ Interactions Produced by ^8B Solar Neutrinos at the Sudbury Neutrino Observatory / Q.R. Ahmad, R.C. Allen, T.C. Andersen et al. // Physical Review Letters. – 2001. – V. 87. – No 7. – P. 071301-1- 071301-6.

162. Ahmad, Q.R. Direct Evidence for Neutrino Flavor Transformation from Neutral-Current Interactions in the Sudbury Neutrino Observatory / Q.R. Ahmad, R.C. Allen, T.C. Andersen et al. // Physical Review Letters. – 2002. – V. 89. – No 1. – P. 011301-1- 011301-6.

163. Fukuda, Y. Evidence for Oscillation of Atmospheric Neutrinos / Y. Fukuda, T. Hayakawa, E. Ichihara et al. // Physical Review Letters. – 1998. – V. 81. – No 8. – P. 1562-1567.

164. Eguchi, K. First Results from KamLAND: Evidence for Reactor Antineutrino Disappearance / K. Eguchi, S. Enomoto, K. Furuno et al. // Physical Review Letters. – 2003. – V. 90. – P. 021802-1- 021802-6.

165. Ahn, M. H. Measurement of neutrino oscillation by the K2K experiment / M. H. Ahn, E. Aliu, S. Andringa et al. // Physical review D. – 2006. – V. 74. – No 7. – P. 072003-1- 072003-39.

166. Adamson, P. Measurement of Neutrino Oscillations with the MINOS Detectors in the NuMI Beam / P. Adamson, C. Andreopoulos, K. E. Arms et al. // Physical Review Letters. – 2008. – V. 101. – P. 131802-1- 131802-5.

167. Ивашкина, Е.Н. Совершенствование промышленных процессов производства линейных алкилбензолов: монография / Е.Н. Ивашкина, Е.Д. Иванчина, А.В. Кравцов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета. 2011. – 358 с.

168. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия. 2004. –

240 с., ил.

169. ТУ 2414-028-05766480-2006.

170. Бабин, В.И. Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола / В.И. Бабин, В.Б. Бруданин, Р.В. Васильев и др. // 58 Международное совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра «Ядро 2008». Тезисы докладов – Санкт-Петербург: Физический факультет СПбГУ, 2008. – С. 275.

171. Ольшевский А.Г., Немченко И.Б. Нейтринный эксперимент DAYA BAU // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии», 14-19 ноября, 2010, Харьков, Украина, С. 43.

172. Немченко, И.Б. Жидкий сцинтиллятор на основе линейного алкилбензола / И.Б. Немченко, В.И. Бабин, В.Б. Бруданин и др. // Письма в ЭЧАЯ. – 2011. – Т. 8. – №2. – С. 218-227.

173. Немченко И.Б., Ольшевский А.Г. Нейтринный эксперимент DAYA BAU // В сб.: Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройство, применение - Харьков: «ИСМА», 2011, С. 181–195.

174. Huang, P. Study of attenuation length of linear alkyl benzene as LS solvent / P. Huang, P. Li, Z. Fu et al. // Journal of Instrumentation. – 2010. – V. 5. – P08007.

175. Барабанов, И.Р. Физико-химическое исследование линейного алкилбензола как базового компонента для создания сцинтилляционных нейтринных детекторов. / И.Р. Барабанов, Л.Б. Безруков, Н.А. Данилов и др. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 385-391.

176. Скорохватов, М.Д. Жидкие сцинтилляторы на основе линейного алкилбензола / М.Б. Скорохватов, С.В. Сухотин, Н.Н. Нурахов, А.В. Этенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436. – № 6. – С. 753-755.

177. www.chemnet.com.

178. Немченко И.Б., Философов Д.В. Исследование возможности создания жидкого сцинтиллятора с высоким содержанием гадолиния // Международная конференция по ядерной физике «Кластеры в ядерной физике» (50 совещание по ядер-

ной спектроскопии и структуре атомного ядра). Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2000, С. 388.

179. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: В 2 книгах. Кн.1 / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. М.: Химия, 2001. 472 с.

180. Воеводский А.В., Дадыкин В.Л., Рязская О.Г. // ПТЭ, №1, 1970, с. 85 – 87.

181. Ding Ya., A liquid scintillator for thermal neutron detection / Ya. Ding, N.A. Gundorin, Zh. Zhang et al. // Functional materials. – 2009. – V. 16. – No. 1. – P. 73-75.

182. Бруданин В. Б., Кочетов О. И., Немченко И.Б. и др. Боросодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе полистирола // Международная конференция по ядерной физике «Кластеры в ядерной физике» (50 совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 2000, С. 399.

183. Bogomolov V., Brudanin V. B., Kuznetsov S. N., Nemchonok I.B., et al. Neutron Spectrometer for Energies 0.05-5 MeV // 33rd COSPAR Scientific Assembly, Warsaw, Poland, 16-23 July 2000, Book of Abstracts, Scientific Commission F, F2.5-0014.

184. Бруданин В.Б., Гальперина Р.С., Кочетов О.И., Немченко И.Б. и др. Производство и разработка новых типов пластмассовых сцинтилляторов в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ // Проблемы прикладной спектрометрии и радиометрии. ППСР-2001. V Международное совещание. Тезисы докладов. Дубна, 2001, С. 31.

185. Бруданин, В.Б. Боросодержащий пластмассовый сцинтиллятор на основе полистирола / В.Б. Бруданин, О.И. Кочетов, И.Б. Немченко, А.А. Смольников // Известия РАН. Серия физическая. – 2001. – Т. 65. – №1. – С. 60-65.

186. Бруданин В.Б., Гальперина Р.С., Кочетов О.И., Немченко И.Б. и др. Разработка и изготовление пластмассовых сцинтилляторов для неускорительной физики // 52 Международное Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра – Ядро 2002. Тезисы докладов, Москва, 2002, С. 315.

187. Brudanin V.B., Galperina R.S., Kochetov O.I., Nemchenok I.B. et al. Plastic

scintillators design and production in JINR // The Fifth International Conference «Modern problems of Nuclear Physics», Book of Abstracts, Samarkand, 2003, P. 312 – 313.

188. Богомолов А.В., Кузнецов С.Н., Лишневский А.Э., Немченко И.Б., Рубинштейн И.А., Рюмин С.П., Соболевский Н.М., Уфимцев М.В. Прототип спектрометра нейтронов и гамма-квантов для исследования солнечной активности на расстояниях от 0.5 астрономических ед. до 25 солнечных радиусов // Приборы и техника эксперимента. 2005. №3. С. 24-36.

189. Граймс, Р. Карбораны / Перевод с англ. канд. хим. наук В.В. Захарова; Под ред. д-ра хим. наук А.Ф. Жигача. – Москва : Мир, 1974. – 264 с.

190. Бритвич, И.Г. Новые сцинтилляторы на основе полистирола // И.Г. Бритвич, В.Г. Васильченко, В.Н. Кириченко и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 5. – С. 66-77.

191. Акопян, Г.Г. Новые борсодержащие полистирольные сцинтилляторы на основе 3-гидроксифлавона / Г.Г. Акопян, В.Б. Гавалян // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 2. – С. 67-69.

192. Carturan, S. Novel polysiloxane-based scintillators for neutron detection / S. Carturan, A. Quaranta, T. Marchi et al. // Radiation Protection Dosimetry. – 2011. – Vol. 143. – No. 2–4. – P. 471-476.

193. Quaranta, A. Doped polysiloxane scintillators for thermal neutrons detection / A. Quaranta, S. Carturan, T. Marchi et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V. 357. – P. 192-1925.

194. Pawełczak, I.A. Boron-loaded plastic scintillator with neutron- γ pulse shape discrimination capability / I.A. Pawełczak, A.M. Glenn, H.P. Martinez, M.L. Carman et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2014. – V. 751. – P. 82-69.

195. Немченко И.Б., Шуренкова А.А., Гундорин Н.А. и др. Борсодержащие жидкие сцинтилляторы. // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: Тезисы докладов третьей международной конференции (Дубна, 19-23 ноября 2012 г.). – Дубна: ОИЯИ, 2012, С. 33-34.

196. Nemchenok I.B. Boron-loaded liquid scintillator / I.B. Nemchenok, N.A. Gundorin, I.I. Kamnev et al. // *Functional Materials*. – 2013. – V.20. – No 3. – P. 300 – 303.

197. Araujo Melo, D.M. Calorimetric study of the reaction between lanthanoid trifluoromethanesulphonates and hexamethylphosphoramide (HMPA) in ethanolic solution / D.M.Araujo Melo, Z.R.da Silva // *Thermochimica Acta*. – 1999. V. – 328. – P. 183-185.

198. Oliveira, S.S. Preparation and properties of complexes between rare earth trifluoroacetates and hexamethylphosphoramide (HMPA) / S.S. Oliveira, D.M. Araujo Melo, Z.R. da Silva et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 303-304. – P. 157-161.

199. Petricek, S. New complexes of lanthanide chlorides. Reversible isomerization in octahedral $[\text{LaCl}_3(\text{HMPA})_3]$ and the crystal structure of *fac*- $[\text{SmCl}_3(\text{HMPA})_3]$ / S.Petricek, A.Demsar, L.Golic, J.Cosmrlj // *Polyhedron*. – 2000. – V. 19. – P. 199-204.

200. Немченко И.Б., Шуренкова А.А., Гундорин Н.А. и др. Пластмассовые сцинтилляторы для регистрации тепловых нейтронов // *Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: Тезисы докладов третьей международной конференции (Дубна, 19-23 ноября 2012 г.)*. – Дубна: ОИЯИ, 2012, С. 49.

201. Nemchenok, I.B., Plastic scintillators for thermal neutrons detection / I.B. Nemchenok, N.A. Gundorin, E.A. Shevchik, A.A. Shurenkova // *Functional Materials*. – 2013. – V. 20. – No 3. – P. 310 – 314.

202. Barabanov, I. Nd-loaded liquid scintillator to search for ^{150}Nd neutrinoless double beta decay / I. Barabanov, L. Bezrukov, C. Cattadori, E. Yanovich et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – V. 136. – P. 042088.

203. Янович, Е.А. Исследование методов регистрации нейтрино низких энергий с помощью металлосодержащих жидких органических сцинтилляторов : автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.01 / Е.А. Янович ; ИЯИ РАН. – М., 2010. – 29 с.

204. Барабанов, И.Р. Nd-содержащий жидкий органический сцинтиллятор для эксперимента по измерению двойного бета-распада / И.Р. Барабанов, Л.Б. Безруков,

- C. Cattadori и др. // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 5. – С. 37-42.
205. Brudanin V.B., Kochetov O.I., Nemchenok I.B., et al. Nd-Loaded liquid scintillator // LX International Conference on Nuclear Physics "Nucleus 2010. Methods of Nuclear Physics for Femto- and Nanotechnologies" / Book of abstracts, July 6-9, 2010, P.391.
206. Немченко И. Б., Бруданин В. Б., Кочетов О. И., Тимкин В. В., Шуренкова А. А. Неодимсодержащий жидкий сцинтиллятор // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 7. С. 1070-1073.
207. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
208. Барабанов, И.Р. Влияние состава Nd-содержащего жидкого сцинтиллятора на световыход / И.Р. Барабанов, Л.Б. Безруков, Г.Я. Новикова, Е.А. Янович // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 4. – С. 82-86.
209. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 2. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – С. 554.
210. Щербов, Д.П. Аналитическая химия кадмия / Д.П. Щербов, В.А. Матвеев. М.: Наука, 1973. – 256 с.
211. Немченко, И.Б. Cd-содержащие органические сцинтилляторы / И.Б. Немченко, А.А. Шуренкова, В.Б. Бруданин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 11. – С. 1326–1329.
212. ГОСТ 13004–77. Жидкости полиэтилсилоксановые. Технические условия – введ. 01.01.1979 – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 15 с.
213. NEMO experiment on double beta decay of ^{100}Mo . Present status and future / NEMO collaboration, presented by D. Lalanne // Nuclear Physics B. Proceedings Supplement. – 1994. – V. 35. – P. 369-371.
214. Arnold, R. Technical design and performance of the NEMO 3 detector / R. Arnold, C. Augier, A. M. Bakalyarov et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. – V. 536. – P. 79-122.

215. Argyriades, J. Spectral modeling of scintillator for the NEMO-3 and Super-NEMO detectors / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – V. 625. – P. 20-28.

216. Arnold, R. Study of $2\text{-}\beta$ decay of ^{100}Mo and ^{82}Se using the NEMO3 detector / R. Arnold, C. Augier, J. Baker и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 80. – № 6. – С. 429-433.

217. Arnold, R. First Results of the search for neutrinoless double-beta decay with NEMO 3 detector / R. Arnold, C. Augier, J. Baker et al. // Physical Review Letters. – 2005. – V. 95. – P. 182302-1-182302-4.

218. Arnold, R. Limits on different majoron decay modes of ^{100}Mo and ^{82}Se for neutrinoless double beta decays in the NEMO-3 experiment / R. Arnold, C. Augier, J. Baker et al. // Nuclear Physics A. – 2006. – V. 765. – No 3-4. – P. 483-494.

219. Arnold, R. Measurement of double beta decay of ^{100}Mo to excited states in the the NEMO 3 experiment // R. Arnold, C. Augier, J. Baker et al. // Nuclear Physics A. – 2007. – V. 781. – No 1-2. – P. 209-226.

220. Argyriades, J. Measurement of the double- β decay half-life of ^{150}Nd and search for neutrinoless decay modes with the NEMO-3 detector / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al. // Physical Review C. – 2009. – V. 80. – P. 032501-1-032501-5.

221. Argyriades, J. Measurement of the two neutrino double beta decay half-life of Zr-96 with the NEMO-3 detector / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al. // Nuclear Physics A. – 2010. – V. 847. – No. 3-4. – P. 168-179.

222. Arnold, R. Measurement of the $\beta\beta$ decay half-life of ^{130}Te with the NEMO-3 detector / R. Arnold, C. Augier, J. Baker et al. // Physical Review Letters. – 2011. – V. 107. – P. 062504-1-062504-4.

223. Arnold, R. Search for neutrinoless double-beta decay of ^{100}Mo with the NEMO-3 detector / R. Arnold, C. Augier, J. Baker et al. // Physical Review D. – 2014. – V. 89. – P. 111101-1-111101-6.

224. Arnold, R. Investigation of double beta decay of ^{100}Mo to excited states of Ru / R. Arnold, C. Augier, A.S. Barabash et al. // Nuclear Physics A. – 2014. – V. 925. – No.

3-4. – P. 25-36.

225. Arnold, R. Results of the search for neutrinoless double- β decay in ^{100}Mo with the NEMO-3 experiment / R. Arnold, C. Augier, J.D. Baker et al. // *Physical Review D*. – 2015. – V. 92. – P. 072011-1-072011-23.

226. Arnold, R. Measurements of the double-beta decay half-life and search for the neutrinoless double-beta decay of ^{48}Ca with the NEMO-3 detector / R. Arnold, C. Augier, A.M. Bakalyarov et al. // *Physical Review D*. – 2016. – V. 93. – P. 112008-1-112008-9.

227. Arnold, R. Measurement of the $2\nu\beta\beta$ decay half-life of ^{150}Nd and a search for $0\nu\beta\beta$ decay processes with the full exposure from the NEMO-3 detector / R. Arnold, C. Augier, J.D. Baker et al. // *Physical Review D*. – 2016. – V. 94. – P. 072003-1-072003-19.

228. Arnold, R. Measurement of the $2\nu\beta\beta$ decay half-life and search for the $0\nu\beta\beta$ decay of ^{116}Cd with the NEMO-3 detector / R. Arnold, C. Augier, J.D. Baker et al. // *Physical Review D*. – 2017. – V. 95. – P. 012007-1-012007-12.

229. Argyriades, J. Results of the BiPo-1 prototype for radiopurity measurements for the SuperNEMO double beta decay source foils / J. Argyriades, R. Arnold, C. Augier et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2010. – V. 622. – P. – 120-128.

230. Barabash, A.S. The BiPo-3 detector for the measurement of ultra low natural radioactivities of thin materials / A.S. Barabash, A. Basharina-Freshville, E. Birdsall al. // *Journal of Instrumentation* – 2017. – V. 12. – No. 6. P. P06002.

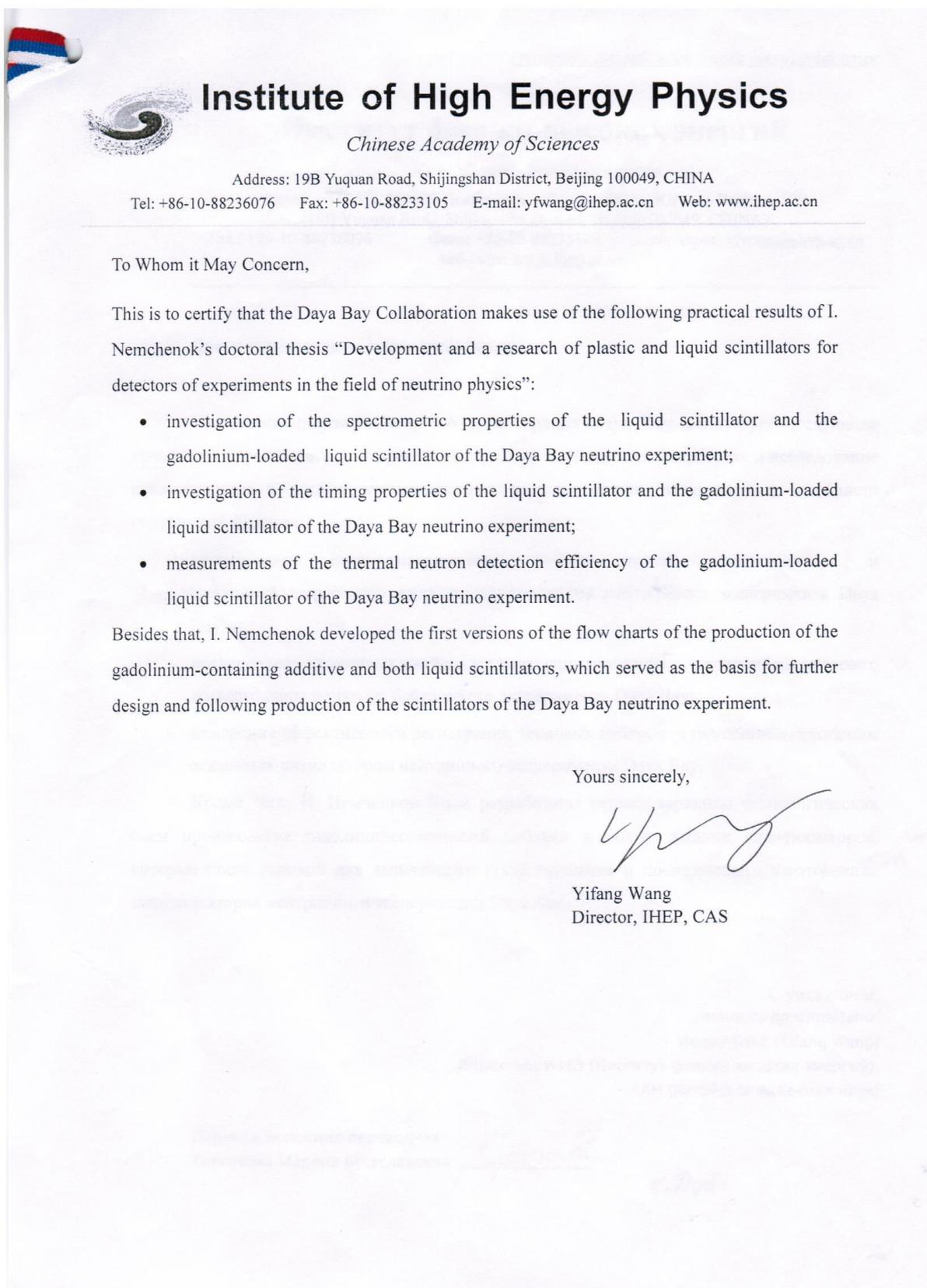
231. Loaiza, P. The BiPo-3 detector. / P. Loaiza, A.S. Barabash, A. Basharina-Freshville et al. // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2017. – V. 123. – P. 54-59.

232. Barabash, A.S. Calorimeter development for the SuperNEMO double beta decay experiment / A.S. Barabash, A. Basharina-Freshville, S. Blot et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2017. – V. 868. – P. – 98-108.

233. Амельчаков, М. Б. Кластер сцинтилляционных счетчиков для ливневой установки НЕВОД-ШАЛ / М.Б. Амельчаков, В.Б. Бруданин, К.С. Ерин и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2007. – Т. 71. – №4. – С. 580-582.

234. Ампилогов, Н.В., Сцинтилляционный детектор с оптоволоконным съемом информации / М.Б. Амельчаков, Г.И. Бритвич, В.Б. Бруданин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 5. – С. 675-679.

235. How to determine free Gd and free ligand in solution of Gd chelates. A technical note. // Contrast media and molecular imaging. 2006.- №1.- P. 184–188.

Приложение А**Заключения о практической значимости диссертации****Institute of High Energy Physics***Chinese Academy of Sciences*

Address: 19B Yuquan Road, Shijingshan District, Beijing 100049, CHINA

Tel: +86-10-88236076 Fax: +86-10-88233105 E-mail: yfwang@ihep.ac.cn Web: www.ihep.ac.cn

To Whom it May Concern,

This is to certify that the Daya Bay Collaboration makes use of the following practical results of I. Nemchenok's doctoral thesis "Development and a research of plastic and liquid scintillators for detectors of experiments in the field of neutrino physics":

- investigation of the spectrometric properties of the liquid scintillator and the gadolinium-loaded liquid scintillator of the Daya Bay neutrino experiment;
- investigation of the timing properties of the liquid scintillator and the gadolinium-loaded liquid scintillator of the Daya Bay neutrino experiment;
- measurements of the thermal neutron detection efficiency of the gadolinium-loaded liquid scintillator of the Daya Bay neutrino experiment.

Besides that, I. Nemchenok developed the first versions of the flow charts of the production of the gadolinium-containing additive and both liquid scintillators, which served as the basis for further design and following production of the scintillators of the Daya Bay neutrino experiment.

Yours sincerely,

Yifang Wang
Director, IHEP, CAS

Перевод с английского языка на русский язык

Институт физики высоких энергий

Китайская Академия наук

Адрес: КИТАЙ, 100049 Пекин, район Шицзиншань, Югуань Роуд, д. 19Б
 (19B Yuguan Road, Shijingshan District, Beijing 100049, CHINA)
 Тел.: +86-10-88236076 Факс: +86-10-88233105 эл.адрес: yfwang@ihep.ac.cn
 веб-сайт: www.ihep.ac.cn

Для предъявления по месту требования,

Настоящим подтверждаем, что коллаборация Daya Bay использует следующие практические результаты докторской диссертации И. Немченка «Разработка и исследование пластмассовых и жидких сцинтилляторов для детекторов экспериментов в области нейтринной физики»:

- исследование спектрометрических свойств жидкого сцинтиллятора и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора нейтринного эксперимента Daya Bay;
- исследование временных свойств жидкого сцинтиллятора и гадолинийсодержащего жидкого сцинтиллятора нейтринного эксперимента Daya Bay;
- измерение эффективности регистрации тепловых нейтронов гадолинийсодержащим жидким сцинтиллятором нейтринного эксперимента Daya Bay.

Кроме того, И. Немченком были разработаны первые варианты технологических схем производства гадолинийсодержащей добавки и обоих жидких сцинтилляторов, которые стали основой для дальнейшего проектирования и последующего изготовления сцинтилляторов нейтринного эксперимента Daya Bay.

С уважением,
/подпись проставлена/

Ифанг Ванг (Yifang Wang)

Директор, ИФВЭ (Институт физики высоких энергий),
 КАН (Китайская Академия наук)

Перевод выполнил переводчик
 Короткова Марина Вячеславовна



г. Дуб-

Прошнуровано, пронумеровано
и скреплено печатью нотариуса
Дубненского нотариального округа
Московской области
Демитровой Елены Николаевны
На 2 (двух) листах.

Нотариус:



-на

Российская Федерация

Город Дубна, Московская область

Семнадцатого ноября две тысячи восемнадцатого года

Я, Демитрова Елена Николаевна, нотариус Дубненского нотариального округа Московской области, свидетельствую подлинность подписи переводчика Коротковой Марины Вячеславовны.

Подпись сделана в моем присутствии.

Личность подписавшего документ установлена.

Зарегистрировано в реестре: № **45/50-н/50-2018-6-** 1726.

Взыскано государственной пошлины (по тарифу): 100 руб. 00 коп.

Уплачено за оказание услуг правового и технического характера: 400 руб. 00 коп.



Е.Н. Демитрова



LABORATOIRE SOUTERRAIN DE MODANE

<http://www.lsm.fr>Carré Sciences
1125 route de Bardonnèche
73500 MODANETel. +33 4 79 05 22 57
Fax. +33 4 79 05 24 74

Modane, 2017/20/10

To Whom may be Concerned

This is to confirm that practical results of the doctoral thesis of I. Nemchenok “Development and a research of plastic and liquid scintillators for detectors of experiments in the field of neutrino physics” are widely used by collaboration of NEMO/SUPERNEMO.

In 1995-1997 under the leadership of I. Nemchenok has been carried out in Laboratory of nuclear problems of the Joint Institute for Nuclear Research a radical modernization of the equipment of the site on production of plastic scintillators. The usage of the new equipment has provided a production about 6 tons of high quality plastic scintillators for an experiment on a research of double β -decay NEMO-3.

Besides, under the leadership of I. Nemchenok and with the usage of results of his research are made plastic scintillators, which are used for creation of several generations of the low-background detector BiPO, that is intended for measurement of ultralow levels of natural radioactivity of film materials and the veto system of the Demonstrator of SuperNEMO for searching neutrinoless double β -decay ^{82}Se .

In conclusion, the contributions of I. Nemchenok on the NEMO3 and SuperNEMO experiments have been crucial and the delivered plastic scintillators have permitted to reach the expected performances.

Fabrice Piquemal
Director of Modane Underground Laboratory

Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules (IN2P3) du CNRS
Université Grenoble Alpes

Перевод с английского и французского языков на русский язык

Логотип лаборатории

ПОДЗЕМНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ МОДАН

www://www.lsm.fr

Сквер Наук
1125 рут Бардонеш
73500 МОДАН

Тел.: +33 4 79 05 22 57
Факс: +33 4 79 05 24 74

Модан, 20.10.2017 г.

Для предъявления по месту требования,

Настоящим подтверждаем, что практические результаты диссертационной работы И. Немченка «Разработка и исследование пластмассовых и жидких сцинтилляторов для детекторов экспериментов в области нейтринной физики» широко используются коллаборацией NEMO/SUPERNEMO.

В 1995-1997 годах под руководством И. Немченка в Лаборатории ядерных проблем Объединенного института ядерных исследований была проведена коренная модернизация оборудования участка по производству пластмассовых сцинтилляторов. Использование нового оборудования обеспечило изготовление около 6 тонн пластмассовых сцинтилляторов высокого качества для эксперимента по исследованию двойного β -распада NEMO-3.

Кроме этого под руководством И. Немченка и с использованием результатов его исследования изготовлены пластмассовые сцинтилляторы, которые использованы для создания нескольких поколений низкофоновых детектора BiPO, предназначенного для измерения сверхнизких уровней естественной радиоактивности пленочных материалов и вето-системы Демонстратора SuperNEMO для поиска безнейтринного двойного β -распада ^{82}Se .

В заключение отметим, что вклад И. Немченка в эксперименты NEMO3 и SuperNEMO имеет решающее значение и что поставленные пластмассовые сцинтилляторы позволяют достичь ожидаемых результатов.

/подпись проставлена/

Фабрис Пикмаль (Fabrice Piquemal)

Директор Подземной лаборатории Модан

Национальный институт ядерной физики и физики элементарных частиц Национального центра научных исследований
Гренобльский Альпийский Университет

Перевод выполнил переводчик

Короткова Марина Вячеславовна



г. Дуб-

Прошнуровано, пронумеровано
и скреплено печатью нотариуса
Дубненского нотариального округа
Московской области
Демитровой Елены Николаевны
На 2 (двух) листах.

Нотариус:



-на

Российская Федерация

Город Дубна, Московская область

Семнадцатого ноября две тысячи восемнадцатого года

Я, Демитрова Елена Николаевна, нотариус Дубненского нотариального округа Московской области, свидетельствую подлинность подписи переводчика Коротковой Марины Вячеславовны.

Подпись сделана в моем присутствии.

Личность подписавшего документ установлена.

Зарегистрировано в реестре: № 45/50-н/50-2018-6- 1225.

Взыскано государственной пошлины (по тарифу): 100 руб. 00 коп.

Уплачено за оказание услуг правового и технического характера: 400 руб. 00 коп.



Е.Н. Демитрова

Благодарности

Автор благодарен своим коллегам, сотрудничество с которыми и привело к написанию настоящей диссертации.

В первую очередь хочется поблагодарить доктора физико-математических наук, профессора В.Б. Бруданина за многолетнюю поддержку (финансовую, организационную, моральную), без которой выполнение диссертационного исследования было бы невозможным.

Хочется отметить очень интересные и полезные дискуссии с кандидатом физико-математических наук А.А. Смольниковым, которые в значительной мере повлияли на выбор направления исследований, описанных в работе.

Автор глубоко признателен члену-корреспонденту РАН, профессору, доктору физико-математических наук В.Л. Аксёнову и профессору, доктору физико-математических наук А.Г. Ольшевскому, прочитавшим первый вариант автореферата диссертации и оказавшим неоценимую помощь с выбором научной специальности.

Я очень благодарен докторам физико-математических наук В.Г. Егорову, Ю.Б. Гурову и кандидату физико-математических наук О.И. Кочетову, прочитавшим первую версию текста диссертации и высказавшим ряд ценнейших замечаний по поводу корректности формулировок.

Неоценимую помощь в исследовании сцинтилляторов, описанных в работе, оказали коллеги по НЭОЯСиРХ ЛЯП ОИЯИ кандидат физико-математических наук О.И. Кочетов, В.В. Тимкин, кандидат физико-математических наук А.А. Смольников и сотрудник Отделения ядерной физики ЛНФ ОИЯИ кандидат физико-математических наук Н.А. Гундорин.

Я очень благодарен коллегам по коллаборации NEMO/SUPERNEMO, в первую очередь, профессорам С. Жулиану и Ф. Пикмалю за многолетнюю совместную творческую и интересную работу.

Не менее творческим оказалось и сотрудничество в коллаборации DAУА ВАУ, обогатившее меня новыми знаниями, возглавляемой профессорами И. Вангом и К.-Б. Люком. Я благодарен профессору, доктору физико-математических наук А.Г. Ольшевскому за привлечение меня в коллаборацию и за многолетнюю поддержку моего участия в ней.

Конечно же, я выражаю особую признательность сотрудникам группы органических сцинтилляционных детекторов НЭОЯСиРХ ЛЯП ОИЯИ и всем сотрудникам этого отдела за царящую в нем творческую обстановку.