

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕОДИМА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

^{1,2}Вересникова А.В., ²Исупова З.Ю., ²Калажоков З.Х.,
²Пшуков А.М.*, ²Хаширова С.Ю., ²Эльчепарова С.А.

¹Институт ядерных исследований РАН

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*pshukov1959@mail.ru

В работе приводятся результаты исследований по получению новых комплексных соединений неодима с полиэлектролитом – полиметакрилатом гуанидина, для создания жидких органических сцинтилляторов. Анализ состава и структуры синтезированных комплексных соединений подтверждены с использованием современных физико-химических методов исследования. Установлено, что образование комплекса происходит за счет взаимодействия ионов неодима с атомом кислорода карбоксилат-иона и атомом азота аминной группы в водорастворимом полиэлектролите.

Ключевые слова: безнейтринный двойной бета-распад, жидкий сцинтиллятор, синтин, оптические свойства, полиэлектролит, полиметакрилат гуанидина, редкоземельные элементы, ионы неодима.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF METAL COMPLEX COMPOUNDS BASED ON NEODYMIUM AND POLYELECTROLYTES FOR THE CREATION OF LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS

^{1,2}Veresnikova A.V., ²Isupova Z.Yu., ²Kalazhokov Z.Kh., ²Pshukov A.M.,
²Khashirova S.Yu., ²Elcheparova S.A.

¹Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences

²Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of research on the production of new complex compounds of neodymium with polyelectrolyte-guanidine polymethacrylate, for the creation of liquid organic scintillators. The analysis of the composition and structure of synthesized complex compounds has been confirmed using modern physico-chemical methods. It is established that the formation of the complex occurs due to the interaction of neodymium ions with the oxygen atom of the carboxylate ion and the nitrogen atom of the amine group in a water-soluble polyelectrolyte.

Keywords: neutrinoless double beta decay, liquid scintillator, synthin, optical properties, polyelectrolyte, polymethacrylate guanidine, rare earth elements, neodymium ions.

В настоящее время жидкие органические сцинтилляторы, нагруженные изотопами редкоземельных элементов, широко используются для решения фундаментальных и прикладных задач нейтринной физики [1–3]. Детектирование антинейтрино, основанное на обратном бета-распаде, стало возможным благодаря развитию и применению высокочувствительных Gd-содержащих жидких органических сцинтилляторов [4–6]. Гадолиний и неодим принадлежат к одному и тому же семейству элементов *f*-оболочки, что в значительной степени определяет свойства соединений Gd/Nd, используемых для создания жидких органических сцинтилляторов, и способы получения этих соединений.

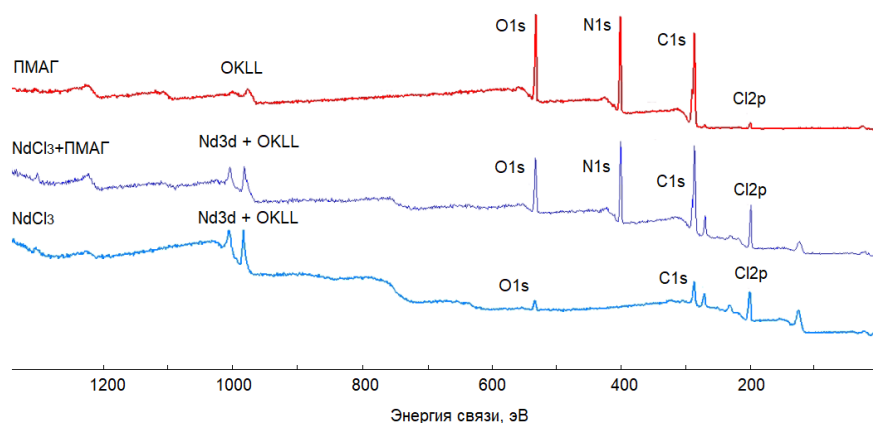


Рис. 1. Обзорные спектры образцов NdCl_3 и NdCl_3 +ПМАГ и ПМАГ

Для установления химических соединений, образуемых элементами на поверхности исследуемых образцов, был проведен анализ спектров высокого разрешения фотоэлектронных линий и их химических сдвигов. При этом, для образцов NdCl_3 корректировка зарядового смещения пиков осуществлялась по положению линии $\text{C}1\text{s}$ углерода, представляющего собой органические загрязнения из атмосферы и приравненного к значению 284,8 эВ. При анализе же пиков образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ, положение пика $\text{C}1\text{s}$ принималось равным 284,58 эВ, соответствующее линии C-C/C-H углерода, входящего в состав полимера [23].

Влияние добавки NdCl_3 на содержание тех или иных групп, входящих в цепочки полимера было проанализировано методом наложения спектров линии $\text{C}1\text{s}$ снятого для образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ (рис. 2). Из сравнения спектров видно, что линия $\text{C}1\text{s}$ углерода, входящего в состав этих образцов претерпевает наиболее значительные трансформации в диапазоне энергий связи 286 ÷ 288,2 эВ.

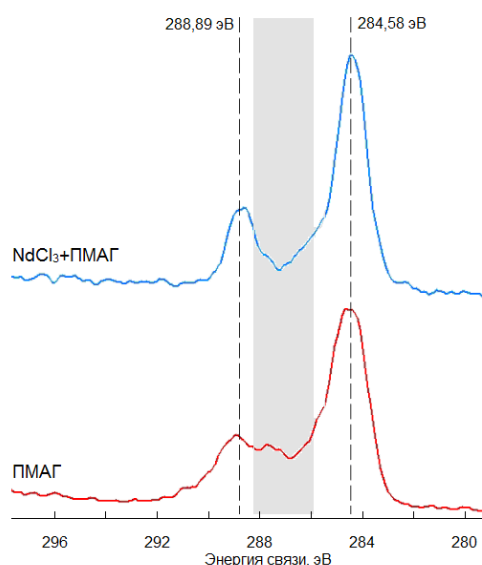


Рис. 2. Сравнительный анализ спектров образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ

Для выяснения природы происходящих трансформаций при добавлении NdCl_3 , был проведен анализ спектров линий $\text{C}1\text{s}$ углерода в образцах ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ. На рис. 3 (а, б) приведены разложения линий $\text{C}1\text{s}$ полимера в образцах ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ, где аналогично результатам работы [23] использованы компоненты: C-C/C-H (284,58 эВ), C-C=O (285,19 эВ), C-N (285,82 эВ), C-O (286,57 эВ), C=O (287,8 эВ, [24]), и O-C=O компонента, с энергией связи 288,82 эВ. Для полного описания спектра был добавлен дополнительный пик с 289,46 в высокоэнергичной части спектра, который вероятнее всего может быть отнесен к группам $\text{N-C}^*=\text{O}$, $\text{HO-C}^*=\text{O}$ [25].

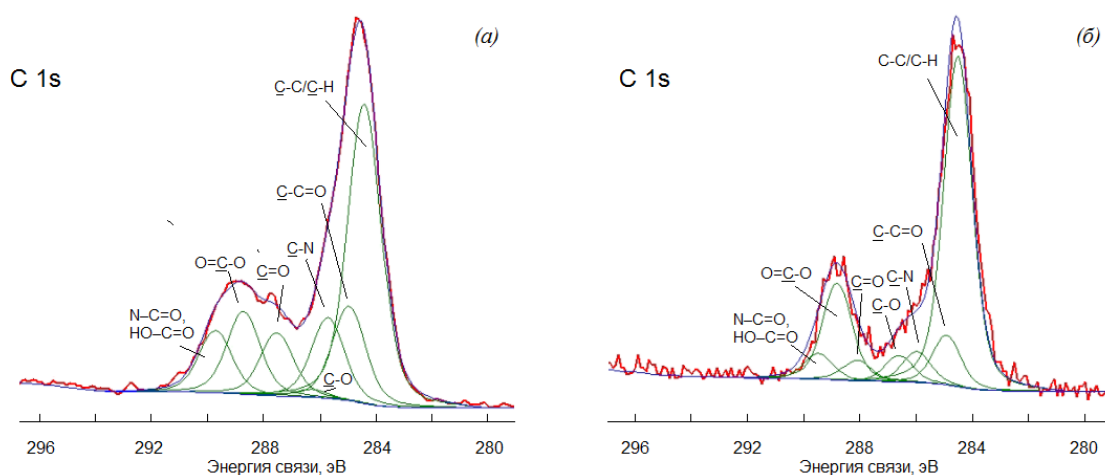


Рис. 3. Разложения спектров C 1s для углерода в ПМАГ и ПМАГ+ NdCl₃

Из результатов анализа химических состояний видно, что в ПМАГ+NdCl₃ произошло уменьшение количества связей C-O, C=O и C-N (табл. 1).

Таблица 1

Значение энергии связи в структурах ПМАГ и ПМАГ+NdCl₃

Энергия связи, эВ	Хим. связь	ПМАГ	ПМАГ+NdCl ₃
		концентрация, ат.	
284,58	C-C/C-H	43,33	56,94
285,19	C-C=O	13,56	8,53
285,82	C-N	11,66	5,33
286,57	C-O	1,14	4,55
287,80	C=O	9,13	3,57
288,82	O=C-O	12,02	16,69
289,46	N-C*=O, HO-C*=O	9,06	4,4

Также, для выяснения возможных изменений в электронной структуре добавляемого компонента при образовании комплекса, было проанализировано химическое состояние атомов неодима для образцов NdCl₃ и ПМАГ+NdCl₃, и произведено сравнение спектров дублета неодима Nd 3d методом наложения линий (рис. 4).

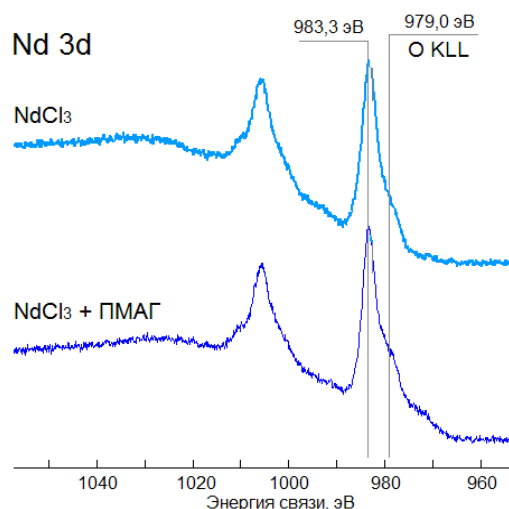


Рис. 4. Наложение линий дублета Nd3d неодима, входящего в состав образцов: NdCl₃ и NdCl₃+ПМАГ

Здесь видно, что в образцах NdCl_3 и $\text{ПМАГ}+\text{NdCl}_3$ линии $\text{Nd } 3d$ имеют практически идентичную структуру, за исключением небольшого увеличения интенсивности фотоэлектронов на энергии связи 979,0 эВ. Это, как правило, связано с перекрытием спектра дублета $\text{Nd } 3d$ с линией оже-перехода кислорода, максимум которой приходится на энергию связи 976–980 эВ [25] и которого в $\text{ПМАГ}+\text{NdCl}_3$ содержится гораздо больше, судя по обзорным спектрам.

При анализе колебательных спектров комплексов чаще всего используют приближенный подход. Рассматривается фрагмент, включающий одну молекулу или лиганд.

Масса центрального атома велика, силовая постоянная металл-лиганд относительно мала, а значит колебательное взаимодействие лигандов между собой минимально.

ИК-спектральное исследование синтезированных мономеров и полимеров осуществили на спектрофотометре «PerkinElmer FT-IR» с использованием порошкообразных образцов при частоте от 4000 до 450 см^{-1} .

Сравнение ИК-спектров [26] ПМАГ и его комплекса $\text{NdCl}_3+\text{ПМАГ}$ показало, что данные соединения достаточно активно реагируют друг с другом, о чем можно судить по значительным изменениям в спектре полиэлектролита (рис. 5).

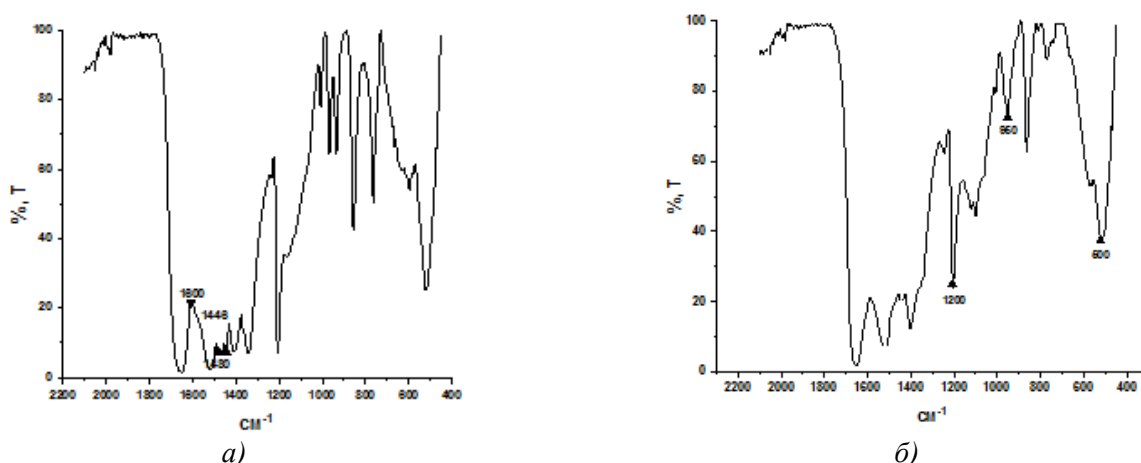


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров а) ПМАГ и б) $\text{NdCl}_3 + \text{ПМАГ}$

В ИК-спектрах комплексных соединений ПМАГ с неодимом (III) интенсивные полосы поглощения при 1446 см^{-1} , 1465 см^{-1} и 1480 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ ПМАГ (рис. 5б) исчезают, что позволяет сделать вывод о присутствии координации по атому азота полиэлектролита.

На рис. 5а, б видно, что полосы поглощения валентных колебаний карбоксильной группы в области 1600 см^{-1} полностью сохраняются. Это указывает на то, что в образовании координационного звена карбоксильные группы не участвуют. Они лишь притягиваются к иону металла посредством электростатического притяжения.

Образование комплексного соединения доказывается также смещением и перераспределением полос поглощения в области 1200 см^{-1} –500 см^{-1} . Так, образование интенсивного пика при 950 см^{-1} свидетельствует о взаимодействии ионов неодима с атомами азота, находящимися на поверхности полимера.

С помощью рентгенофлуоресцентного элементного анализатора Спектроскан МАКС-GV, предназначенного для определения содержания химических элементов в различных веществах, был проанализирован полученный комплекс. Собственная аппаратная погрешность составила 0,5 % (рис. 6).

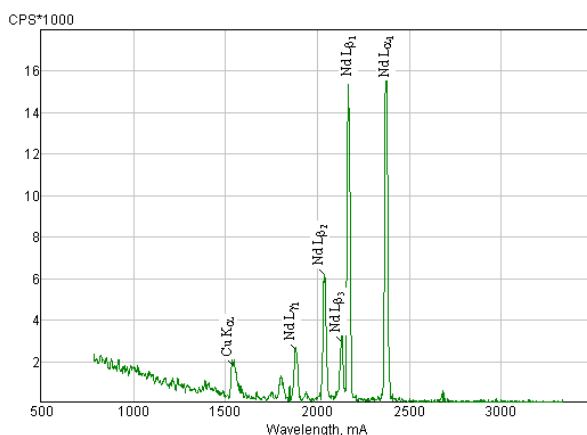


Рис. 6. Рентгенофлуоресцентный анализ комплексного соединения $\text{NdCl}_3+\text{ПМАГ}$

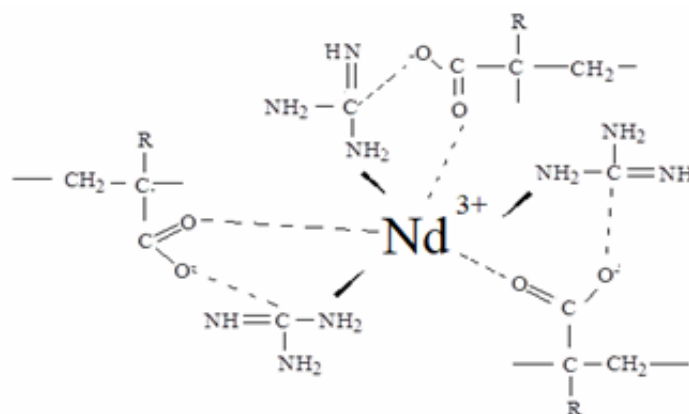
Как видно из рис. 6, в спектре отсутствуют пики $\text{NdL}\alpha_1$ и $\text{NdL}\beta_1$, интенсивность линий которых свидетельствуют о высоком содержании неодима в образце. Найденные количественные содержания элементов (в %) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты элементного анализа комплексного соединения $\text{NdCl}_3 + \text{ПМАГ}$

Найдено, %	C – 21.62	H – 40.54	N – 5.41	Nd – 2.70	O – 29.73
Рассчитано, %	C – 17.5	H – 30.0	N – 5.0	Nd – 5.0	O – 42.5

Металлокомплексные полимерные соединения на основе ПМАГ и ионов неодима (III), полученные в данной работе являются внутримолекулярными комплексами, что подтверждается их хорошей растворимостью в воде (рис. 7).

Рис. 7. Структура комплексного соединения $\text{NdCl}_3 + \text{ПМАГ}$

Увеличение содержания в водном растворе полимера ионов металла приводит сначала к частичной, а затем и полной потере растворимости полимерного металлокомплекса. Это обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие сшивки макромолекул ионами металлов.

Заключение

Добавление компонента NdCl_3 возможно приводит к захвату атомами неодима кислорода, задействованного в группах C–O, C=O, а также к незначительному разрушению связей C–N на поверхности полимера. На спектрах дублета линии Nd 3d для образцов NdCl_3 и ПМАГ + NdCl_3 нет существенных трансформаций ни по энергии связи пика, ни по форме распределения фотоэлектронов. Это можно объяснить тем фактором, что при образовании связей Nd–Cl и Nd–O нет значительных отличий в энергии связи пика Nd 3d5/2. Образование комплекса подтверждены с помощью ИК-спектроскопии, где присутствуют характерные полосы взаимодействия ионов неодима с атомами азота.

Полученные данные по составу комплекса позволяют предположить возможность использования данного комплекса в качестве материала при создании жидкого сцинтиллятора. В то же время для олучения полной картины введения полимерного материала в жидкий органический сцинтиллятор, необходимо продолжить исследования в лабораторных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, мемокод FZZR-2022-0004.

Благодарность

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность канд. физ.-мат. наук, старшему научному сотруднику ИЯИ РАН ОЛВЭНА Игорю Романовичу Барабанову и канд. хим. наук, старшему научному сотруднику УНИИД КБГУ Анете Ахмедовне Кокоевой за советы, ценные замечания при работе и помощь в оформлении данной статьи.

Библиография

1. Ko Y.J., Kim B.R., Kim J.Y., Han B.Y., Jang C.H., Jeon E.J., Joo K.K., Kim H.J., Kim H.S., Kim Y.D., Lee J., Lee J.Y., Lee M.H., Oh Y.M., Park H.K., Park H.S., K.S. Sterile Neutrino Search at the NEOS Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118, N 12. P. 6.
2. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C., Danilov N.A., Vacri A.D., Ianni A., Nisi S., Novikova G.Ya., Ortica F., Romani A., Salvo C., Smirnov O.Yu. and Yanovich E.A. Nd-loaded Liquid Organic Scintillator for the Experiment Aimed at Measuring Double β Decay // *Instruments and Experimental Techniques*. 2012. V. 55, N 5. P. 545–550.
3. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics. // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685–697.
4. Abe Y., Kohri H., Tokiyasu A., Minami T., Iwasaki K. Background-independent measurement of θ_{13} in Double CHOOZ collaboration // *Phys. Lett.* 2014. V. 735. P. 44.
5. Hayes A.C., Friar J.L., Garvey G.T., Jungman G., Jonkmans G. Systematic uncertainties in the analysis of the reactor neutrino anomaly // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 579.
6. Aberle C., Buck C., Hartmann F.X., Schonert S. Light yield and energy transfer in a new Gd-loaded liquid scintillator // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 516. P. 257.
7. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.В., Гаврилюк Ю.В., Гуренцов В.И., Казалов В.В., Кузьминов В.В., Новикова Г.Я., Семенов С.В., Синев В.В., Цветков Г.О., Янович Е.А. Прототип большого сцинтилляционного детектора геонейтрино на БНО. Препринт ИЯИ РАН. М., 2016. 27 с.
8. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685–697.
9. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина. Препринт ИЯИ РАН. М., 2019. 18 с.
10. Громов М.Б., Лукьянченко Г.А., Новикова Г.Я., Обиняков Б.А., Оралбаев А.Ю., Скорохватов М.Д., Сухотин С.В., Чепурнов А.С., Этенко А.В. Промышленный детектор i-DREAM для мониторинга режимов работы атомных реакторов нейтринным методом // *Вестник Московского университета. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2015. № 3. С. 26.
11. Alimonti G., Angloher G., Arpesella C. Measurement of ^{14}C abundance in low-background liquid scintillator // *Phys. Lett.* 1998. V. 422. P. 349–358.
12. Apollonio M., Baldini A., Bemporad C., Caffau E., Cei F., Etenko A., Search for neutrino oscillations on a long base-line at the CHOOZ nuclear power station // *The European Physical Journal C. Particles and Fields*. 2003. V. 27. P. 331–374.
13. Fallot M. New antineutrino energy spectra predictions from the summation of beta decay branches of the fission products // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 1, N 2. P. 109.
14. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Тензометрическое изучение летучих β -дикетонатов металлов. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 120 с.
15. Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Костинова Г.В., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Новикова Г.Я., Янович Е.А., Нестерова Н.П., Каттадори К., ДиВакри А., Якшин В.В. Исследование экстракции индия карбоновыми кислотами с целью создания сцинтилляторов для детектирования солнечного нейтрино (для эксперимента по lens-спектроскопии низкоэнергетических нейтрино) // *Радио-химия*. 2005. Т. 47, № 5. С. 445–451.
16. Ardellier F., Barabanov I., Barriere J., Beißel F., Berridge S., Bezrukov L., Bernstein A., Bolton T., Bowden N., Buck Ch., Bugg B., Busenitz J., Cabrera A., Caden E.A. Search for the Neutrino Mixing Angle θ_{13} // *Double Chooz*. 2006. V. 14, N 3. P. 149.

17. Danilov N.A., Tsivadze A.Yu., Krylov Yu.S. Extraction method for preparing indium-containing liquid organic scintillators for solar neutrino detection for LENS experiment, low-energy neutrino spectroscopy // Radiokhim. 2008. V. 49, N 8. P. 248.
18. Yeh M., Garnov A., Hahn R.L. Gadolinium-loaded liquid scintillator for high-precision measurements of antineutrino oscillations and the mixing angle, θ_{13} // Nucl. Instr. Meth. A. 2007. V. 578, N 4. P. 329.
19. Ding Y., Zhang Z., Liu J., Wang Z., Zhou P., Zhao Yu. A new gadolinium-loaded liquid scintillator for reactor neutrino detection // Nucl. Instr. Meth. A. 2008. V. 584. P. 238–243.
20. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.
21. Хаширова С.Ю. Гуанидинсодержащие полимеры и наноккомпозиты на их основе: автореф. дисс... д-ра хим. наук. Нальчик, 2009. 43 с.
22. Shi H., Zhuang Q., Zheng A., Zhan P., Wei D., Xu X., Wu T. Permanent anti-microbial polymethylmethacrylate prepared by chemical bonding with poly (hex methylene guanidine hydrochloride) // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 32. P. 4678–4689.
23. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers // The Scienta ESCA300 Database. Wiley Interscience. 1992. P. 725.
24. Kurylo I., Dupré M., Cantel S., Drobecq H., Szunerits S., Melnyk O., Boukherroub R., Coffinier Y. Characterization of peptide attachment on silicon nanowires by X-Ray photoelectron spectroscopy and mass spectrometry // The Analyst. 2017. V. 6, N 3. P. 142.
25. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr., NIST // Standard Reference Database 20. Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М., 2012. 592 с.