修士論文

素粒子実験のための
水シンチレータの開発研究

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

木下英展

平成１３年

目 次

第 1 章　序章 **15**

第 2 章　液体シンチレータ **17**
2.1　液体シンチレータの利用 17
2.2　液体シンチレータの構成 18
2.2.1　溶媒 18
2.2.2　溶質 18
2.2.3　溶媒への溶質の混合 21
2.3　発光の原理 21
2.3.1　溶媒の励起 21
2.3.2　溶媒から溶媒へとエネルギー移行 22
2.3.3　溶媒から溶質へとエネルギー移行 23
2.3.4　溶質から溶質へのエネルギー移行 24
2.3.5　溶質からの発光 24
2.4　クエンチング 26
2.4.1　化学クエンチング 27
2.4.2　色クエンチング 27
2.4.3　酸素クエンチング 27
2.4.4　濃度クエンチング 27
2.4.5　電離クエンチング 28

第 3 章　KamLAND 実験と液体シンチレータ **29**
3.1　物理学的背景 29
3.1.1　KamLAND 実験 29
3.1.2　原子炉反ニュートリノ 29
3.1.3　地球反ニュートリノ 30
3.1.4　その他のニュートリノ 31
3.1.5　ニュートリノ振動 32
3.1.6　探査領域 33
3.2　検出器 35
3.2.1　検出器の構成 35

3.2.2 検出の原理 . . . 37
3.3 液体シンチレータへの要請 . . . 38

第 4 章 水ベース液体シンチレータの調合 41
4.1 溶解現象 . . . 41
4.1.1 溶解の仕方 . . . 42
4.1.2 溶解を支配する因子 . . . 42
4.1.3 会合の影響 . . . 44
4.1.4 水の構造 . . . 44
4.1.5 炭化水素の疎水性 . . . 44
4.1.6 アルコールの混入と水の構造性 . . . 46
4.2 水ベースの液体シンチレータの調合 . . . 46
4.2.1 目標とする水含有量 . . . 46
4.2.2 発光量と透過率 . . . 47
4.2.3 溶媒と溶質 . . . 47
4.2.4 第一溶媒の選択 . . . 47
4.2.5 調合の目安 . . . 48
4.3 2 溶媒系 . . . 48
4.3.1 水とベンジルアルコール . . . 49
4.3.2 水とシクロヘキサノール . . . 49
4.3.3 水とジオキサン . . . 50
4.3.4 まとめ . . . 50
4.4 3 溶媒系 . . . 50
4.4.1 第二溶媒の種類 . . . 50
4.4.2 分離と白濁 . . . 52
4.4.3 第一溶媒と第二溶媒の組合せ . . . 52
4.4.4 PPO の溶解 . . . 55
4.4.5 まとめ . . . 55
4.5 界面活性剤 . . . 56
4.5.1 シンチレータカクテル . . . 56
4.5.2 Scintisol EX-H . . . 56
4.5.3 Scintisol 500 . . . 56
4.5.4 まとめ . . . 57
4.6 まとめ . . . 57

第 5 章 発光量の測定 61
5.1 測定方法 . . . 61
5.1.1 測定装置 . . . 62
5.1.2 光量の較正 . . . 62

5.2 シンチレーション光の発光量測定 67
5.2.1 水とベンジルアルコール 67
5.2.2 第一溶媒としてシクロヘキサノールとジオキサンとベンジルアルコールを使用した時の比較 70
5.2.3 ベンジルアルコールと PPO 73
5.2.4 ベンジルアルコールとエタノールと PPO 77
5.2.5 第二溶媒としてのエタノールとジオキサンと 2-プロパノールを使用した時の比較 84
5.2.6 水とベンジルアルコールとエタノールと PPO 86
5.2.7 考察 91
5.3 まとめ 91

第 6 章 透過率の測定 **93**
6.1 測定方法 93
6.2 測定結果 94
6.3 考察 95

第 7 章 χ^2 シミュレーション **97**
7.1 一万トンクラスの Kam-LAND 実験 97
7.1.1 周囲の原子炉 97
7.1.2 事象数の見積り 99
7.1.3 一年に観測されるニュートリノ 100
7.2 シミュレーションの方法 101
7.3 結果 102
7.4 まとめ 105

第 8 章 引火点と燃焼と安全性 **107**
8.1 引火点 107
8.2 燃焼 108
8.2.1 燃焼方法 108
8.2.2 結果 109

第 9 章 結論 **111**
9.1 調合 111
9.2 発光量と減衰長 111
9.3 問題点 111

第 10 章 今後の課題 **113**
10.1 各種のクエンチング 113
10.2 発光量 113

10.3 透過率 113

付 録 A ニュートリノ振動 **117**
A.1 ニュートリノ振動 117
A.1.1 真空中でのニュートリノ振動 117

付 録 B 水と他の物質が形成するクラスター **119**

表 目 次

2.1 主なシンチレータの性質。表中の＊印のついているものはアントラセンを 100 %としたときの値である. [1]p984 17
2.2 液体シンチレータに使われる有機溶媒の性質 .. [2],[13] 19
2.3 有機液体シンチレータに使われる第一溶質 . [2],[13] 20
2.4 有機液体シンチレータに使われる第二溶質 . [13] 21

3.1 いくつかの原子炉ニュートリノ実験の Δm^2 の探査領域 33

4.1 第一溶媒の候補 48
4.2 第二溶媒の候補 51
4.3 水 50%でかつ第一溶媒が 15%以上溶けた組合せ 52
4.4 図 4.3 に PPO をまぜた際の結果，溶けた場合は数字のまま 55
4.5 水，ベンジルアルコール，アルコール 3 溶媒系での各アルコールの親水性の度合い 58

5.1 バイクロン社製の液体シンチレータのカタログ値 63
5.2 バイクロン社液体シンチレータでのコンプトンエッジの読みとり結果 66
5.3 測定した PPO 濃度 73
5.4 各 PPO 濃度でのコンプトンエッジの ADC チャンネル 77
5.5 各 PPO 濃度でのコンプトンエッジの ADC チャンネル 83
5.6 第一溶媒にベンジルアルコール，第二溶媒にそれぞれエタノール，ジオキサン，2-プロパノールを使った液体の発光量 86
5.7 水 ベンジルアルコール エタノールの 3 溶媒系でのコンプトンエッジ 89

6.1 減衰長の一覧 95

7.1 日本の原子炉と距離，熱出力，ニュートリノのフラックス 98
7.2 WLS 諸表 100

8.1 引火点の測定結果 108
8.2 それぞれの引火点 108

図 目 次

2.1 各溶媒の分子構造．[2] 19
2.2 第一溶質の分子構造．[2] 20
2.3 分子のエネルギー準位と電子遷移 [2] 25
2.4 エネルギー移行過程におけるクエンチングの説明 26

3.1 地球反ニュートリノのエネルギースペクトル 30
3.2 標準太陽模型による太陽起源ニュートリノのエネルギースペクトル [9] 32
3.3 ニュートリノ振動の実験結果と今後の実験の予想感度 34
3.4 KamLAND 実験の検出器本体 36
3.5 遅 37

4.1 極性分子の溶媒和の模式図 43
4.2 水の構造とクラスター，右下は氷の構造正四面体の水素結合構造をとっている． . 45
4.3 疎水性結合, ○ は水分子，A,B はともに炭化水素 45
4.4 49
4.5 図の見方 53
4.6 均一な組合せと分離する組合せ 53
4.7 水，エタノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度 53
4.8 水，メタノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度 54
4.9 水，ジオキサン，ベンジルアルコール系での相互溶解度 54
4.10 水，2-プロパノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度 54

5.1 ^{60}Co の崩壊図 62
5.2 γ 線と炭素の反応断面積． 63
5.3 コンプトン効果． 63
5.4 コンプトンエッジの良み方 64
5.5 測定装置 64
5.6 $BC519$ 65
5.7 $BC517$ 65
5.8 バイクロン社の液体シンチレータの光量と ADC チャンネルの関係 66
5.9 測定装置 (プリアンプを使用) 67

5.10 環境放射線のみによる発光の測定．実線は PPO があるとき，点線は PPO がないとき 69
5.11 ^{60}Co をソースとしたときの発光の測定．実線は PPO があるとき，点線は PPO がないとき 69
5.12 プリアンプを使用したセットアップでの $0.5g/\ell$PPO,100%ベンジルアルコールの発光量．線源 ^{60}Co.cf 表 5.4 70
5.13 第一溶媒としてベンジルアルコール，シクロヘキサンまたはジオキサンを使用したときの発光量 72
5.14 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数 74
5.15 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数 75
5.16 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数 76
5.17 100% ベンジルアルコールでの PPO 濃度に対する発光量の変化． 78
5.18 エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量． 79
5.19 エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量． 80
5.20 エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量． 81
5.21 エタノール溶液のベンジルアルコール濃度に対する発光量 83
5.22 エタノール，ジオキサン，2-プロパノールによる液体シンチレータの発光量の比較 85
5.23 水とベンジルアルコールとエタノールの 3 溶媒系での発光量 87
5.24 水とベンジルアルコールとエタノールの組合せと，ベンジルアルコールとエタノールのみの組合せの発光量の比較 89
5.25 水とベンジルアルコールとエタノールの組合せと，ベンジルアルコールとエタノールのみの組合せの発光量の比較 90

6.1 • は 420nm に対する透過率の結果 96

7.1 神岡を囲む原子炉群から神岡に到達すると考えられるニュートリノのフラックス . 99
7.2 仮想検出器で一年間に観測されるニュートリノイベント数のエネルギー分布．実線は振動がない場合，点線は振動がある場合，その条件は $sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-5}$ とした．また破線では，$sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 7 \times 10^{-5}$，一点鎖線では，$sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-4}$ とした． 101
7.3 シミュレーションを行なった領域 103
7.4 仮想検出器で三年間に観測されるニュートリノイベントによって絞られうる振動解の領域 104
7.5 KamLAND で三年間に観測されるニュートリノイベントによって絞られうる振動解の領域 105

8.1 WLS とプソイドクメンの燃焼 109

B.1 水− メタノール，水− エタノール，水− 1-プロパノール各混合溶液中のクラスター構造の領域図。横軸は溶液中の全分子数に占めるアルコール分子数の割合（アルコールのモル分率）。 120

12

素粒子実験のための水シンチレータの開発研究

木下英展

概要

荷電粒子やγ 線などの放射線が入射した時に蛍光を発する物質をシンチレータと呼ぶ．シンチレータには様々な種類があり，その性質によっていろいろな分野に利用されている．そのシンチレータの一種として有機液体シンチレータがある．有機液体シンチレータは応答が速いために同時計数法など速い測定に使用することができる．また液体ゆえに容易な大型化が可能であり，その際の容器の形を問わないという利点がある．そのため同時計数法を使用して原子炉より飛来する反ニュートリノを検出する大型素粒子実験，KamLAND 実験に使用されている．KamLAND 実験では直径 13m の大型バルーンに $1200m^3$ の液体シンチレータを入れ観測をおこなう．

このように液体シンチレータはニュートリノの観測に使用され素粒子実験に欠かせない存在となっているが，このような実験では大量の液体シンチレータを使用することにより測定精度を向上させているため，今後さらに精度を向上させるためにはより多くの液体シンチレータを使用する必要がある．しかし一般に有機液体シンチレータに使用されている有機物は危険物が多くこれを大量に使用する際には人体へ害や火事の危険性がともなう．また一般にこれらの有機物はプラスチック類にダメージを与え，様々な物質を溶かすために液体シンチレータの周辺で使用できる素材が限られ，測定機器の設計に大きな制約を与えている．そこでより大量の液体シンチレータを使用する測定実験を行なうとした場合には，より安全な液体シンチレータを使用することが望まれる．

上記の問題の原因は液体シンチレータの発光原理そのものにあるのではなく，発光剤まで放射線のエネルギーを伝達する物質として芳香族化合物を使用していることによるものと言える．したがって，あまり毒性がなく，かつ実験装置を侵すことのないエネルギー伝達物質を使用して液体シンチレータを作成できれば，問題を軽減できる．

本研究では，そのような物質の代表格として，人体に害がなく大量にかつ安価に入手出来る水を使用することにした．ただし水自体にはエネルギー伝達能力がないため，水をベースにしてそこにエネルギー伝達物質を溶解させ，液体シンチレータとして機能する溶液を作成する．

現在，素粒子実験に使用できる水をベースにした液体シンチレータは存在しない．しかしもしそれが作成できれば，

水がベースであるので安全性が著しく向上し，取り扱いが楽になる．

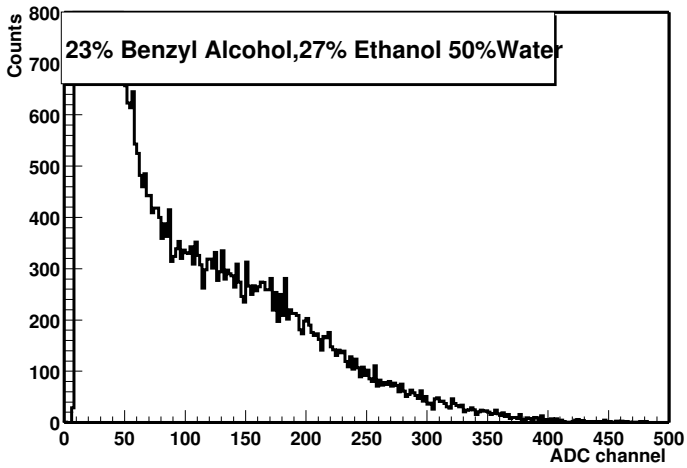
大量に使用しても値段が安い．

シンチレータ周辺に設置可能な素材が増える.

水は紫外線に対して透明なので大型の装置に使用出来る．

といった恩恵が得られる．

本研究では水 50%以上を使用し，水ベースの液体シンチレータの開発を行なった．その性能の指針として KamLAND 実験で使用されている液体シンチレータの持つ性能と比較した．そしてその結果得られたいくつかの調合に対して発光量と透過率を計り，液体シンチレータとしての性能を調べた．最終的に水 50%において ~ 5%Anthracene 程度の発光量を持つ液体シンチレータの調合に成功した．下に本研究で作成した水ベース液体シンチレータの ^{60}Co を線源としたときのエネルギースペクトルを示す．



このときの発光量はで 5.7%Anthracene あった．

現在の実験と比較すると ,KamLAND 実験で使用されている液体シンチレータの発光量は 57%Anthracene であり上記の値の 10 倍，また SuperKamiokande などでの水チェレンコフ光の発光量は 0.5%Anthracene であるので上記の値の 10 分の 1 であった．

今後の課題としては，透過率と，引火点の改善という点が挙げられる．今回得られた調合では光吸収長は波長 400nm に対して 50cm 程度であり，また引火点は $40°C$ 程度であった．この性能での大規模実験への使用は難しい．さらに良い透過率，高い引火点を持つ液体シンチレータの調合を見つけねばならない．しかし本実験では，調合の際にこれらの問題に対するいくつかの改善方針を見出している．

第1章　序章

荷電粒子などが照射されると蛍光を発する物質をシンチレータという．このシンチレータには様々な種類・調合が存在し，それぞれの性質を生かして種々の実験に使用されている．そのなかの液体シンチレータは、速いパルス、高い透明度、価格粒子識別能など粒子検出器として優れた特性をもっているため素粒子実験や原子核実験に広く利用されている。最近では KamLAND 実験に代表されるように，ニュートリノ検出器などの大型の粒子検出器にとって重要な存在となっている。

しかし現在の有機液体シンチレータはトルエンやキシレン、クメンなど有害性・可燃性がある有機溶媒を多く使用して製造されているため，その取り扱いには危険がともない、測定器の設計・製作の際に大きな制約となっている。またその有機溶媒は、一般にプラスチック類にダメージをあたえ，さまざまな物質を溶かすおそれがあるため，液体シンチレータまわりで使用できる素材が限られてしまいこの点でも測定器の設計に制限を強いている。こういった液体シンチレータの性質は，大量に，例えば一万トン程度シンチレータを使用する，大きな実験装置を建設することを考えれば深刻な問題となる。

こういった問題の原因は，シンチレータの発光原理そのものにある訳ではなく，発光剤まで放射線のエネルギーを伝達する物質として液体シンチレータに大量の芳香族化合物を使用しているためによるものと言える．

したがって，あまり毒性のない，かつ実験装置を侵すことのない，充分に透明度の高い物質をベースに液体シンチレータを作成することができれば上記の問題を軽減できる．

そこで本研究では，そのような液体の代表格として，人体に害がなく大量かつに安価に入手可能な水を使用することにした．この水をベースに液体シンチレータを作成できるかどうかを研究するのが本稿のテーマである．

今の段階では素粒子実験に使用できる水をベースにした液体シンチレータは存在しない．しかし、もしそれが存在する場合には以下のような恩恵が得られる

1. 水は不燃で無害であるため安全性が著しく向上し取り扱いが楽になる。
2. 水が主成分となるので値段が大幅に下る。
3. シンチレータと接する部位で使用できる素材の選択肢が増える。
4. 水は紫外線に対して透明なので大型の装置を作る事が出来る。

5. 純化技術やその他のハンドリング技術は一般に有機容剤に較べて水の方が進んでいるためその技術を利用できる。

以下の第二章では液体シンチレータについてのべ，その実際の使用例である KamLAND 実験について第三章で触れた．

水をベースにした液体シンチレータの調合の結果は第四章にまとめた．第五，六章ではそれらの発光量，透過率の測定結果について述べた．第八章には水ベース液体シンチレータの引火点について述べた．

第七章には水ベース液体シンチレータを使用する実験を想定しシミュレーションを行なった結果を述べた．

第2章　液体シンチレータ

シンチレータとは荷電粒子やγ 線など放射線が当たったときに蛍光を発する物質の総称で、NaIに代表される無機結晶やアントラセンのような有機結晶など様々な種類がありその様態も固体のほか気体、液体と存在し実験に合わせて使用される。この章では本研究の水ベースの液体シンチレータの開発のベースとなる有機液体シンチレータに関してその仕組みや性質をまとめた。以降の章での水ベースの液体シンチレータの開発はこの有機液体シンチレータの成分の性質を考慮しておこなった。

2.1　液体シンチレータの利用

表 2.1 にいくつかのシンチレータについてまとめてある．蛍光効率とは，シンチレータ中での荷電粒子の電離損失のうちシンチレーション光に変わるエネルギーの割合である．この表のように無機結晶シンチレータは比較的に蛍光効率が高く測定精度をあげることが出来る．しかし大型の結晶の製作が困難で，かつ丈夫さに欠ける短所がある．また蛍光の減衰時間が長いため早い測定には不向きである．一方有機液体シンチレータは応答が早いため同時計数法など早い測定に使用できる．また容易に大型化できかつ任意の形の容器に入れて使用できるため、大型の実験に向く．大型の素粒子実験、Kam-LAND 実験で利用されているのも有機液体シンチレータである。

物質	有機・無機	密度 $[g \cdot cm^{-3}]$	波長 [nm]	蛍光効率	光の減衰時間 [n 秒]
ZnS(Ag)	無機	4.09	450	0.10 ~ 0.15	200
NaI(Tl)	無機	3.67	413	0.10	250
CsI	無機	4.50	白色	0.06	550
KI	無機	3.13	410	0.02	250
アントラセン	有機 (結晶)	1.25	440	0.03 ~ 0.05	250
ポリスチレン	有機 (固体)	1.04	450	30*	3
ポリビニルトルエン	有機 (固体)	1.04	450	80*	3
p-ターフェニルトルエン	有機 (液体)	0.9	380	40*	3

表 2.1: 主なシンチレータの性質。表中の * 印のついているものはアントラセンを 100 %としたときの値である. [1]p984

2.2　液体シンチレータの構成

液体シンチレータは放射線が運んできたエネルギーの伝達物質となる溶媒と、そのエネルギーを光に変える溶質によって出来ている。ここではその具体的な例を挙げる。

2.2.1　溶媒

溶媒は放射線が運んできたエネルギーを溶質まで運ぶ役割を果たす。そもそも観測装置に入射される放射線が溶媒分子を十分励起するとはかぎらない．そのため溶媒には一般に，溶質へのエネルギー伝達効率がよいことや溶質の発光スペクトルの波長領域に溶媒の吸収スペクトルがないことが求められる。また液中の不純物は消光作用となることが多いので高純度であることも必要である。実際には多くの溶媒が，入射した放射線のエネルギーを吸収した段階で自身から発光する．しかしその発光の波長は短く，光電子増倍管で検出することは難しい．

溶媒としては芳香族が多く使われている。表 2.2 にそれら溶媒の一覧をまた図 2.1 にその分子構造を示した。

2.2.2　溶質

溶媒が伝達したエネルギーを光エネルギーに変換する役割を果たす。溶質には第一溶質、第二溶質と呼ばれるものがあり第一溶質は蛍光体つまり溶媒が伝えた放射線のエネルギーを光のエネルギーに変換するもので第二溶質はその光の波長を変換するものである。以下の表 2.3、図 2.2 に第一溶質の、表 2.4, 図に第二溶質の性質の一覧と分子構造を記載した。表の蛍光量子効率とは励起状態にある分子が蛍光を発して基底状態にもどる確率をあらわすもので蛍光収量ともいう。

今励起されて基底状態に戻る分子が、光を出して遷移する確率を P_r, 光を出さずに遷移する確率を P_n とすると蛍光量子効率ω は、

$$\omega = \frac{P_r}{P_r + P_n}$$

で定義される。

名称	分子量	凝固点	吸収スペクトル ()	発光スペクトル	
		(^oC)	λ max	λ max	λ min
ベンゼン	78.11	5.5	2550	2840	2780
トルエン	92.13	-95	2620	2870	2840
o-キシレン	106.16	-25	2640	2890	2840
m-キシレン	106.16	-47.4	2660	2890	2880
p-キシレン	106.16	13	2750	2910	2840
プソイドクメン	120	-60.5	2690	2930	2900
フェニルシクロヘキサン	7	5.5	2600	2850	2820
エチルベンゼン	106.15	-94	2610	2860	2830
アニソール	108.13	-37	2710	2960	2880
メシチレン	120.19	-52.7	2650	2930	2900
クメン	120	-96	2600	2840	2820

表 2.2: 液体シンチレータに使われる有機溶媒の性質 .. [2],[13]

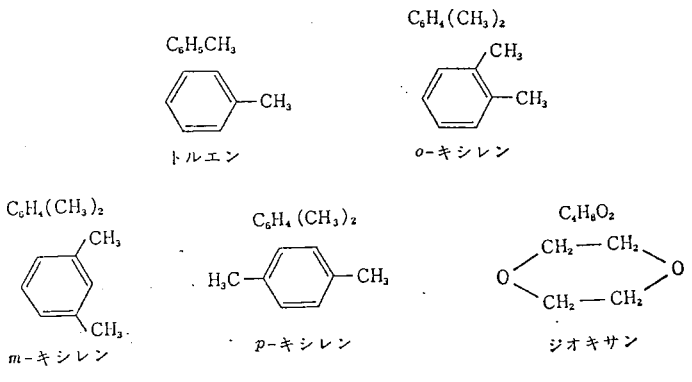


図 2.1: 各溶媒の分子構造 . [2]

名称	分子量	溶解点	吸収スペクトル	発光スペクトル		蛍光
		(^oC)	λ max	λ max	λ min	量子収率
TP	230.31	213 ~ 215	2760	3440	3418	0.77
PPO	221.26	70 ~ 73	3030	3640	3703	0.83
PBD	298.34	166 ~ 169	3000	3630	3699	0.69
butyl-PBD	354.45	137 ~ 139	—	3670	—	0.69
BIBUQ	675.05	160 ~ 162	—	3850	—	—
BBOT	430.57	201 ~ 203	3730	4380	4395	0.61
ナフタレン	128.17	79 ~ 81	—	3250	—	0.19

表 2.3: 有機液体シンチレータに使われる第一溶質．[2],[13]

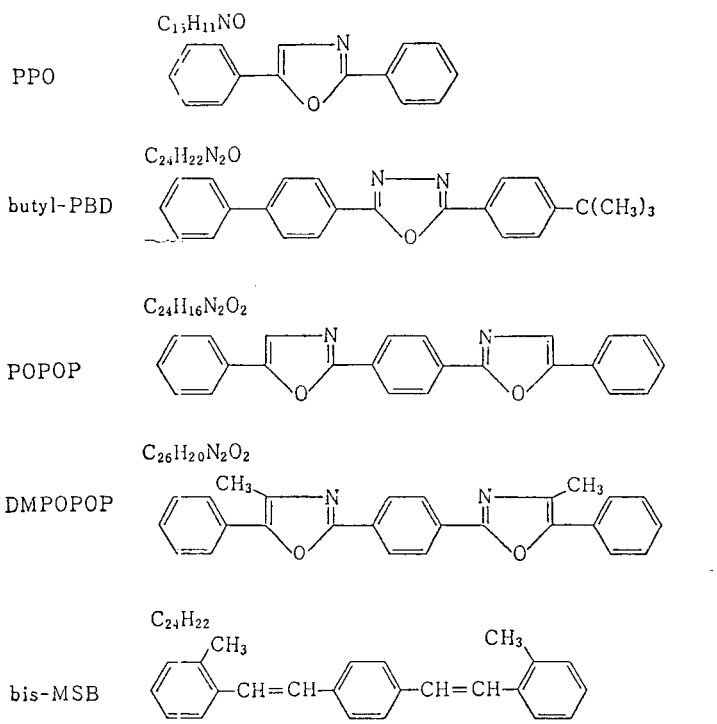


図 2.2: 第一溶質の分子構造．[2]

名称	分子量	溶解点	吸収スペクトル	発光スペクトル		蛍光
		(^oC)	λ $_{max}$	λ $_{max}$	λ $_{min}$	量子収率
POPOP	364.40	244 ~ 246	3850	4180	4149	0.93
DMPOPOP	392.46	232 ~ 238	3630	4290	4273	0.93
α -NPO	271.32	104 ~ 106	3300	4010	4040	0.94
bis-MSB	310.44	180 ~ 181	3470	4120	4219	0.94
PBBO	347.41	198 ~ 201—	4010	—	—	

表 2.4: 有機液体シンチレータに使われる第二溶質．[13]

2.2.3 溶媒への溶質の混合

液体シンチレータは溶媒に第一溶質を加えて作られる. 一般には第一溶質の濃度を高くすると発光量は増加する傾向があるが、濃度を上げ過ぎると濃度クエンチングが起き発光量は減る。したがって液体シンチレータを調合する際に混合すべき PPO の量は，発光量を測定した後に決定することになる (第五章) .

2.3 発光の原理

液体シンチレータは結晶シンチレータに較べて発光機構が複雑であるので未だ未解決の問題も残っている。しかしおおよその発光過程は以下のようなものであると考えられている。

1. 溶媒分子が放射線のエネルギーを吸収して励起。
2. 溶媒分子から他の溶媒分子へとエネルギーの移行。
3. 励起した溶媒分子から溶質分子へのエネルギーの移行。
4. 溶質分子が励起状態から遷移し発光。

この節ではその過程を順に説明していく。

2.3.1 溶媒の励起

液体シンチレータ中の溶質の濃度から考えると単位体積あたりの溶媒分子の数は溶質分子の数と較べると 3 桁ほど大きい、そのため液体中に入射された放射線が直接溶質分子を励起する確率は低く、まず溶媒分子が励起されることになる。その溶媒分子は芳香族であることが多いため不飽和結合を持っている。一般に不飽和結合を持つ分子はσ 電子とπ 電子を持っている．σ 電子は

非常に結合が弱く可動的である．π 電子を持つ分子は、π 電子を持たない電子に較べてイオン化ポテンシャルが小さい。

放射線のエネルギーは通常溶媒の励起エネルギー (数 eV) よりもはるかに大きいので、放射線励起によって溶媒分子のσ 電子励起、π 電子励起、電離または解離が起こる。この放射線のエネルギーを W、溶媒分子を M, 1 および 3 の添字で 1 重項および 3 重項状態、＊で励起状態、さらに $X^{\pm}$ で解離を表すと放射線のエネルギーの吸収による溶媒の種々の反応は以下のように表現される。

a) $^1M + W \rightarrow {}^1M^*$ (π 電子 1 重項状態)

b) $^1M + W \rightarrow {}^3M^*$ (π 電子 3 重項状態)

c) $^1M + W \rightarrow \sigma^*$ (σ 電子励起)

d) $^1M + W \rightarrow M^+ + e^-$ (電離)

e) $^1M + W \rightarrow X^+ + X^-$ (解離)

反応 d) で生じた電子 (e^-) はさらに a) ~ d) の反応を起こす事が可能であり、このほかさらに次の反応も得られる。

f) $M^+ + e^- \rightarrow {}^1M^*$

g) $M^+ + e^- \rightarrow {}^3M^*$

h) $M^+ + e^- \rightarrow \sigma^*$

i) $^1M + e^- \rightarrow M^-$

j) $X^+ + e^- \rightarrow X$

反応 c),e),h),j) はシンチレーション生成過程には無益なものであって、これらの反応エネルギーは熱として失われたり、あるいは放射線損傷をもたらす。

2.3.2　溶媒から溶媒へとエネルギー移行

このエネルギー移行の説明については衝突過程の説とエキシマー形成の説がある。

衝突過程とは励起溶媒分子とそれに隣接する未励起溶媒分子とが接触 (衝突) してエネルギー授受を行う過程の事で、短距離過程とも呼ばれる。この現象は以下の式で表される。

$$M_1^* + M_2 \rightarrow M_1 + M_2^*$$
$$M_2^* + M_3 \rightarrow M_2 + M_3^*$$

...

分子の衝突においては、衝突に関係する両分子の電子軌道がわずかに重なり合いこの電子の交換相互作用によりエネルギー移行が起こる。この機構によるエネルギー移行は分子の拡散支配なので溶媒の粘性や温度と相関性があり、粘性の低下や温度の上昇とともにエネルギー移行は起こりやすくなる。

一方エキシマー理論は溶媒分子の拡散で生じるエキシマー (励起会合体) の形成、解離に関する説である。エキシマーとは同種の分子間において基底状態の分子一個と励起状態の分子一個とが会合してできるもので、励起状態においてのみ安定に存在する 2 量体をいい、励起 2 量体 (excited dimer) ともいわれる。相互作用をおこなう 2 個の分子は会合によって一体となって励起され、励起が非局所化される。溶媒のエキシマーの形成と解離は頻繁に生じ、蛍光放出の時間に較べて短時間にエネルギーが長距離に移行する。このエネルギー移行はつぎのように表される。

$$M_1^* + M_2 \rightarrow (M_1 \cdot M_2)^* \rightarrow M_1 + M_2^*$$

$$M_2^* + M_3 \rightarrow (M_2 \cdot M_3)^* \rightarrow M_2 + M_3^*$$

エキシマー

以上の 2 説はいずれも溶媒分子間のエネルギー移行について観測された結果に基づくものである。溶媒–溶媒間のエネルギー移行は 10^{-9} 秒以下の時間で進行し、多数の溶媒分子がこれに関与する。

2.3.3 溶媒から溶質へとエネルギー移行

溶媒の励起エネルギーは最終的に溶質に移行するがこのさい溶媒の最低励起準位からのエネルギー移行の過程 (過程 A)、ならびに高い励起準位からの過程 (過程 B) が考えられる。

$$^1M^* + ^1F \rightarrow ^1M + ^1F^* \text{(過程 } A \text{)}$$

$$^1M^{**} + ^1F \rightarrow ^1M + ^1F^{**} \text{(過程 } B \text{)}$$

ここでは M は溶媒分子、F は溶質分子、**は*より高い励起状態を意味する。過程 B における $^1M^{**}$ の寿命 (~ 10^{-15} 秒) は過程 A の $^1M^*$ の寿命 (~ 10^{-9}秒) に比べてかなり短いので、溶質が低濃度のときには励起溶媒分子 $^1M^{**}$ は，溶質分子と相互作用をする以前に $^1M^*$ に移るか，あるいは基底状態に無輻射的に遷移する。このように過程 A と過程 B が起こる割合は溶質濃度に依存する。これらは次のように理解されている．

F < ~ 10^{-3}M：過程 A が優位

F ~ 10^{-2}M：過程 A,B が等しい

F > ~ 10^{-1}M：過程 B が優位

こういった溶媒–溶質間のエネルギー移行の説明として、2.3.2 の溶媒–溶媒間のエネルギー移行の説明に述べたような衝突過程の説がある。さらに輻射的エネルギー移行の現象についても考えることができる。

1. 衝突過程によるエネルギー移行

溶媒–溶媒間のエネルギー移行を説明するために衝突過程が考えられていることは前述のとおりであるが、溶媒–溶質間においても衝突過程によるエネルギー移行が存在するという説がある。

2. 輻射的エネルギー移行

輻射的エネルギー移行は励起溶媒分子が蛍光としてエネルギーを放出したときに、溶質分子がこのエネルギーを吸収して蛍光を放出する現象である。液体シンチレータ用の溶媒も一般に蛍光を放出するがこの蛍光量子収率は当然溶質のそれよりもかなり小さい。溶媒–溶質間の輻射的エネルギー移行と非輻射的エネルギーの割合は主に溶質濃度によって左右されるがこのほか溶媒の発光スペクトルと溶質の吸収スペクトルにも依存する。溶質が極めて低濃度の場合は輻射的エネルギー移行が優勢であるが、高濃度になるにしたがって非輻射的エネルギー移行が支配的になる。溶質の使用濃度付近（ ~ 10^{-2}M ）ではほとんど非輻射的エネルギー移行をなす。

2.3.4　溶質から溶質へのエネルギー移行

以上述べてきた溶質（第一溶質、F_p）にさらに波長変換体の作用を持つ溶質（第二溶質、F_s）を加えた 3 成分系の液体シンチレータでは、溶質ー溶質間のエネルギー移行が生じる。溶媒–第二溶媒間の直接的エネルギー移行も考えられるが、これは溶媒ー溶質間の過程と類似している。また第一溶質濃度 [F_p] と第二溶質濃度 [F_s] の割合は大体１０：１程度であるので、溶媒–第二溶質間のエネルギー移行の確率は溶媒–第一溶質間の確率の１０％程度である。溶質–溶質間のエネルギー移行では輻射的な場合が考えられている。輻射的エネルギー移行は第一溶質の蛍光エネルギーが第二溶質に吸収されこれによって第二溶質が発光する re-emission の現象である。

2.3.5　溶質からの発光

溶質が溶媒からの励起エネルギーを吸収すると、基底状態の溶質分子は電子励起準位あるいはその振動準位に励起される。その後の溶質分子内での挙動は次にしめす 1) ~ 4) の競合過程となり、

それぞれの寿命が各競合過程の割合を支配する。図 2.3 に分子のエネルギー準位と電子遷移の様子を示した。

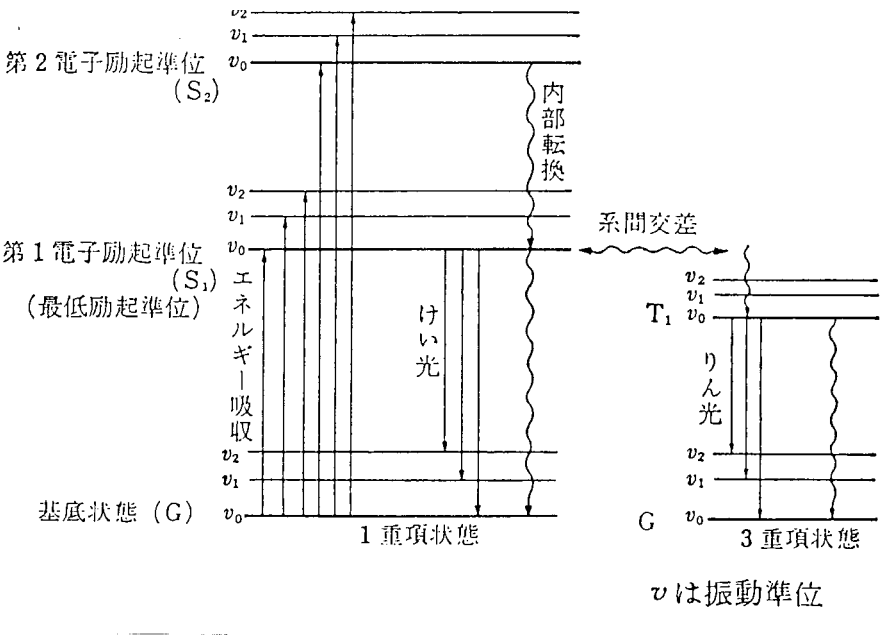


図 2.3: 分子のエネルギー準位と電子遷移 [2]

1. 内部転換

分子が励起状態になると、光の放出を伴わずに最低励起準位あるいは基底状態に電子遷移が生じる。たとえば、$S_2 \to S_1$ 、 $S_1 \to G$ あるいは $T_1 \to G$ などの遷移が起こる。このような無輻射的遷移を分子の内部転換といい、10^{-11} ~ 10^{-12} 秒程度の寿命を有する。

2. 蛍光放出

1 重項ー 1 重項間の光の放出を伴う輻射的遷移によって蛍光を生じ、10^{-8} ~ 10^{-9} 秒の励起寿命を持つ。現在までのところ観測されている蛍光はすべて第一励起準位から基底状態への電子遷移 ($S_1 \to G$) の際に放出される。溶質として使用される物質は蛍光量子収率の大きいもので、無輻射的な $S_1 \to G$ 遷移の確率が低くならねばならない。一般にπ 電子をもつ不飽和化合物は蛍光をだすものが多く、また鎖状化合物よりも環状化合物がよく蛍光を放出する。

3. 系間交差

スピンの反転を伴う 1 重項ー 3 重項間または 3 重項ー 1 重項間の無輻射的遷移を系間交差という。スピンの反転を起こすこれらの遷移は量子力学的には禁制のため確率は低い。しかし第一電子励起準位と 3 重項状態間のエネルギー差が小さい場合には系差交差は比較的起こりやすくなる。この現象は 10^{-7} ~ 10^{-8} 秒程度で生じる。

4. りん光放出

3 重項ー 1 重項の輻射的遷移 ($T_1 \rightarrow G$) のさいにりん光が放出される。$T_1 \rightarrow G$ の遷移もスピンの反転を伴う禁制遷移なので確率は低い。長い間 T_1 の状態に留まっているために、りん光の寿命は 10^{-4} 秒以上で非常に長い。なお T_1 準位は S_1 準位よりも低いのでりん光波長は蛍光波長よりも長い。

以上の諸過程のうち液体シンチレータ測定では、2) の過程が最も重要であって、このさい発生する蛍光を信号としてとりだす。高い励起状態の溶媒分子 ${}^1M^{**}$ などに起因するシンチレーションは数ナノ秒以内で生じ、これはシンチレーションの速い成分をなす。一方、3 重項は 1 重項よりも長寿なので 3 重項ー 3 重項の溶媒分子による次の過程がしょうじると数μ 秒長寿命のシンチレーションが発生する。

$$ {}^3M^{**} + {}^3M^{*} \rightarrow {}^1M^{*} + {}^1M $$

この場合にはシンチレーションの遅い成分を形成する。速い成分と遅い成分との相対的強度は放射線の電離能によって決まる。この特性は放射線を区別するパルス波形弁別法の基礎をなしている。

2.4　クエンチング

放射線のエネルギーのうちで液体シンチレータ内で光エネルギーに変わらずに消えてしまうエネルギーがある。その作用をクエンチングという。エネルギー移行過程において、各種のクエンチングが生じる状態を図 2.4 に示す。

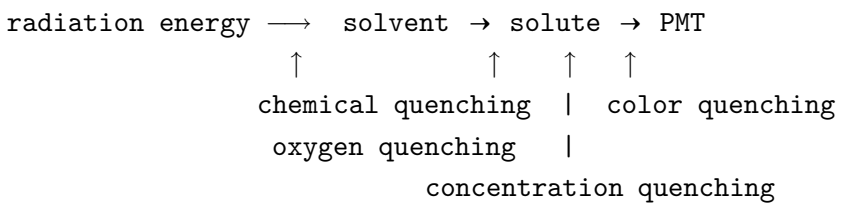


図 2.4: エネルギー移行過程におけるクエンチングの説明

以下にそれぞれのクエンチングがおこる原理をまとめた。

2.4.1 化学クエンチング

放射線エネルギーによって溶媒が励起し、さらに溶媒の励起エネルギーが溶質に移行するまでの過程においてしょうじるクエンチングを化学クエンチングという。この際、溶媒ー溶質間のクエンチングのほうが放射線ー溶媒間のクエンチングよりもはるかに確率が大きい。化学クエンチングは溶質の発光以前に起こる現象で主に物質の化学性によって定まる。

2.4.2 色クエンチング

溶質の発光スペクトルに重複するような吸収スペクトルを持つ物質が液体シンチレータ内に存在すると、生じた蛍光の一部が吸収されて色クエンチングが起こる。色クエンチングは化学クエンチングと異なり溶質の発光以後におこる現象である。

2.4.3 酸素クエンチング

シンチレータ溶液中に存在する溶存酸素に起因するクエンチングが酸素クエンチングである。溶存酸素とは液相中に溶解している分子状酸素をいう。酸素クエンチングはエネルギー移行の観点からすると化学クエンチングと同一であるが、化学クエンチングとは別個に議論する。酸素分子は強い電子受溶性を持つために、放射線エネルギーで励起された励起 1 重項状態の溶媒分子とエキシプレックスを形成しやすい。ここでエキシプレックスとは基底状態の分子が異なる 2 分子により会合してできた 2 量体のことをいう。ひとたびエキシプレックスが生じるとつぎのようなクエンチングが起こる。

$$ {}^1M^* + {}^3O_2 \rightarrow (M^+ \cdot O_2^-)^* \rightarrow {}^1M + {}^3O_2 $$

エキシプレックス

ここで ${}^1M$ と ${}^3O_2$ はそれぞれ 1 重項状態の溶媒分子と 3 重項状態の酸素分子である。このためシンチレータ内の酸素を取り除くために窒素ガスやアルゴンガスを液体シンチレータの中でバブリングすることがある。

2.4.4 濃度クエンチング

シンチレータ溶液の発光量は溶質濃度に依存する。低濃度では溶質濃度が高くなるほど溶質へのエネルギー移行確率が増すため、発光量が増大する。さらに濃度をあげると発光量は最大値に達し、それ以上の濃度では逆に減少する。この原因は自己吸収の現象が考えられる。溶質の自己吸収では溶質の発光スペクトルと吸収スペクトルとが重なる部分において生じる光エネルギーの損失である。

2.4.5　電離クエンチング

電離能の大きな粒子がシンチレータを通過する時その道筋には電離、励起分子の密度の非常に濃いところができそのために蛍光効率が低下することを電離クエンチング [4] という。この現象の起こる理由は：

1. 近くにある、電離あるいは励起分子との相互作用によるクエンチング
2. 一時的 (10^{-10} 秒より短い) に荷電粒子の通過した場所の温度が上昇すること

などが考えられている。

第3章　KamLAND実験と液体シンチレータ

近年の素粒子物理学には、大型の加速器を使い高エネルギー状態を作りそこでの物理を解明するという方向と、より低いエネルギー領域での現象を捉えようと試みる方向の研究が進んでいる。その低いエネルギー領域の研究を行う実験のなかで岐阜県の神岡町の山中にある KamLAND 実験は、放射性不純物の少ない液体シンチレータを大量に使用することで低エネルギー領域でのニュートリノ観測を可能にしている。

この章では KamLAND 実験での液体シンチレータの実際の使用とそのために液体シンチレータに要求される項目を述べ，水ベースの液体シンチレータの開発の際の目安とする。

3.1　物理学的背景

3.1.1　KamLAND 実験

Kamiokande での 1987 年のニュートリノバースト検出の成功や太陽ニュートリノ検出の成功は、宇宙物理学や素粒子物理学の研究の発展に大きな貢献をもたらした。

1996 年から稼働しはじめた SuperKamiokande は上記 Kamiokande の性能を大幅に向上させた実験であり、ここでの観測からニュートリノに質量があるという結果がでている。これらの重要な実験では高速の荷電粒子が物質を通過する際に発するチェレンコフ光を利用して, 大気ニュートリノや太陽ニュートリノなどを観測してきた。

低エネルギー領域でのニュートリノ検出を可能にするため，液体シンチレータを使用した実験が KamLAND 実験である。これは 1997 年にデータ収集を終えた Kamiokande 跡地での新たな試みである．この検出器は今年建設を終え，また実験準備も整いまさに観測がはじめようとしている ．

ここで使用される液体シンチレータはチェレンコフ光に比べ、同じエネルギー付与に対して放出される光電子数が 100 倍程度多く、また水と比べて放射性不純物からのバックグラウンドが少ないために，水チェレンコフ光を利用した検出器では不可能であった数 100KeV までの領域での (反) ニュートリノが検出可能となる。その液体シンチレータを大量に使用するため、非常に統計精度の良い観測が可能になる。

3.1.2　原子炉反ニュートリノ

数 100KeV ~ 数 MeV までのエネルギー領域には原子炉反ニュートリノ、地球反ニュートリノ、^7Be 太陽ニュートリノが存在している。この内原子炉反ニュートリノは、核分裂生成で生じる中性子過剰核がベータ崩壊する際に放出されるものである ． 原子炉内で使用されているウラン、プ

ルトニウムといった核燃料の割合を日々ごとに計算する事は可能である．また総熱出力は原子炉からわかる．したがってこれらの情報を利用して、原子炉から発生するニュートリノフラックスを精度良く予測することができる。

KamLAND 実験では原子炉から来るニュートリノを検出し、そして原子炉の情報を元に行なうシミュレーションと比較することでニュートリノ振動について議論することができる。

3.1.3　地球反ニュートリノ

地球内部での熱生成機構は、全て解明されているわけではないがそのエネルギーの大部分が、地球の地殻やマントルに含まれる放射性元素の崩壊の際に発生する熱から来ていると考えられている。

この崩壊はβ 崩壊であるため、発熱すると同時に反ニュートリノも放出する。こうして生まれたニュートリノは地球の内部構造の情報を運んでくれるためこれを検出できれは、地球内部での放射性物質の量や分布などの情報が得られ地熱生成機構の解明に有効である。

図 3.1, に地球反ニュートリノのエネルギー分布を示す。[17]

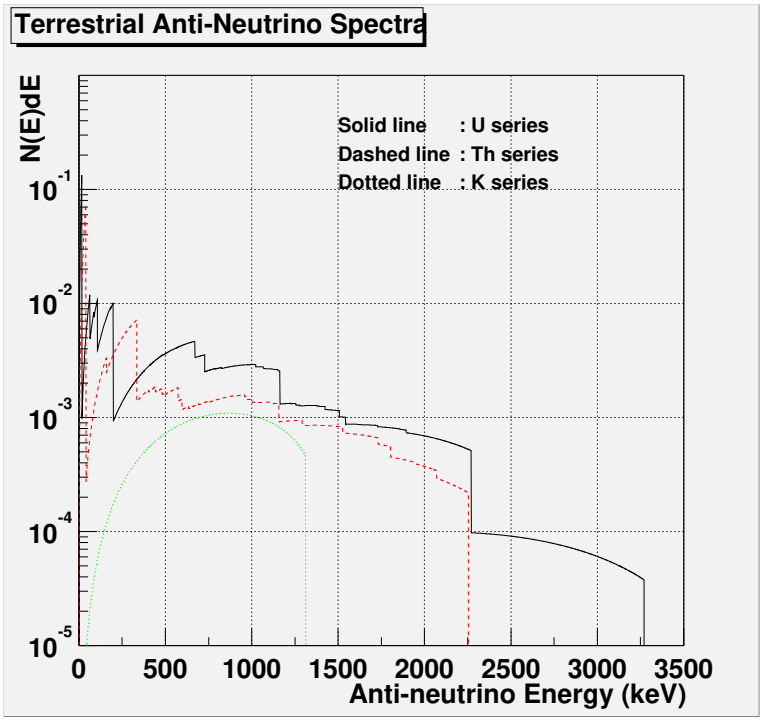


図 3.1: 地球反ニュートリノのエネルギースペクトル

3.1.4 その他のニュートリノ

先に述べた原子炉反ニュートリノ、地球反ニュートリノのほかにも以下のようなニュートリノが観測されることが期待されている。

太陽ニュートリノ

太陽などの恒星はその内部が超高温高圧であるがゆえに起こる核融合反応で生成されたエネルギーによって光り同時にその形を維持している。この時，星の内部で起こっている様々な反応過程でニュートリノが生成される．

太陽の内部で起きている原子核反応からもニュートリノが発生している．その原子核反応として pp 連鎖と CNO サイクルが知られており，pp 連鎖反応によって発生するエネルギーは太陽で発生する総エネルギーの 98.5%を担っている．以下に pp 連鎖で発生するニュートリノを示す．

1. $p + p \rightarrow d + e^{+} + \nu_{e}$
2. $p + e^{-} + p \rightarrow d + \nu_{e}$
3. ${}^{7}Be + e^{-} \rightarrow {}^{7}Li + \nu_{e}$
4. ${}^{8}B \rightarrow {}^{8}Be + e^{+} + \nu_{e}$
5. ${}^{3}He + p \rightarrow {}^{4}He + e^{+} + \nu_{e}$

発生するニュートリノはそれぞれ．1，pp ニュートリノ．2，pep ニュートリノ．3，${}^{7}Be$ ニュートリノ．4,${}^{8}Be$ ニュートリノ．5,hep ニュートリノ．のように呼ばれる．

CNO サイクル中では次の反応過程からニュートリノが生成される．

1. ${}^{13}N \rightarrow {}^{13}C + e^{+} + \nu_{e}$
2. ${}^{15}O \rightarrow {}^{15}N + e^{+} + \nu_{e}$
3. ${}^{17}F \rightarrow {}^{17}O + e^{+} + \nu_{e}$

こうして発生するニュートリノは，それぞれの生成された過程によって異なるエネルギースペクトルを持つ．上の一連の生成過程において終状態が 2 体であるものは放出されるニュートリノは単一のエネルギーを持つ．3 体である時はニュートリノは連続的なエネルギー分布を示す．図 3.2 に標準太陽模型に基づく太陽ニュートリノのエネルギースペクトルを示す．

KamLAND 実験では，単色の ${}^{7}Be$ ニュートリノ の観測を目指している．

超新星ニュートリノ

宇宙空間に存在する星は自らを構成する物質の持つ相互作用で、その形を維持しているといえる。そしてその中でその質量が $8M_{\odot}$ 以上の恒星はその最期に重力崩壊型超新星爆発を起こす。その際に放出されるエネルギーの 99%はニュートリノが持つエネルギーとして放出される。

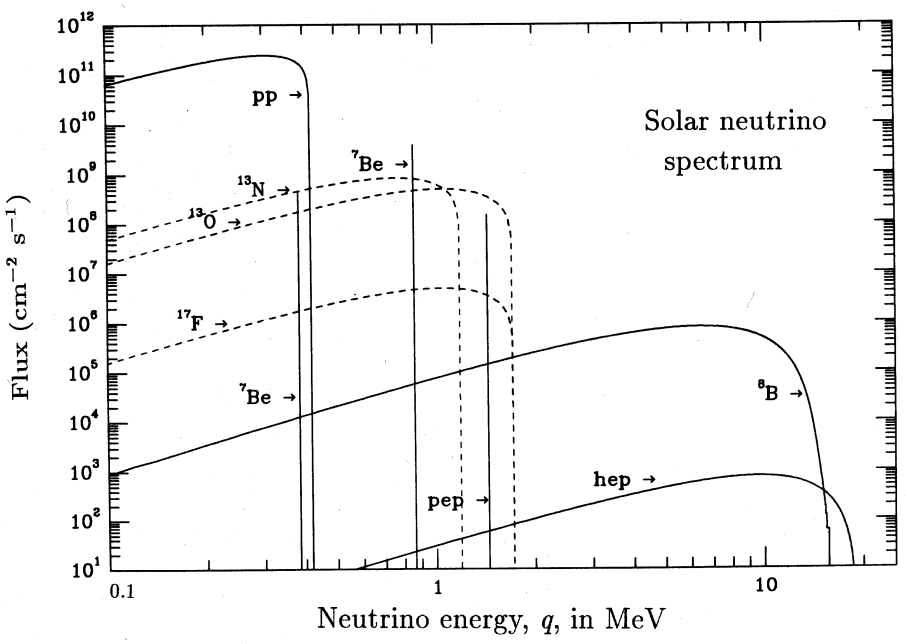


図 3.2: 標準太陽模型による太陽起源ニュートリノのエネルギースペクトル [9]

3.1.5　ニュートリノ振動

ニュートリノ振動は以下のように考えられている。

弱い相互作用の固有状態である 3 つのフレーバーニュートリノ（ν_e, ν_μ, ν_τ）は、質量の固有状態の重ね合わせで表現され、それぞれの質量固有状態 (ν_1, ν_2, ν_3) に質量差がある場合は、時間に応じてニュートリノの振動がおこると考えられる。

ここでは簡略のため、ニュートリノが 2 種類間でおこるとした時の振動について述べる。弱い相互作用の固有状態と，質量の固有状態のニュートリノの表現は次の式のような関係になる．

$$\begin{pmatrix} \nu_e \\ \nu_\mu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cos\theta & sin\theta \\ -sin\theta & cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{pmatrix} \tag{3.1}$$

ニュートリノ振動は 2 つのフレーバー間の混合の度合（mixing angle）、$sin^2 2\theta$ と、2 つのニュートリノの質量の 2 乗差（$\Delta m^2 = m_1^2 - m_2^2$）で特徴づけられ、ニュートリノのフレーバーの変わる確率は、

$$P(\nu_e \rightarrow \nu_\mu) = sin^2\theta sin^2\left(\frac{1.27\Delta m^2(eV^2)L(m)}{E(MeV)}\right) \tag{3.2}$$

と表される（付録 A 参照）、ここで、L（m）とは真空中においてニュートリノが生成されてから検出されるまでに走行した距離とし、E(MeV) はニュートリノのエネルギーであるとする。このように生成されたニュートリノが飛行中に他のフレーバー（この例の場合はμ）に変わってしま

うと、ν $_e$ のみに感度のある検出器をもちいた場合は当然ながらν $_\mu$ やν $_\tau$ は観測されないため観測される事象数は、ニュートリノ振動がないとした理論予想よりも少なくなることになる。

実際、ニュートリノ観測が始まって以来太陽ニュートリノ欠損問題 [10] や大気ニュートリノ異常など、観測されるニュートリノの数がニュートリノ振動が無いとした場合の予想数より有意に少ない事が報告されている。

3.1.6 探査領域

このニュートリノ振動を検出する際に、上記のような関係があるため、各地で行われている実験によってν $_e \leftrightarrow$ ν $_\mu$ のニュートリノ振動パラメータでの探索領域は異なる。

図 3.3 に種々の実験での振動パラメータの探索可能領域を示した。

Bagey、Palo Verde、Chooz は KamLAND とおなじく原子炉起源のニュートリノを捕まえる実験である。

K2K,Minos は加速器起源のニュートリノを使う LONG BASELINE 実験とも呼ばれる . これは実験にもちいるニュートリノが長距離を飛んで来るためである。そのニュートリノは加速器から生成された中間子の崩壊で生じたもので高いエネルギー (数 GeV) を持つ。なお Minos ではニュートリノ平均エネルギーが１２ GeV もありτ 粒子を生成する事も可能となる。先の式に一旦混合角 $sin^2 2\theta$ を与え、ニュートリノ振動が最大になる条件を探すと、

$$\Delta m^2(eV^2) = \frac{1}{1.27} \times \frac{\pi}{2} \times \frac{E(MeV)}{L(m)} \tag{3.3}$$

の時である。ここから考えると、飛来するニュートリノを観測しニュートリノ振動の程度から Δm^2 を求める時、Δm^2 の検出能はそのニュートリノのエネルギーと発生元から観測装置までの距離に依存していることがわかる。そのため例えば小さな値の Δm^2 であってもニュートリノ振動を使って探索できるようにするには E/L を小さくしなければならない。つまりエネルギーの小さなニュートリノを検出するようにするか、そのニュートリノの発生源までの距離を長くしなければならない。表 3.1 に幾つかの実験での原子炉までの距離とニュートリノの Δm^2 に対する検出能を表した。

experiment	neutrino target mass	reactor distance	$\Delta m^2(ev^2)$
Bugey	1200kg	154km	2×10^{-2}
Chooz	4800kg	1025m	1×10^{-3}
Palo Verde	12ton	740km	~ 10^{-3}
KamLAND	1000ton	~ 150km	~ 10^{-5}

表 3.1: いくつかの原子炉ニュートリノ実験の Δm^2 の探査領域

表 3.1 のように KamLAND 実験では原子炉からの平均距離が約 150km で、そこを発生源とするニュートリノのエネルギーが数 MeV ということから、Δm^2 の検出限界は 10^{-5} までと、かつて

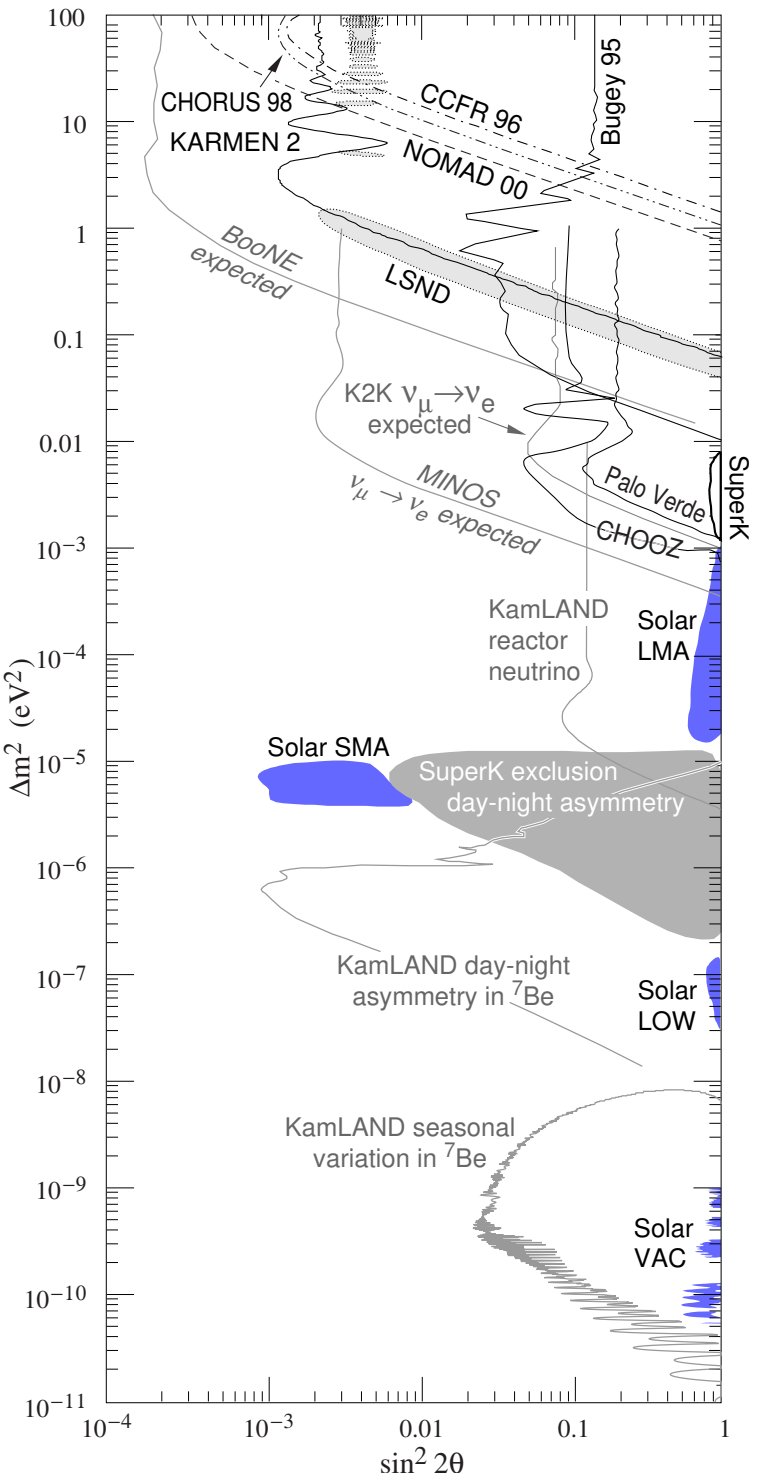


図 3.3: ニュートリノ振動の実験結果と今後の実験の予想感度

ない領域まで探査できる。また太陽ニュートリノ欠損解のうちで、現在最も可能性の高い大混合角解の領域でもあることからこの検証もしうる性能を有しているということができる。

3.2 検出器

KamLAND は岐阜県吉城郡神岡町にある池の山の山頂直下約１０００ m 地下に設置されている。山中に設置されている理由は、ニュートリノ測定時の大きなバックグラウンドとなる宇宙線μ 粒子を実験装置に到達する前に減少させるためである。この地下１０００ m という深さは、水に換算して２７００ m の効果がある。その結果検出器まで到達するμ 粒子は地表に比べ約 10^{-5} になっている。

3.2.1 検出器の構成

図 ref 検出器に KamLAND 検出器を示す。検出器は 3 層構造となっていて、外側から超純水の入ったアンタイ層、その内側にバッファーオイル層があり、中心部に液体シンチレータが入ったバルーンがある。バッファオイル層はステンレス製の球殻で囲まれており球体の内側の壁にそって、900 本の大口径光電子増倍管がそれぞれ球の中心を向くように設置されている．

バルーン層

バルーンは直径 13m あり、プラスチックでできている。素材として強度の高い 2 軸延伸ナイロンとラドンガスの液体シンチレータへの進入を防ぐ EVOH を使用している。

光透過率は４００ nm に対して 93%。U,Th,^{40}K の含有量は、それぞれ $1.0 \times 10^{-10}(g/g), 2.0 \times 10^{-10}(g/g), 9.0 \times 10^{-10}(g/g)$ 以下と極めて少ない。このなかに入っている液体シンチレータは外層のバッファオイルより僅かに密度が高いのでバルーン自体の重さとあいまって常に沈もうとしている。このためテフロン製のケーブルで吊って支えている。

バッファオイル層

このバッファオイル層があることにより，光電子増倍管や内部にある塵がわずかにふくむ放射性 同位元素から出るγ 線が，液体シンチレータ層まで届かないようになる。

バッファオイルとしては，液体シンチレータの主成分であるパラフィンオイルが使用されている。これは液体シンチレータの比重に近い液体を使うことで液体シンチレータを支えているバルーンにかかる重みを減らすためである．

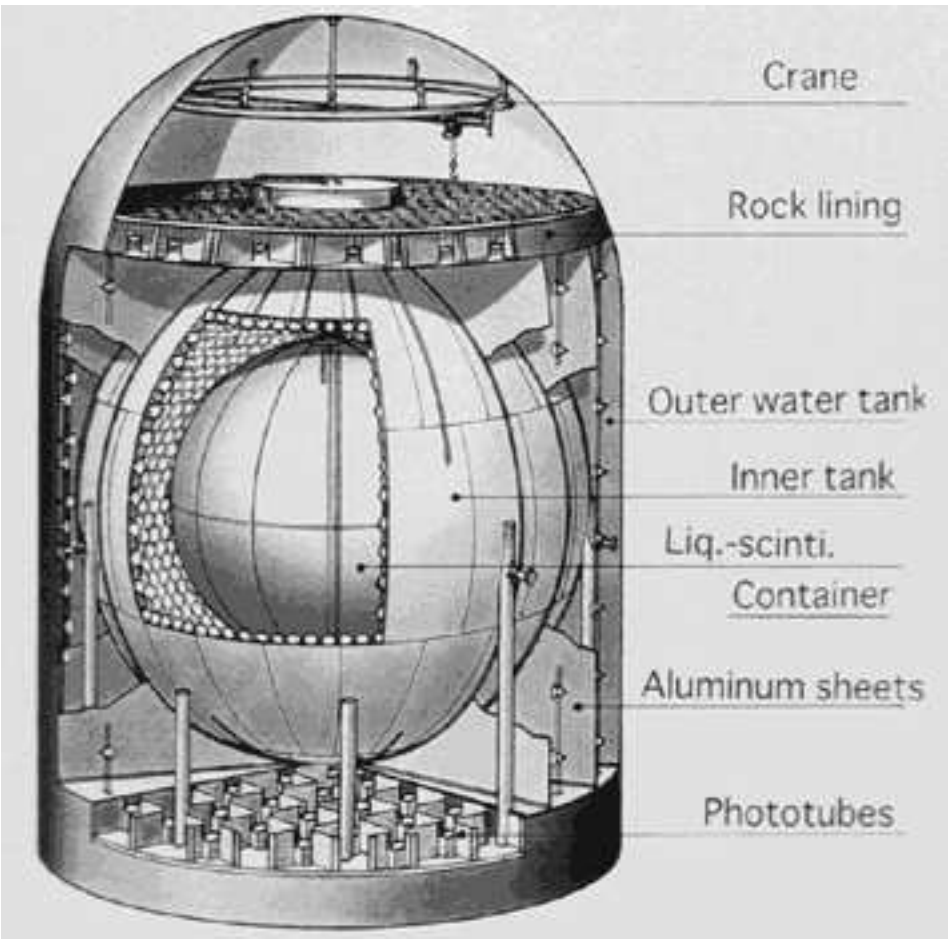


図 3.4: KamLAND 実験の検出器本体

光電子増倍管

ステンレス層内にある光電子増倍管は全部で 1885 本。そのうち 1295 本は 17 インチで、590 本は 20 インチの光電子増倍管である。これらはハチの巣状に配置され、表面積に占める光電面の割合は約 32%である。これらの光電子増倍管の量子効率は波長 400nm の光に対して約 20%である．

アンタイ層

超純水が入っているこの層にも光電子増倍管は設置されており、チェレンコフ光を利用して検出器外から来る荷電粒子 (主にμ 粒子) の識別に使用される。

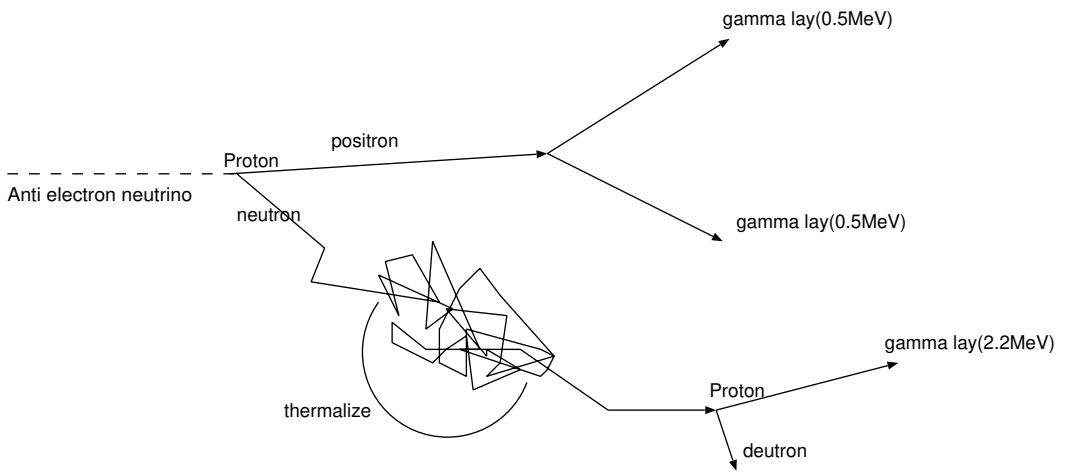


図 3.5: 遅
延同時信号による反ニュートリノの検出原理

3.2.2 検出の原理

KamLAND 内の液体シンチレータ内に入射した反ニュートリノは水素原子核と逆β 反応を起こして、陽電子と中性子を生じる。

$$\bar{\nu}_e + p \leftarrow n + e^+$$

この反応は閾値が $1.8\mathrm{MeV}$ であり，この場合ニュートリノのエネルギーより水素原子核の質量がはるかに大きいために生成された陽電子の運動エネルギーは反応したニュートリノのエネルギーから $1.8\mathrm{MeV}$ を引いた値になる。

一方その陽電子は液体中でエネルギーを失いながら数 cm 飛行したあとで電子と対消滅を起こして 2 本の $0.5\mathrm{MeV}$ のγ 線を発して消える。このγ 線もコンプトン効果や光電効果でそのエネルギーを失う。こうした過程で液体シンチレータ中には

$$(\text{入射したニュートリノのエネルギー} - 0.8MeV$$

のエネルギーが放出されることになる。これがシンチレーション光となって検出される。なおこの過程は数ナノ秒以内に完了し、あとに続く中性子由来の信号と区別して先発信号 ($\mathrm{prompt\ signal}$) とよんでいる。

陽電子と同時に発生した中性子は数 $10\mathrm{KeV}$ の反跳エネルギーを持ったまま生成され液体シンチレータ内の原子核と衝突を繰り返して熱中性子化して、平均で $170\,\mu$ 秒後に陽子に吸収され $2.2\mathrm{MeV}$ のγ 線を出す。

$$n + p \longrightarrow d + \gamma$$

この信号をさきの信号と対比させて遅発信号 $(\mathrm{delayed\ signal})$ と呼ぶ。

つまり一つの $\bar{\nu}_e$ 反応に対して平均 170 μ 秒離れた 2 つの信号を ~ 1 m 程度離れた反応位置から受け取る事になる。このような 2 つの信号を検出することでニュートリノ識別の際のバックグラウンドを大幅に減らして $\bar{\nu}_e$ をより正確に検出する。

3.3　液体シンチレータへの要請

Kam-LAND 実験では、実験を行うために液体シンチレータに対して以下のように要請があった。

1. 光減衰率に関しては少なくとも光減衰長 $\gg 10m@\lambda \sim 400nm$ とする。
2. 発光量 > ３０％アントラセン[1]

   図からもわかるように、地球反ニュートリノからのウラン、トリウムの 2 つのピークは 3.2MeV、2.2MeV である。検出される陽電子のエネルギーはこれから 0.8MeV 引いたものだから陽電子のピークエネルギーはそれぞれ 2.4MeV、1.4MeV となる。5 σ 離れて 2 つのピークが区別するには、$\sigma_E/E < 10\,\%/\sqrt{E(MeV)}$ 程度が必要となる。また光電子増倍管が全体の 32%、光電子増倍管の表面での量子効率 20%とし，またシンチレータ中で光量の 50%を失うとする、このとき必要な発光量を x とすると、

   $$x \times 0.32 \times 0.2 \times \frac{1}{2} = 100$$

   を満たすのは x > 3125 光子/MeV = 18.5%アントラセンのときである。
3. 時間分解能が良い。バルーン内での 10cm 程度の位置分解能を要求するため、光電子増倍管までの到達時間は 1 ナノ秒以下である必要がある。そのためにはシンチレータの減衰定数は数ナノ秒以下がのぞましい。
4. 中性子のバックグラウンドを排除するために、中性子に起因するシンチレーション光とγ 線に起因するシンチレーション光を区別出来なければならない。
5. この他不純物が少ないこと、長期的に安定であることや安価であること、毒性が少ないことなどが要求されている。

最終的に KamLAND のために開発された液体シンチレータは、パラフィンオイル (N12) を全体の 80%使用し主溶媒としたものである．さらに光量を上げるためにベンゼン環を持つプソイドクメンを 20%混ぜてある。発光剤としては PPO を 1.5g/L 使用している。その性能諸表は次の通り．

発光量 57%　Anthracene

減衰長 10m (@λ = 400nm)

[1] アントラセン (Anthrasene) は初期の有機シンチレータより使用されている物質で、その発光量は、1.7×10^4 光子 / MeV。その他の各シンチレータの発光量はこれに対してどの程度の割合かで表現する。

引火点 $64°C$

このような性能を示している．

この液体シンチレータ $1200m^3$ が前述のバルーン内に入っている．バッファオイル層内にはバッファオイルが $1800m^3$ 入っている，このバッファオイルは $\mathrm{N12}$ が 47%，$\mathrm{P250}$ が 53%で構成されている．バルーン内のオイルとバッファオイル層内のオイルを合わせ合計 $3000m^3$ の有機溶媒を使用していることになる．

こういった実際の大規模実験で満たされるべき性能のうち，本研究では、作成した水ベースの液体シンチレータの発光量、透過率を調べる．

第4章　水ベース液体シンチレータの調合

前章まで説明した液体シンチレータは速い応答性や容易な大型可などの優れた点がある一方で，有機溶媒であるがゆえの有害性・可燃性があり，その取り扱いには危険がともなう．またそれらの性質は測定機器の設計などにも影響を与える．

このため例えば，より大型の KamLAND 実験などを仮想した場合，そこで使用される液体シンチレータに，より安全な物質を使用することの恩恵は多いと言える．

そこでこの章では水ベースの液体シンチレータの調合について研究する．水は有機溶媒に比べ安価に大量に入手でき，危険性はない．従って水ベースの液体シンチレータを調合することができれば安価に，安全性の高い実験を行なうことが出来るからである．

現在，液体シンチレータとして PPO などの発光剤にエネルギーを伝達する溶質として使われている物質は，ベンゼンやトルエンなどの芳香族の有機溶媒，つまり非極性の溶液である．これは水と混合しても混ざらず極性がある水側と，非極性のオイル側で 2 相に分離してしまう性質がある．

これらの液体を利用して水ベースの液体シンチレータを作成しようとしても 1 相からなる溶液が作れないため今までの液体シンチレータにはならない。しかし親水性基をもつ有機溶媒はその種類によっては水に溶かすことができる。

そこで本研究では水に溶けうる有機溶媒を探し、さらにそれらが充分水に溶けうる組み合わせを試すことで，充分発光剤を溶かすことができる調合を探した。

この章では、はじめに水と有機溶媒の溶解について述べ、つぎに溶媒の候補となる物質を探して調合した結果を述べる。

この章以降では，水ベースの液体シンチレータのことを WLS(Water Liquid Scintillator) と略して記述する．

4.1　溶解現象

溶ける (dessolve) ということばは、本来固体あるいは気体状態の物質が液体状態の物質と混ざり合い分子状に分散すると言う過程に用いられて来たが、実際は液体状態にある物質同士の混ざり合いの現象を含める事が多い。一般に 2 種類以上の物質が混ざり合い、一つの相 (phase) を作る過程を溶解 (dissolution) といい、生成する相を溶液 (solution) という。一つの相は全般に均一

なものであり、その構成物質は原子状あるいは分子状に相互に混ざり合っているもので、したがって溶解は分子状混合の過程とみなすことになる。

なお複数の相に別れ、相が異なるとは、その境界で性質が不連続に変化していることであり、連続的な濃度の勾配がある場合であっても一つの相と定義されている。

この節では、有機溶媒など溶解後に性質が変らない物質の溶解の仕方と、水とアルコールの混合のあり方を述べる。

4.1.1　溶解の仕方

いくつかの物質を互いに溶解させた時の状態には，使用した物質の全部または一部がイオンになる場合と，溶質がイオンに解離せず分子状で存在する場合と，分子やイオンが会合している場合などのいくつかの種類がある。

ここで、それらを物質の変化を伴わない場合と、物質の変化を伴う場合に分類して考えると、前者の例として多くの有機溶媒のような非電解質相互の溶解現象があり、後者として電解質の溶解がある。本章でもあるように WLS の開発にあたって一番難航したのは、水と有機溶媒の混合である，つまり発光剤を溶解する溶媒の作成である。この節では物質の変化を伴わない、水と有機溶媒の溶解現象について述べる。

4.1.2　溶解を支配する因子

そもそも分子構造の変化の無い溶解に関しては分子の大きさや分子間相互作用が似通った物質どうしはよく溶解するという経験則的なルールがある。ここでは分子の状態が溶解によって変化しないため、より乱雑で無秩序な状態をとろうとするエントロピー増大の効果が溶解の駆動力である。

室温での溶解の操作は、定温定圧と考えてよい。このとき自発的な変化はギブスの自由エネルギー (ΔG) が減少する方向にすすむ。その ΔG は、ΔH をエンタルピー変化，ΔS をエントロピー変化とすると，

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4.1}$$

であり、したがって自発的な変化，つまりこの場合溶解は ΔH が減る方向、ΔS が増える方向に進む。

有機溶媒という非電解質の溶解挙動を支配する因子は、高分子であるか低分子であるかといった分子の形状や、ファンデルワールス力や水素結合といった分子間相互作用である。分子の形状は主としてエントロピーを通して、分子間相互作用は主としてエンタルピーを通して溶解挙動に影響を与える。

分子間相互作用が、室温での熱運動のエネルギーを越えない場合、分子の状態は混合前と実質的に同じとみなすことができる。実際溶解熱はそれほど高くない。しかし越えた場合[1]には、物質

[1] 室温近くでの熱運動のエネルギーは 900cal/mol 程度であるのに対して水素結合、配位結合は、$5 \sim 10 kcal/mol$ とそれを上回る。

どうしでの会合が起こり、会合を起こした物質は会合体として溶液中に存在することになる。この液体を会合溶液 (associated solution) と呼ぶ。

ここでいくつかの言葉を説明しておく。

会合 分子間に水素結合、配位結合、疎水結合などのような比較的弱い結合力がはたらき、2 分子あるいはそれ以上の分子が結合して、比較的規則性のよい集合体を形成すること。規則性の高い分子化合物の形成やファン・デル・ワールス力による不規則な集合とは区別する。

溶媒和 溶液中で溶質分子またはイオンが比較的弱い力で溶媒分子と結合する現象。結合力として、水素結合や配位結合などがある。一般には結合する溶媒分子の数は一定ではない。図 4.1

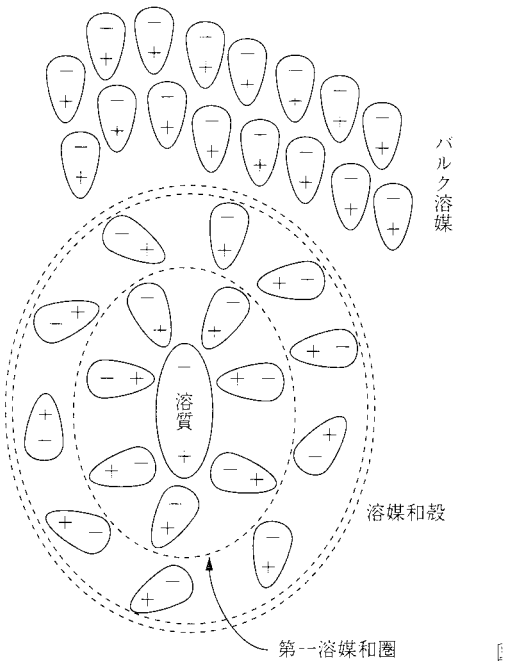


図 4.1: 極性分子の溶媒和の模式図

水和 水素結合性の会合、水を溶媒とするときの溶媒和

クラスター 分子や原子の数が数個から数十個程度の微小な化学種をクラスター (cluster) と呼ぶ。その状態をあらわすモデル。

コロイド 光学顕微鏡などでは認められないものの、原子や分子が低分子よりは大きい粒子として分散している状態。それぞれのコロイド粒子の直径は 1 ~ 5 0 0 nm 程度。会合により形成されたものを会合コロイドなどと呼ぶ。

ミセル 界面活性剤などの両親媒性物質を水に溶かすと、ある濃度以上で親水基を外に親油基を内に向けて会合する。これをミセルという。通常の界面活性剤が比較的低濃度でつくるミセルは、数十から数百の分子が直径数十 nm の球状に集まっている。

エマルション 乳濁液ともいう。液体中に液体粒子がコロイド粒子あるいはそれより粗大な粒子として分散し乳状をなすもの。油と水を混ぜて振れば一時的にエマルションを形成するが、すぐに 2 相に分離してしまう。

マイクロエマルション 界面活性剤の入った水溶液に多量の油を可溶可させると、光が散乱されて青みがかってみえる。これをマイクロエマルションという。マイクロエマルションはエマルションの粒子がちいさくなったものというよりは、ミセルが膨張したものである。

4.1.3　会合の影響

分子と分子が会合し、溶液中で会合体として存在するようになると溶解の仕方が複雑になってくる。一般に同種分子つまり溶媒分子どうし、溶質分子どうしで会合する場合は溶解度がちいさく、異種分子つまり溶媒-溶質間で会合する場合は溶解度が大きくなる。水、アルコールのように純溶媒状態で分子会合が顕著に起こっている溶媒は、特殊な溶解現象を示すことが多い。会合が溶解に与える寄与は、OH,NH_2、COOH、CO などの官能基をもつ場合顕著になる。

4.1.4　水の構造

液体の構造は気体や固体に比べ未だ良く理解されていない．液体においては分子が固体とほとんどかわらないほど密にならんで相互作用を持ちながら熱運動している． このときの液体の構造は全くの無秩序とは言えないが，かと言って結晶のように規則的な構造でもない．現在水の構造は，氷に似た構造を持つ部分 (クラスター) が点在し．そのクラスター間に水素結合しない水分子が介在し，図 4.2 のようになっていると考えられている．この構造が非極性の溶液の疎水性を生み出すと考えられている．[5], [6],[7].

4.1.5　炭化水素の疎水性

水は水素結合性溶媒として非常に良く使われる物質である．これに OH、NH_2 などの極性のある親水性基を混入すると溶けるが，これはこのとき水素結合性の会合、いわゆる水和が起きているためである。またポリエチレングリコールのような水溶性の高分子水溶液でもこの水和構造は形成され，かつその構造が非常に発達しする．このためこれらの物質はに水に良くとける。

一方親水性基がない炭化水素、つまり極性のない，もしくはとても弱い疎水性物質は水にほとんど溶けず 2 相に分かれて行く。これはかつて水分子と炭化水素の間になにかしらの反発力がはたらくためであるとか、水同士の相互作用のエネルギーとくらべて水-炭化水素の相互作用のエネルギーか小さく、その結果溶解にともなうエンタルピー変化、Δ H > 0 となってしまうため溶解する方向に変化が進まないためと考えられた。

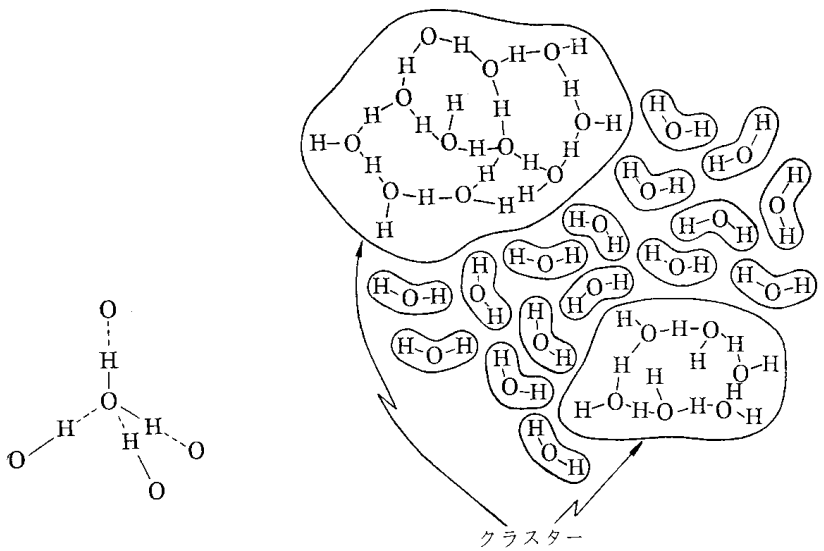


図 4.2: 水の構造とクラスター，右下は氷の構造正四面体の水素結合構造をとっている．

しかし実測によると溶解時の ΔH はほとんど 0 に近く、エントロピー変化 $\Delta S < 0$ になっていることがわかった。実は疎水性の分子と水が接触するとき、水の性質が変化し、水素結合による三次元構造の会合体を作ろうとする構造性の力が強化される。これは，水分子同士が形成するクラスター間の隙間に溶質分子が混入する際におこる現象として説明される．混入した溶質分子は水素結合力を持たないため，その溶質の近傍に存在する水分子は水素結合を持つ他の水分子に引き寄せられる．その結果、炭化水素鎖のまわりで水分子は炭素鎖から離れ氷状構造 (これを iceberg という) を形成しようとする。このときエントロピーの減少が起きる。そこで自発的変化として、アイスバーグを無くすために水は炭化水素ににまじろうとせず 2 相に分かれる。図 4.3 これが炭化水素、つまりいわゆる油が水に溶けない理由である。なおこのときの疎水性分子の近くにある水分子の状態を疎水性水和という。[3],[5],[6],[7],[8].

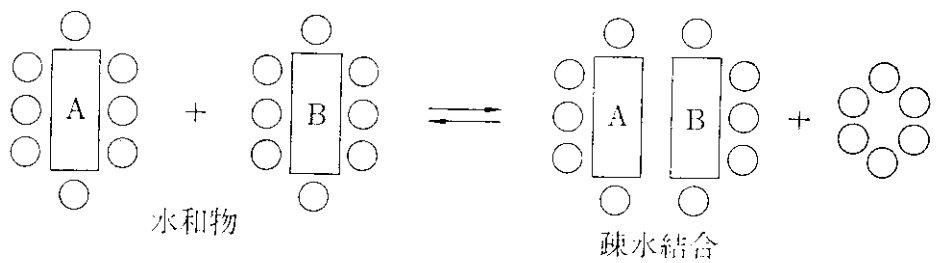


図 4.3: 疎水性結合, ○ は水分子，A,B はともに炭化水素

4.1.6　アルコールの混入と水の構造性

このように水に疎水性の液体を溶解することは難しい．こういった目的の際に水をエタノールやメタノール、アセトン、ジオキサンなどと混合し溶媒として用い 3 溶液系にすることがよく行われる。

水– アルコール混合溶液に，ある有機化合物を加えた場合には，溶液中に存在するアルコールの自己会合体が有機化合物の周囲を取り囲んだ状態となる．これを選択的溶媒和という．この結果，水を多く含んだ溶媒系であるにもかかわらず水は疎水性の液体にあまり接触しないことになると考えられる．このため 3 溶液系では液体の相互溶解度が上がると考えられている[2]. 参考資料によればこの時の水などの水酸基性溶媒の選択性は特筆に値するものがあるという．[5]．[6]．

また水に多量のエタノールを混入すると，その量によっては水素結合力が減り水の構造性が下がり，また逆に水素結合力が増え水の構造性が上がることも報告されている．[5]

このように水に直接有機溶媒を充分溶解することは難しい．そこで本実験は水にアルコールを溶かし溶剤とする方針をとった．上記のような水とアルコールによる溶媒の物性は知見が得られていないことも多い．そのため以降での本実験の調合にはある程度の試行錯誤が必要となる．

4.2　水ベースの液体シンチレータの調合

KamLAND 実験で使用されている液体シンチレータは、大型実験用に新しく開発されたものである。WLS を開発する動機の一つは，より大型のニュートリノ実験装置を開発することである，そこで KamLAND 実験の液体シンチレータの持つ性能を比較対象とした。そのほか以下のような方針で開発を行なった．

4.2.1　目標とする水含有量

水をベースにした液体シンチレータを作成する上で，水の含有量は任意に変えられる変数というわけではない．水含有量が多いと液体は分離白濁し WLS として使用できなくなる，一方あまり少ない水分量では，水を使用する恩恵が少ない．

そこで，水含有量をを何%以上にするか目標にするか決める．KamLAND で使用している有機溶媒の量は $3000m^3$ である．使用する有機溶媒の総量をこの程度に押えつつ一万トンクラスの液体シンチレータを作ることを考えると，全体の $70 \sim 80\%$ が水分になる必要がある．しかしながら水をベースにした液体シンチレータは全く新しい試みで，研究の初期段階ではどの程度のものが作成できるか検討をつけることが出来なかった．そこで最低５０%程度を確保するということを目安にした。

[2] 2 溶媒系に溶質を溶解した場合直接溶質を取り囲む溶媒が形成する領域を第一溶媒和圏，この第一溶媒和圏を取り囲む溶媒が形成する領域を第二溶媒和圏という．選択的溶媒和は第一溶媒圏，第二溶媒圏ともに起きていると考えられているが，第二溶媒圏での選択的溶媒和の挙動は良く分かっていない．

水自身はエネルギーの伝達を行なわないため，高発光量を得るためには，残りの 20 ~ 50%の物質が発光剤である PPO まで効率良くエネルギーを伝達しなければならない．そのためになるべく多く，ベンゼン環を持つ物質を溶かすことができる調合を探すことを方針にした．

なお市販のシンチレータカクテルとして入手できるものの中には、親水性で，水が可溶なものもある．しかしそれでも溶液を充分透明なままで水分を 10%以上にすることは難しいと言うことである。このことについて 4.5 に述べた．したがってこの研究は 50%以上の水を含んだ液体シンチレータの開発として始めてのものである．

4.2.2 発光量と透過率

発光量は KamLAND 実験における液体シンチレータが 57%アントラセンに達していることからこの値を目標にすることとした。透過率は、同じく 10m 程度を目標とした。

4.2.3 溶媒と溶質

本研究では KamLAND 実験で使われている PPO を溶質として使用した。PPO は多くの液体シンチレータに使用されており，実績があるためである．また液体シンチレータにおける溶媒とは、PPO などの発光物質に放射線からのエネルギーを伝達する物質のことであるが本実験は水をベースにしたシンチレータの開発研究であるので液体内にはエネルギー伝達には関与しない液体も存在する。そこで本節では混乱を避けるため、以降溶媒を構成する物質を第一、第二と分け話しを進める。第一溶媒は従来の溶媒つまりエネルギーの伝達物質のこととする。第二溶媒は第一溶媒を水に溶かすために添加する物質を指すことにする。ベースとなる水には蒸留水を使用する．

4.2.4 第一溶媒の選択

現在まで WLS が存在しなかった理由としては以下のようなことが考えられる，

1. 水は放射線の励起エネルギーを伝達できない。
2. 一般に発光剤では図 2.2 のようにベンゼン環が数個組み合わされた非極性の有機物質であるため水にほとんど溶けない。
3. 発光剤を溶かす溶媒も同様の理由で水にほとんどとけない．

こういった問題を克服するために以下の条件にかなう溶媒を水と混合することにした．

1. 放射線のエネルギーを伝達することができるベンゼン環 (σ 電子、π 電子) を持つ物質．
2. 水に充分溶けることができる。

品名	示性式	分子量	融点	溶解度 (水に対して)	引火点
シクロヘキサノール	$C_6H_{11}OH$	100.16	$25.15°C$	$3.6\%(20°C)$	$68°C$
ジオキサン	$(CH_2)_4O_2$	88.10	$11.80°C$	あらゆる割合で溶解	$12.2°C$
フェノール	C_6H_5OH	94.11	$40.90°C$	$65.3°C$ 以上ではあらゆる割合で溶解 . それ以下では 2 相に分離	$79.4°C$
o-クレゾール	$C_5H_4CH_3OH$	108.13	$30.94°C$	$2.2\%(25°C)$	$81.1°C$
ベンジルアルコール	$C_6H_5 - CH_2OH$	108.14	$-15.3°C$	$3.8\%(20°C)$	$100.6°C$
フタリルアルコール	$C_6H_4(CH_2OH)_2 - 1,2$	–	–	–	–

表 4.1: 第一溶媒の候補

3. 発光剤を溶かす事ができる。

有機溶媒が水に溶けるためには極性基を持つことが必要である . なかでも水と性質のよく似た OH 基は理想的である . 有機溶媒は数多く存在するがこれらの条件に合うものは限られている . 溶剤ハンドブック [3] から見つけた , 第一溶媒の候補となる物質を表 4.1 に示す .

このうちフェノールとクレゾールは毒性があり危険性が高く , フタリルアルコールは非常に高価であったため本研究では候補から外した . 従って本研究では , 第一溶媒の候補として , ベンジルアルコール , ジオキサン , シクロヘキサノールを使用した .

4.2.5　調合の目安

有機溶媒が水に溶解しうる濃度には限界があり , それを超えた場合溶液は分離または白濁するために光透過率のチェックが必要である . しかし調合では第一溶媒と第二溶媒の種類や濃度などの組合せが多いため , 第一溶媒と第二溶媒そして水を調合した後に , それが WLS の候補になるかどうかを判断する際には , まず肉眼で十分混合しているかどうかで判断した .

しかし肉眼での確認は , 透過率に関して必要条件ではあっても十分条件ではないので肉眼で溶解が確認できた調合に関しては透過率を測定することにした .

4.3　2 溶媒系

水ベースの液体シンチレータを作成する上で理想的には , 水 + 第一溶媒 + 発光剤 の組合せが良い . そこで初めに , 水に第一溶媒と PPO を溶かす実験を行なった . 第一溶媒はベンジルアルコー

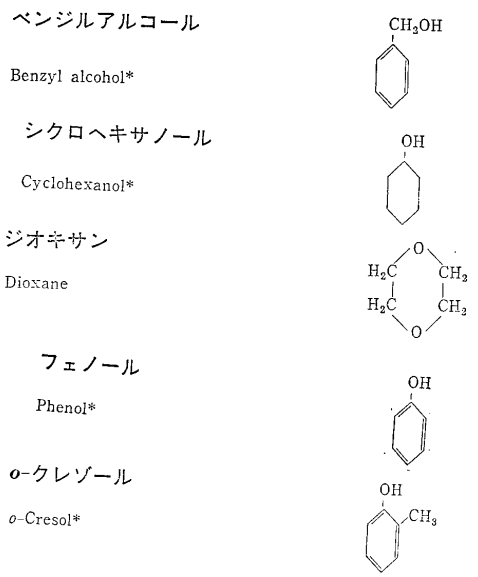


図 4.4:

ル，ジオキサン，シクロヘキサノールを使用した．

4.3.1 水とベンジルアルコール

表 4.1 のうちでベンジルアルコールは，ベンゼン環をもつ一方で，ヒドロキシル基を持つため，水にある程度は可溶であることから第一溶媒として有望だと考えられる．しかし同表のように，ベンジルアルコールは水に溶けるがわずか 3.8%である．この溶媒濃度は温度依存性があるため，本実験では 3.5%の水溶液をつくりその溶液に対して溶けうる PPO を調べたところ最大で $0.35g/\ell$ だった．

次章で示されるようにその状態での発光量を測ったが信号の頻度が上がり，またわずかに高いエネルギーの発光があることはわかったがチェレンコフ光に紛れており，正確発光量を測定するには至らなかったため次章ではその上限のみ示した．

4.3.2 水とシクロヘキサノール

シクロヘキサンは有機液体シンチレータとして使用されており，エネルギー伝達の効果がある．そのため水に可溶なシクロヘキサノールも第一溶媒候補として選んだ．実験では，表 4.1 のように水に対する溶解度は 3. 6%であったため 3.5%水溶液を作成して実験した．この時の PPO 溶解度は $0.4g/\ell$ であった．

その溶液の発光量は 4.3.1 と同じようにわずかに高いエネルギーの発光があったがチェレンコフ光に紛れており，正確に発光量を測定するには至らなかった．

4.3.3　水とジオキサン

ジオキサンは有機液体シンチレータに使用されている．また予備実験としてジオキサンの性質を調べたところ，ジオキサンは水によく溶け，またジオキサンに PPO は十分よくとけた ($10g/\ell$までは確認) ため第一溶媒として候補に挙げた．

水 50%以上のジオキサン水溶液に PPO を溶かしたところ，ほとんど PPO を溶かさなかった．($0.025g/\ell$ 以下)．ジオキサンは水と混合すると PPO を溶かさなくなると分かった．

4.3.4　まとめ

以上の結果から，試した物質は親水基を持っていて水に可溶であるが，その溶解濃度は小さく，充分な発光量を得るにはいたらなかった．

2 溶媒系では有効な組合せは発見できなかった．

4.4　3 溶媒系

前節のように水に第一溶媒のみを溶かし，高発光量を得ることが出来なかったため，4.1.4 で述べたようにアルコールなど，水によく溶解し，芳香族を溶解しうる液体を水に混ぜ第一溶媒の溶解促進を図った．

この節ではまず第二溶媒の候補を探し，次に第一溶媒，発光剤とともに水に混合し 1 相の溶液になるかを調べた．

4.4.1　第二溶媒の種類

第二溶媒の薬品に要求される性質として，

1. 水に溶けることができる．
2. 有機溶媒 (芳香族) に溶けることができる．
3. 発光剤を溶かすことができる．

があげられる，この条件で溶剤ハンドブックから表 4.2 のような物質を選定した．

各候補を第一溶質と組合せ，さらに水と混合した．エチレングリコールやグリセリンは，メタノールやエタノールほと芳香族を溶かす物質ではないがヒドロキシル基を複数持ち水に可溶あるので試用した．

品名	示性式	分子量	融点	溶解度 (水に対して)	引火点
メタノール	CH_3OH	32.04	$-97.49°C$	無限大	$16.0°C$
エタノール	CH_3CH_2OH	46.07	$-114.5°C$	無限大	$16°C$
1-プロパノール	$CH_3CH_2CH_2OH$	60.09	$-126.2°C$	無限大	$27°C$
2-プロパノール	$(CH_3)_2CHOH$	60.09	$-89.5°C$	無限大	$11.7°C$
2-ブタノール	$CH_3CH_2OHCHCH_3$	74.12	$-114.7°C$	$12.5\%(20°C)$	$24.4°C$
tert-ブチルアルコール	$(CH_3)_3COH$	74.12	$25.55°C$	無限大	$8.9°C$
tert-ペンチルアルコール	$(CH_3)_2OHCCH_2CH_3$	88.15	$-11.9°C$	$17.7\%(30°C)$	$21°C$
エチレングリコール	$HOCH_2CH_2OH$	62.07	$-12.6°C$	自由に混合	$111.1°C$
グリセリン	$HOCH_2CHOHCH_2OH$	92.09	$18.18°C$	任意の割合で混合	$177°C$
アセトン	CH_3COCH_3	58.08	$-94.7°C$	無限大	$-17.8°C$
アセトニトリル	CH_3CN	41.05	$-43.83°C$	無限大	$5.6°C$
DMSO	$(CH_3)_2SO$	78.13	$18.54°C$	–	$95°C$

表 4.2: 第二溶媒の候補

このうちアセトニトリルと DMSO は毒性が高いので実際には使用しなかった．またジオキサンは，危険性も毒性が高かったのだが液体シンチレータで使われている実績がある．

4.4.2　分離と白濁

第一溶媒として選定した液体は，わずかであっても水に溶解する物質である．第二溶媒は第一溶媒の水への溶解量を増やすために混ぜる物質である．

一般にこのような 3 物質系の組合せでは，液体同士の相互溶解度は増える．つまり，この節で実験を行なう 3 溶媒系では 2 溶媒系よりも第一溶媒の溶液全体への溶解量は増えることになる．

以下に述べる薬品の組合せでは, 水が 50% 以上含まれることを条件にしたため，多くの場合で液体は極性のある液体の相と非極性の 液体の相の分離した．そして分離せず混ざる組合せであっても溶液が白濁してしまい透過率が低いものになることが多かった。

溶剤に関する文献で述べられている，“溶解する” という現象は，溶解後の溶液の透過率には言及していない場合が多い．したがって水ベースの液体シンチレータに求められる ,『分離していないこと』,『透過率が十分であること』, については液体を作成してから一つ一つ確かめることが必要になる．

4.4.3　第一溶媒と第二溶媒の組合せ

表 4.1 と表 4.2 を使用した種々の組合せの試行の結果から，図 4.3 に水を 50%以上にした場合で，かつ第一溶媒が 15%以上溶けたものをまとめた．

第一溶媒	第二溶媒	各水分量での第一溶媒の最高濃度			
		水 50%	水 60%	水 70%	水 80%
ベンジルアルコール	アセトン	20%	12%	7%	4%
	エタノール	23%	15%	9%	5%
	ジオキサン	20%	10%	9%	5%
	2-プロパノール	17%	9%	8%	5%
シクロヘキサノール	エタノール	20%	-	-	-
ジオキサン	エタノール	20%	-	-	-
	2-プロパノール	30%	-	-	-

表 4.3: 水 50%でかつ第一溶媒が 15%以上溶けた組合せ

これらの情報を見やすい形に直すために化学で使われる 3 物質系の相互溶解をあらわす 3 角形の図があるので, それにプロットし，図 4.7, 図 4.8, 図 4.9, 図 4.10 に載せた．

3 角形内の任意の点は，3 つの物質の調合の割合を示している．図 4.5 において，ある点を貫いて左下に延びる直線は，下辺と交わった点 (A) でその辺が表す物質の割合を示す．

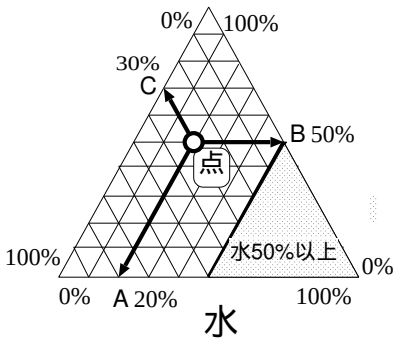


図 4.5: 図の見方

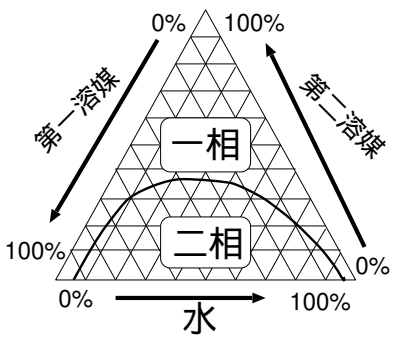


図 4.6: 均一な組合せと分離する組合せ

また同様に，その点から右に延びる直線は右辺との交点 (B) で右辺の物質の割合を，左上に延びる直線は左辺との交点 (C) で左辺の物質の割合を示している．従って，$A + B + C = 100\%$ となっている．

この図に, 水 50%を示す線がある．4.2.1 で述べた水分量 50%以上というのはこの線より右の領域である．同様に目標水分量の 80%も描いてある．従って今後これらの図を見る時は水 50%より右側の領域に注目して議論を進める．

図 4.6 で，扇型に描かれた曲線は作成した溶液が，均一な 1 相になるか分離して 2 相になるかを分けている．曲線より上が 1 相となる領域，下が 2 相となる領域である．図 4.7 と図 4.8 を見比べると第二溶媒にエタノールを使っている場合は, メタノールを使っている場合より曲線の山が低い．同様にジオキサンや 2 ープロパノールの溶解曲線の山は，ベンジルアルコールより低くなっている．

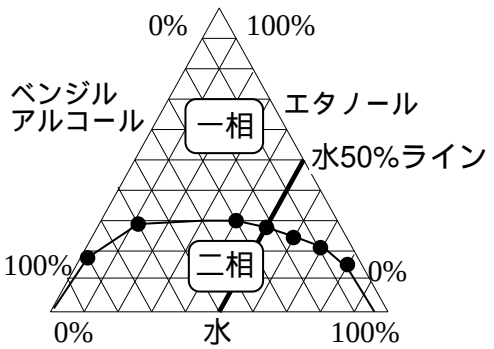


図 4.7: 水，エタノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度

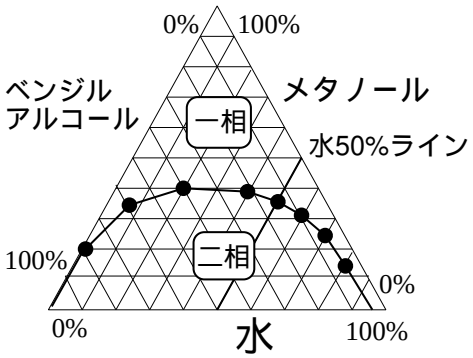


図 4.8: 水，メタノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度

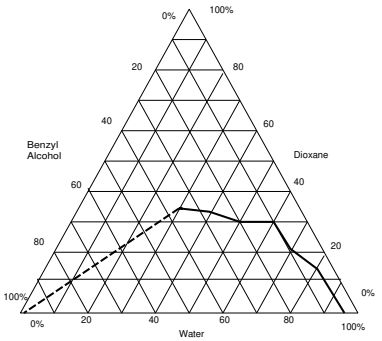


図 4.9: 水，ジオキサン，ベンジルアルコール系での相互溶解度

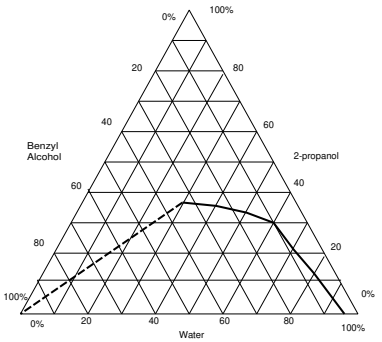


図 4.10: 水，2-プロパノール，ベンジルアルコール系での相互溶解度

全般的に水分量を増やすにつれて第一溶媒が溶解する量が減っていった．

シクロヘキサノールとジオキサンを第一溶媒にする組合せに関しては，発光していることが確認できなかったためそれ以降の調合は行なわなかった．

また，その構造から性質が似ていると思われる，メタノールとエタノール，そして 1-プロパノールと 2-プロパノールは，メチル基の数や位置が異なるためそれぞれ後者の方がベンジルアルコールをよく溶かした．

4.4.4 PPO の溶解

前述のような組合せで溶解後に分離しなかった溶液であっても，そこに PPO を溶かすと，2 相に分離してしまう傾向が見られた．このとき実験で溶かした PPO は，$0.2g/\ell$(ベンジルアルコールに対しては 12g/l まで)．以下，図 4.4 にその結果をしめす．

第一溶媒	第二溶媒	各水分量でのバイアル内の状態			
		50%	60%	70%	80%
ベンジルアルコール	アセトン	PPO は浮遊	PPO は浮遊	PPO は浮遊	PPO は浮遊
	エタノール	23%	15%	2 相に分離	2 相に分離
	ジオキサン	20%	2 相に分離	2 相に分離	2 相に分離
	2-プロパノール	17%	2 相に分離	2 相に分離	2 相に分離
シクロヘキサノール	エタノール	20%	-	-	-
ジオキサン	エタノール	20%	-	-	-
	2-プロパノール	30%	-	-	-

表 4.4: 図 4.3 に PPO をまぜた際の結果，溶けた場合は数字のまま

アセトンを使った場合，PPO がバイアル内に浮遊し，ほとんど溶けなかったため調合をやめた．なおアセトン 100 %であれば PPO は溶ける．

また，第一溶媒にベンジルアルコールを使って溶液を作成した場合に，そのベンジルアルコールの濃度が 10%以下であると PPO を混ぜた際に溶液が 2 相に別れてしまった．親水基をもたない PPO が液中でやはり疎水性のあるベンジルアルコールと結びついたためと思わる．

4.4.5 まとめ

最終的に，液体シンチレータとして使えそうな組合せは，第一溶媒にベンジルアルコールを使う組合せのみだった．その組合せで，水が 50% 程度の溶液をいくつか作ることが出来た．そこで作成した液体シンチレータ同士の比較を行なうために，次章の発光量の測定では，表の水が 50%の時の組合せの溶液を主に使用した．また第一溶媒の水への溶解量を増やすという第二溶媒の機能を持つもののなかには，その溶解の結果 PPO を溶かさなくなる物質もあった，この原因を理解すれば，第二溶媒の選択肢も増えるだろう．

4.5　界面活性剤

有機物が OH,NH_2,COOH などの親水基を持つ場合、一分子中に疎水基と親水基があるバランス (HLB,hydrophilic lyophilic balance) で含まれると、その分子は、水-空気、水-油といった境界面に吸着され、界面活性 (sueface active) を起こす。これらの物質の水溶液ではその濃度が分子分散の飽和値以上になると数十以上の分子が極性部分を外に非極性部分を内に向けて会合し、ミセル (micelle) を形成する。ミセルを持つ溶液は分子分散の状態にはないが透明で安定な分子会合分散の状態にあるといえる[3]．この時ミセルの内部に疎水性の分子を溶かすことができる．そこでこの水と炭化水素を二相に分けることなく混合できる性質を利用して、WLS の製作を試みた。ただし炭化水素が増え分散粒子が一定サイズ以上になると、目に見える形で液体中に存在するようになり、沈降する，これをもって溶解の限界であると判断することにした．

4.5.1　シンチレータカクテル

液体シンチレーターには数多くの調合が発表され，そして使用されている．そのなかで試料溶液に添加するだけで，すぐに計測ができるいわゆるシンチレーターカクテルというものがある．調合の手間が省け，油溶性試料のみならず水溶性試料にもに適用ため，本研究にも使用できる可能性がある．

これらの調合が水溶性であるといっても一般に水の含有率が高いほど計数効率は下がってしまいどの水分含有量でも許されるわけではなく，どのシンチレーターにも適切な範囲の水含有量がある．

ここでは代表的なシンチレータカクテルとして同仁堂の Scintisol EX-H と Scintisol 500 を使って，実験した結果を述べる．

4.5.2　Scintisol EX-H

Scintisol EX-H は，バックグラウンド値も低く環境試料中極微量放射線など，他のカクテルでは困難な極低レベルの放射線も，精度良く測定できるカクテルとして使われている．

このカクテルでは水が 10-20%の間は 2 液に分離してしまい、測定が不可能になる。また 20%を超えるとゾル化してしまい，透過率が著しく悪くなり本研究にはそぐわないものだった．

4.5.3　Scintisol 500

シンチゾール 500 は，幅広い含水領域を有するカクテルで，酸及びアルカリに対するクエンチング抵抗が大きく，調合後短時間で測定可能な状態 となる特長がある。

このカクテルでは，混入する水が 20%以下の場合，はっきりとした 2 相に分離した．また 30%以上にすると，もはや分離せず 1 相になるのであるが．相の下部が部分的に白濁してしまった その

[3]本来の定義に寄れば、界面活性剤の溶液は溶液とは言いがたいが、会合溶液、コロイド溶液として溶液の一つとして取り扱われることが多い。

結果，透過率は低くなるため WLS としては使用できない．

4.5.4 まとめ

市販の水溶性のシンチレータは，水を溶かすことはできたが今回目標としている量の水分では WLS としての使用はできなかった．そのほか石鹸や洗剤を使って，ベンジルアルコールを溶かしてみたがいずれも 10%程度になると白濁し分離していった．いづれも内部に多くの油分を保持した溶液中のコロイドは大きくなりすぎ，液中に均等に分散していられなくなり沈降したのだと思われる．

4.6 まとめ

今回，試した範囲では，水を多く使った液体シンチレータを作る上で，第一溶媒を充分量溶かすためのアルコールの使用は欠かせなかった ．

ベンジルアルコールを第一溶媒としたときに混ざることなく 2 相にわかれた組合せは多い．そういったサンプルを見ると 2 相にわかれた液相のうちで，水がベースとなる相と，ベンジルアルコールがベースとなる相で，第二溶媒はそのどちらに溶解していた．それは第一溶媒と水が一つの相を作り第二溶媒が別の相を作るということはないからといえる. もちろんもしそういった組合せが存在すれば第二溶媒は必要ない．

こういったの分離の際にアルコールがどちらに溶解するかという性質はアルコールの種類に依存していた．

各第二溶媒が，水とベンジルアルコールのどちらに溶解したかをみると．表 4.5 のようになった．

品名	分子式	メチル基，炭素原子の数	100% 水への溶解度	分離した場合アルコールが溶解した相	水 50% の時のベンジルアルコール最大溶解量
メタノール	CH_3-OH	1	無限大	水	15%
エタノール	CH_3CH_2-OH	2	無限大	水	20%
2-プロパノール	CH_3CH_2-OH $CH_3/$	3	無限大	ベンジルアルコール	17%
1-プロパノール	$CH_3CH_2CH_2-OH$	3	無限大	ベンジルアルコール	-
2-ブタノール	$CH_3CH_2CHCH_3$	4	12.5%	ベンジルアルコール	-
tert-ブチルアルコール	CH_3 CH_3C-OH CH_3	4	無限大	ベンジルアルコール	-

表 4.5: 水，ベンジルアルコール，アルコール 3 溶媒系での各アルコールの親水性の度合い

図のように，このベンジルアルコール，エタノール，水という 3 溶媒系でのアルコールの親水性としては，エタノールと，2-プロパノールの境よりメチル基，炭素原子が少なければ親水性の，多ければ疎水性の性質が強くなる傾向を示した．そこでこの実験から，ベンジルアルコールの溶解に関してはエタノールが比較的よい第二溶媒であるとわかり，以降の発光量計測の際に使用した．

さらによい第二溶媒としては，このエタノールと 2-プロパノールの間の親水性をしめす物質があるのではないかと思った．しかしメタノール，エタノールといったメチル基の数が一つずつ変化するシリーズでは該当する物質はない．そこで第二溶媒を探す指針として，メチル基とヒドロキシル基の組合せを探すことが必要であると思われたため，ヒドロキシル基をそれぞれ 2 個，3 個もつエチレングリコールとグリセリンを試した．しかし，これらはベンジルアルコールをほとんど溶かさず良い結果はでなかった．こういった性質はメチル基とヒドロキシル基の比が決めると考えられる．これらと似た，しかしメチル基とヒドロキシル基の比が異なる他の物質を使用すればもっとよい第二溶媒になる可能性がある．

実は水とアルコールなどを混合することで，今まで溶かしにくかった有機溶媒をとかすことができる可能性も示唆されている (巻末付録)．今回試さなかったが，Scintisol500 のように水溶性の液体シンチレータを，エタノールと一緒に水に溶かして作成する溶液も，WLS になる可能性があると考えられる．

第5章　発光量の測定

シンチレータでは，入射した家電粒子の持つエネルギーによって発光剤が励起し発光するが，この時の単位エネルギー当たりに発光され，そして観測に至るフォトン数は，シンチレータによって異なる．このフォトン数を発光量と呼ぶ．

3.3 の KamLAND で使用される液体シンチレータの例のように，こエネルギー分解能を上げるため発光量は多いほどよい．

前章ではまず WLS が分離せずに存在することを目標に調合を行なった．そしてその結果いくつかの溶液を得た．この章ではそれた前章で作った液体の発光量を測定した結果を述べる．使用したのは前章で作成した 2 溶媒系，3 溶媒系の WLS と，本章で用意したそれらの液体との比較用に溶液である．

この章では，まず使用した測定装置を示す．次に光量較正を行なったうえで行なった各液体の光量測定の結果述べた．

5.1　測定方法

作成した液体の発光量を調べるための方法として ^{60}Co が放つγ 線のコンプトンエッジを比較することにした．

図 5.1 からわかるように，^{60}Co が ^{60}Ni に崩壊する際に，1.17MeV と 1.33MeV の 2 種類のγ 線が放出される．LS の発光の過程としてはγ 線が液中の電子を反跳し，分子をイオン化させる．その電子が芳香族の不飽和結合を励起すると考えられる．これらのエネルギーのγ 線と 分子の相互作用は，図 5.2 からコンプトン効果が支配的であるとわかる．

そのコンプトン効果は光子と電子が衝突して電子が散乱される現象である．(図 5.3)

コンプトン散乱によって，その際反跳電子が持つエネルギー E_c は，

$$E_c = E_\gamma \frac{\alpha\ (1-cos\theta)}{1+\alpha\ (1-cos\theta)}\ ,\ \alpha\ \equiv \frac{E_\gamma}{m_0c^2}$$

で表される．

ここで m_0c^2 は電子の静止質量で,0.511MeV である．

E_c は，$\theta = 180^\circ$ のときに最大になることがわかる．そのとき E_c は，

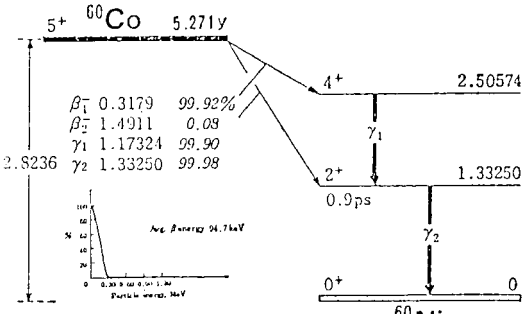


図 5.1: ^{60}Co の崩壊図

$$E_c(max) = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{m_0c^2}{2E_\gamma}}$$

となる．この値をコンプトンエッジと呼ぶ．実際は液体シンチレータは，上の 2 本のエネルギーを区別できるほど分解能がよくないので，この 2 本のγ 線がほぼ同じ確率でおきることから 2 本の平均値 1.25MeV をコンプトンエッジとして使う．すると，上の $E_c(max)$ は 1.038MeV となる．以降の測定ではこのピークが作るコンプトンエッジを発光量の比較に用いる．

測定されたヒストグラムからコンプトンエッジを読みとる際の分解能の影響を避けるために，図 5.4 のようにピークの $\frac{1}{2}$ を与えるチャンネル数を採ることにした．

5.1.1　測定装置

図 5.5 に，光量測定用の実験装置の模式図を示した．使用した光電子増倍管は 2inch である．光電子増倍管の光電面に試料をいれたバイアルをオプティカルグリースで接合させる．これらをケースで覆い光が洩れないようにする．

光電子増倍管の陽極から 2 つの信号を取りだし一方をディスクリミネーターを通して ADC のゲート側へ，もう一方にはディレイをかけて CAMAC の ADC のシグナル側へ入力する．

^{60}Co はケースの側面に固定しγ 線を照射した．

5.1.2　光量の較正

測定した表 5.1 に, バイクロン社製の市販されている液体シンチレータのカタログ値を示す．

そしてそこから得たデータを図 5.6 と図 5.7 に示す．

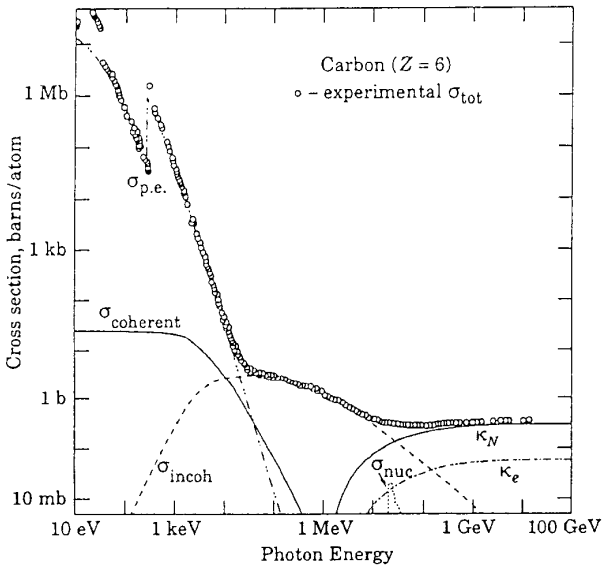


図 5.2: γ 線と炭素の反応断面積 .

品名	発光量 % アントラセン	最大発光波長 nm	密度	引火点 $^{\circ}C$
BC519	60	425	0.875	74
BC517H	52	425	0.86	81

表 5.1: バイクロン社製の液体シンチレータのカタログ値

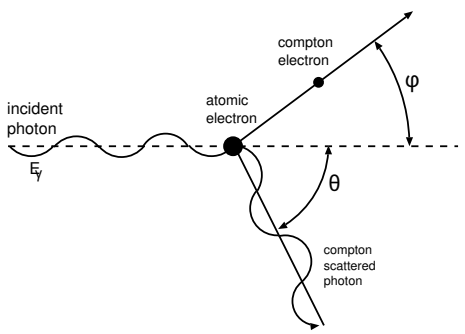


図 5.3: コンプトン効果 .

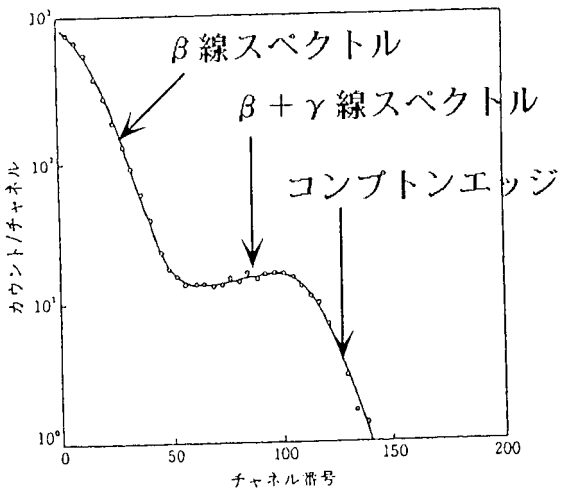


図 5.4: コンプトンエッジの良み方

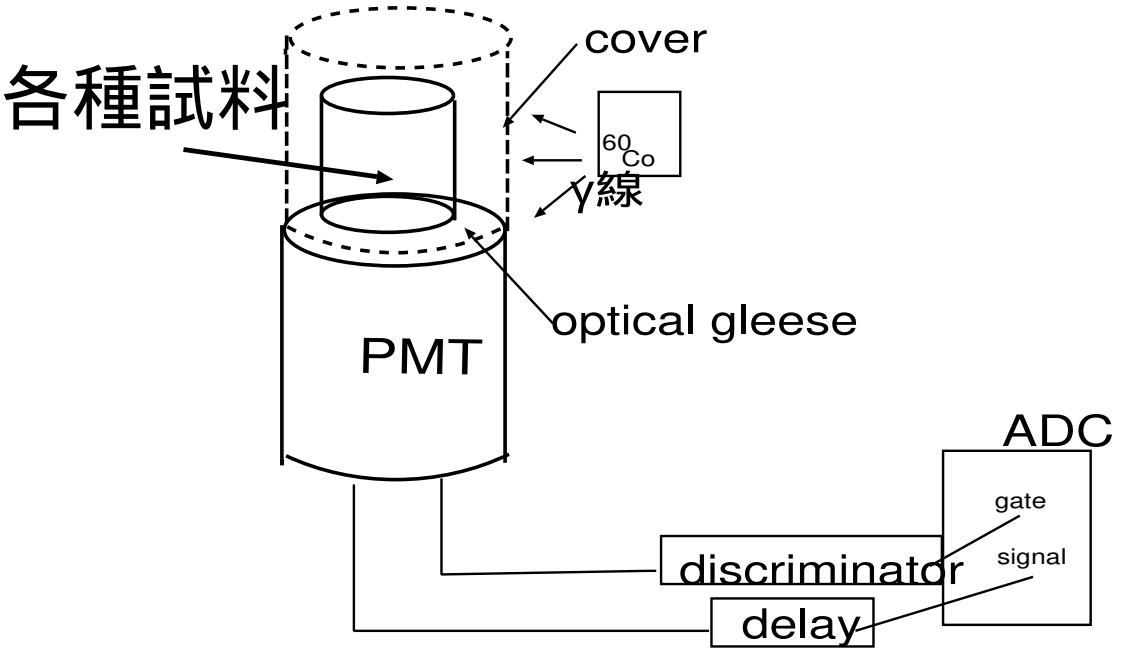


図 5.5: 測定装置

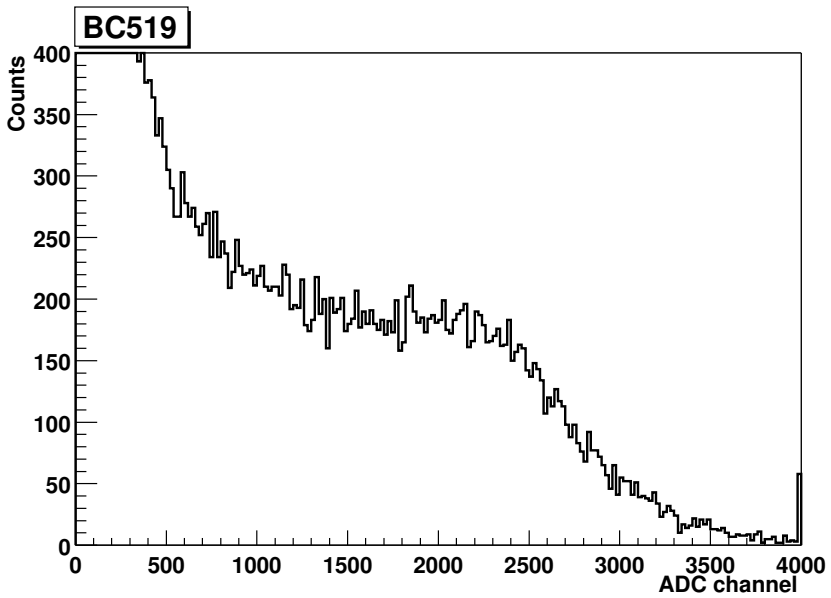


図 5.6: $BC519$

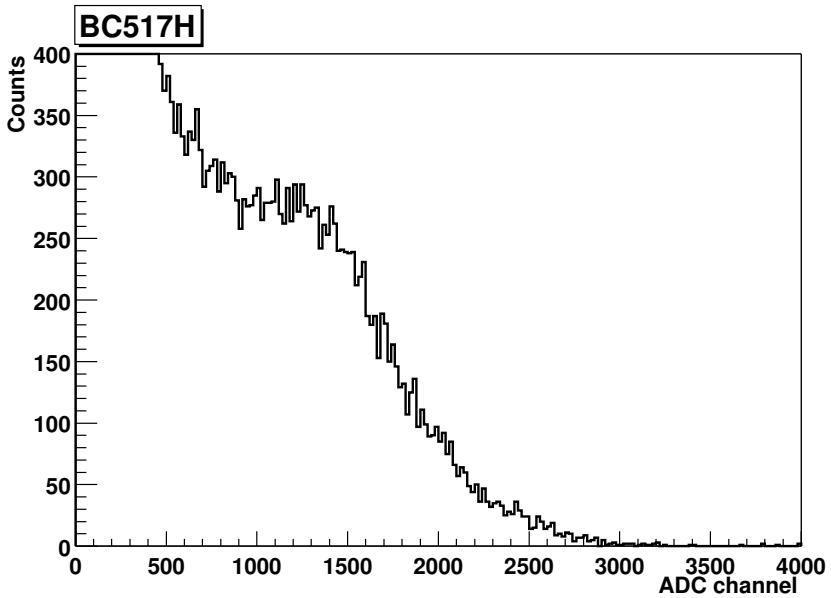


図 5.7: $BC517$

横軸は ADC のチャンネルで縦軸はカウント数である．図 5.6 と図 5.7 からコンプトンエッジを読みとる．

品名	発光量	読みとった ADC チャンネル
BC519	60	2710
BC517H	52	1910

表 5.2: バイクロン社液体シンチレータでのコンプトンエッジの読みとり結果

となった．これをグラフとして図 5.8 にのせた．

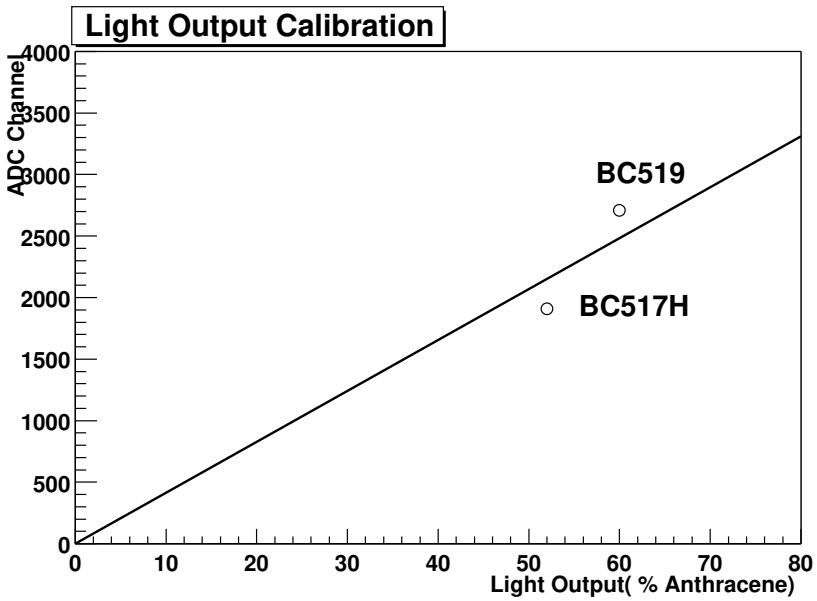


図 5.8: バイクロン社の液体シンチレータの光量と ADC チャンネルの関係

図 5.8 には較正直線を描いた．その式は，

$$ADCchannel = LightOutput \times 41.4$$

である．以降の液体の発光量はこれをもとに計算する．ただしそれぞれの点は直線から 12%程度ずれている．これはコンプトンエッジの読みとり時の誤差によるものが大きいと思われるので今後の数値にも同様の誤差を考えなければならない．

5.2 シンチレーション光の発光量測定

前章の結論から，使用する第一溶媒はベンジルアルコールに決定した．この物質といろいろな組合せでつくった溶液の発光量を測定した．

5.2.1 水とベンジルアルコール

前章のように水に直接溶かすことができる第一溶媒として，ベンジルアルコール，ジオキサン，シクロヘキサノールを選んだ．そしてそれらを水と混合した結果では，ベンジルアルコールとシクロヘキサノールは，わずかに水に溶解し，またわずかに PPO を溶かした．いずれも発光量は少なく，数字を出すにはいたらなかった．ここでは，ベンジルアルコール水溶液に PPO を溶解した溶液の発光量の測定結果を述べる．

図 4.1 のようにベンジルアルコールの水への溶解度は 3.8%である．そこで 3.5% ベンジルアルコール水溶液をつくり以下 4 つの組合せで PMT からの信号を測定し比較した．ただし，この測定の際に得られた PMT からの信号が前述の実験装置では比較対照できないほど弱かったため，図 ??にあるように途中にプリアンプを挿入して信号を増幅し測定した．本稿では，この 5.3.1 だけの設定である．その後，測定にたえうる程度の発光が得られるようになり，かえって増幅しすぎ信号が ADC チャンネルからあふれるようになったため 5.3.2 以降では，このプリアンプは外してある．

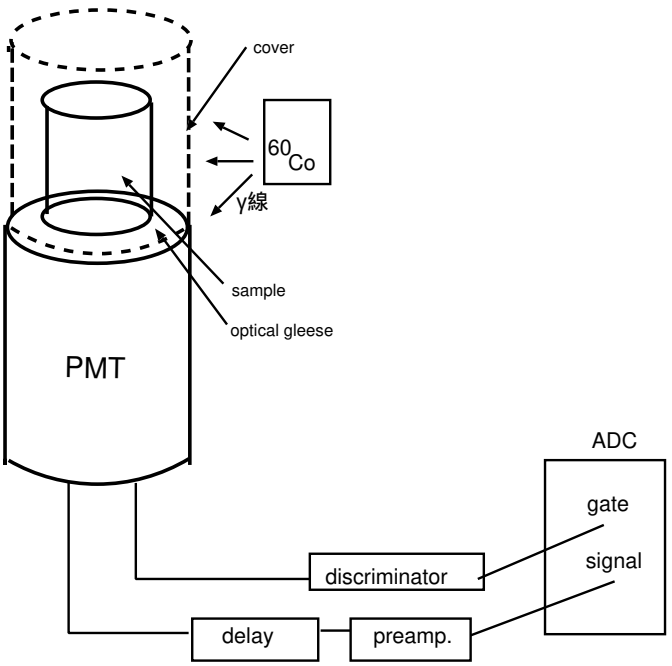


図 5.9: 測定装置 (プリアンプを使用)

PPO が $0.35g/\ell$ 相当というのは，この溶液に対する最大濃度である．計測時間はいずれも 100 秒．

1. 3.5% ベンジルアルコール水溶液 +　　PPO なし　　+ ソースなし．
2. 3.5% ベンジルアルコール水溶液 + $0.35g/\ell$ 相当 PPO + ソースなし．
3. 3.5% ベンジルアルコール水溶液 +　　PPO なし　　+^{60}Co.
4. 3.5% ベンジルアルコール水溶液 + $0.35g/\ell$ 相当 PPO + ^{60}Co.

図 5.10 は，試料 1 と試料 2 の比較である．実線は 2 番，点線は 1 番である．PPO が入った 2 番の方がわずかではあるが PPO のない 1 番より信号の頻度が増えているのがわかる．その差分は恐らく PPO からのシンチレーション光だと思われる．

図 5.11 は，3 番と 4 番の比較である．実線は 4 番，点線は 3 番である．いずれの発光も 5.10 と比べると発光量と信号の頻度が増していることがわかる．これは ^{60}Co がγ 線によって起こしたチェレンコフ光によるものと思われる．ここでも PPO が入った 4 番がシンチレーション光を出している分，PPO のはいってない 3 番の発光量をわずかにを上回っていることがわかる．
4 番はわずかとはいえシンチレーション光を出しているとは言えるものの，その量は少なくコンプトンエッジを読みとって，発光量が何 % アントラセンと結論できない．そこで，発光量の上限を計算した．なお以下では，このプリアンプを使用したセットアップでのペデスタルの値を差し引いて計算してある．

図 5.11 の PPO が入った溶液のヒストグラムを読むと コンプトンエッジ ≤ 95 であった．また図 5.12 に $0.5g/\ell$PPO を溶解した 100%ベンジルアルコールのこのセットアップでの測定結果を示した．この時のコンプトンエッジは 2010 である．表 5.4 よりこれは，14.5%Anthracene である．従って図 5.11 のコンプトンエッジの値はこのセットアップにおいては，0.69%Anthracene に相当する．そこで図 5.11 での発光量の上限値は 0.69%Anthracene となった．

また，水チェレンコフ光はこれらの結果は液中の第一溶媒の量と発光剤の量が少ないためであるので，前章のようにそれらをより溶かすことが出来るアルコールを混入した, 3 溶媒系の液体を使う実験に移った．

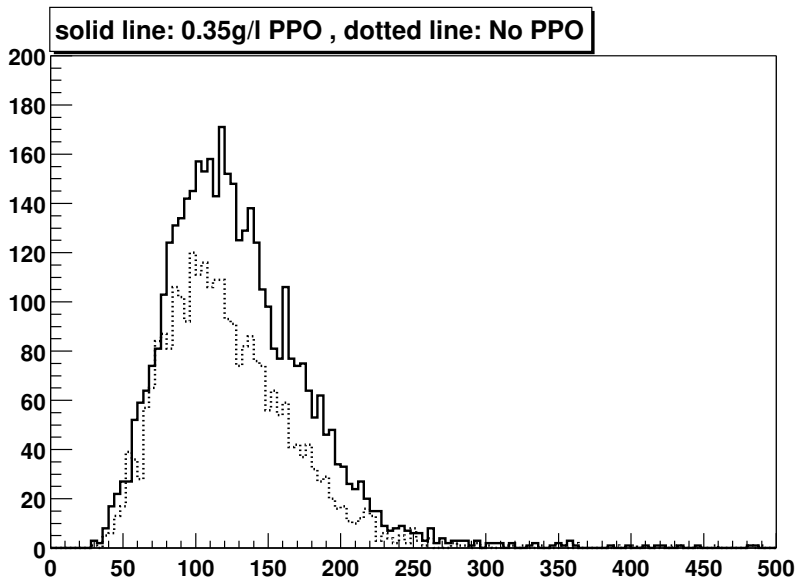


図 5.10: 環境放射線のみによる発光の測定．実線は PPO があるとき，点線は PPO がないとき

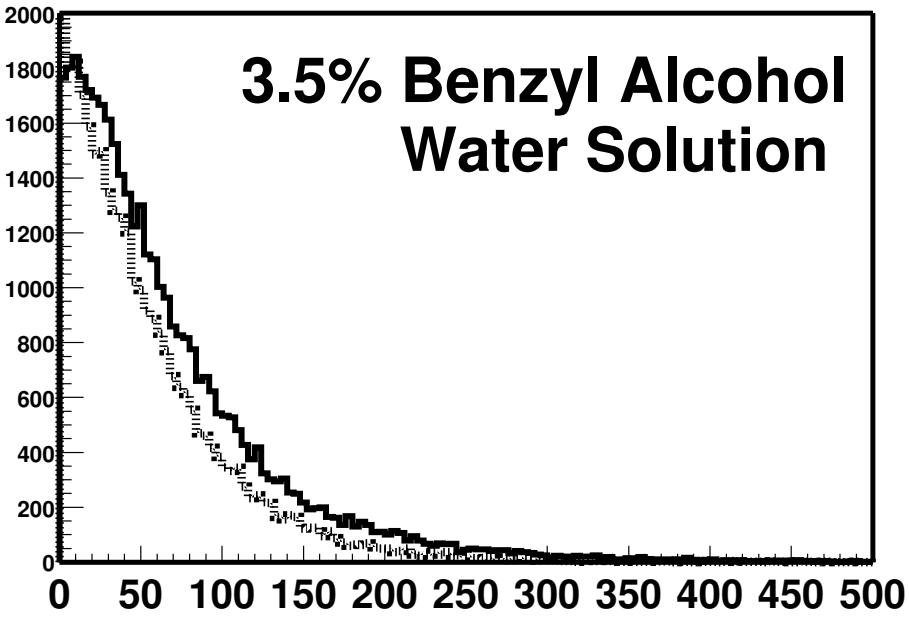


図 5.11: ^{60}Co をソースとしたときの発光の測定．実線は PPO があるとき，点線は PPO がないとき

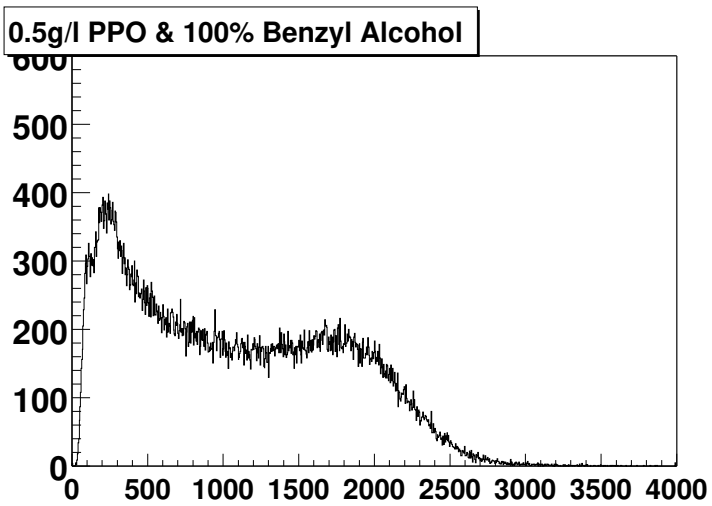


図 5.12: プリアンプを使用したセットアップでの $0.5g/\ell$PPO,100%ベンジルアルコールの発光量．線源 ^{60}Co.cf 表 5.4

5.2.2　第一溶媒としてシクロヘキサノールとジオキサンとベンジルアルコールを使用した時の比較

4.4.4 のように，3 溶媒系の溶液としていくつかの組合せが，水が 50%以上という条件で分離せずに存在した．

ここでは 第一溶媒に表 4.1 のシクロヘキサノール，ジオキサン，ベンジルアルコールを使った場合の溶液で発光量を測定し，その結果について述べる．

実験で使用した溶液の調合は以下の 4 通り．PPO 濃度は，$2.0g/\ell$ である．

1. シクロヘキサン 20%+エタノール 30%+水 50%
2. ジオキサン 20%+エタノール 30%+水 50%
3. ジオキサン 30%+2-プロパノール 20%+水 50%
4. ベンジルアルコール 20%+エタノール 30%+水 50%

それらの発光量を計測したスペクトルは，図 5.13 のようになった．

まず 1 ~ 3 番に比べ 4 番が強く発光していること分かる．

その 1 ~ 3 番では，発光のエネルギーが低くコンプトンエッジが読めない．また，3 番のヒストグラムを見ると，高エネルギー側のテールがジオキサンを 30% 使用した場合に 1 番，2 番よりもわずかに長く伸びていることがわかる．これはジオキサンには，有機液体シンチレータにも使

われているようにエネルギー伝達物質としての機能があるためと思われる．

ここで実験した物質中では，第一溶媒としてベンジルアルコールのみがコンプトンエッジを読みとることができた．

シクロヘキサノールとジオキサンを第一溶媒にする組合せに関して，は，シクロヘキサノールは二重結合がないために発光しなかったと思われるが，ジオキサンはそれ自体では，第一溶質として液体シンチレータに使用されるのにもかかわらず，わずかな発光しか得られなかったのは意外だった．

そこで以降では第一溶媒としてベンジルアルコールを使用し，いろいろな第二溶媒との組合せを調べた．

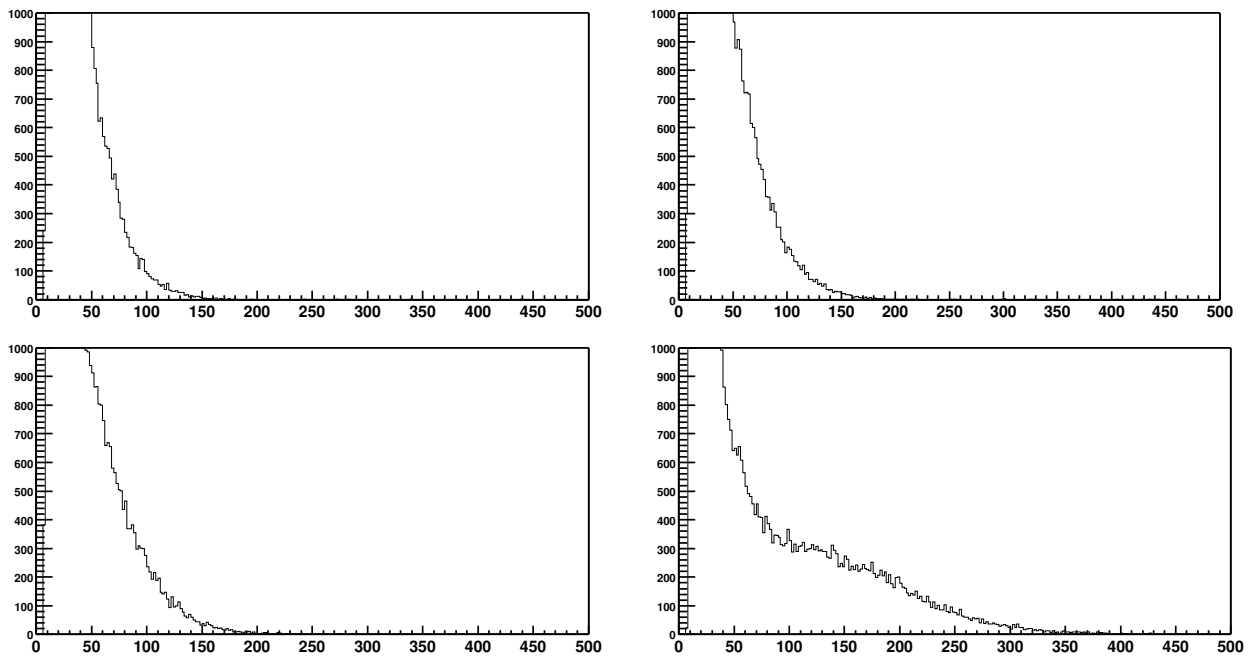


図 5.13: 第一溶媒としてベンジルアルコール，シクロヘキサンまたはジオキサンを使用したときの発光量

5.2.3 ベンジルアルコールと PPO

前節で，第一溶媒としてベンジルアルコールが有用であると思われた．そこでここでは，ベンジルアルコール自体の性質を調べるためベンジルアルコールに対して PPO のみを色々な濃度で溶解し，それぞれの液体の ^{60}Co に対する発光量を測定した． 各 PPO 濃度は，以下の１１通り．

$0.50g/\ell$	$0.67g/\ell$	$0.89g/\ell$	$1.00g/\ell$
$1.17g/\ell$	$1.34g/\ell$	$1.50g/\ell$	$2.00g/\ell$
$2.60g/\ell$	$7.00g/\ell$	$12.0g/\ell$	-

表 5.3: 測定した PPO 濃度

図 5.14,5.15,5.16 に結果を表す．

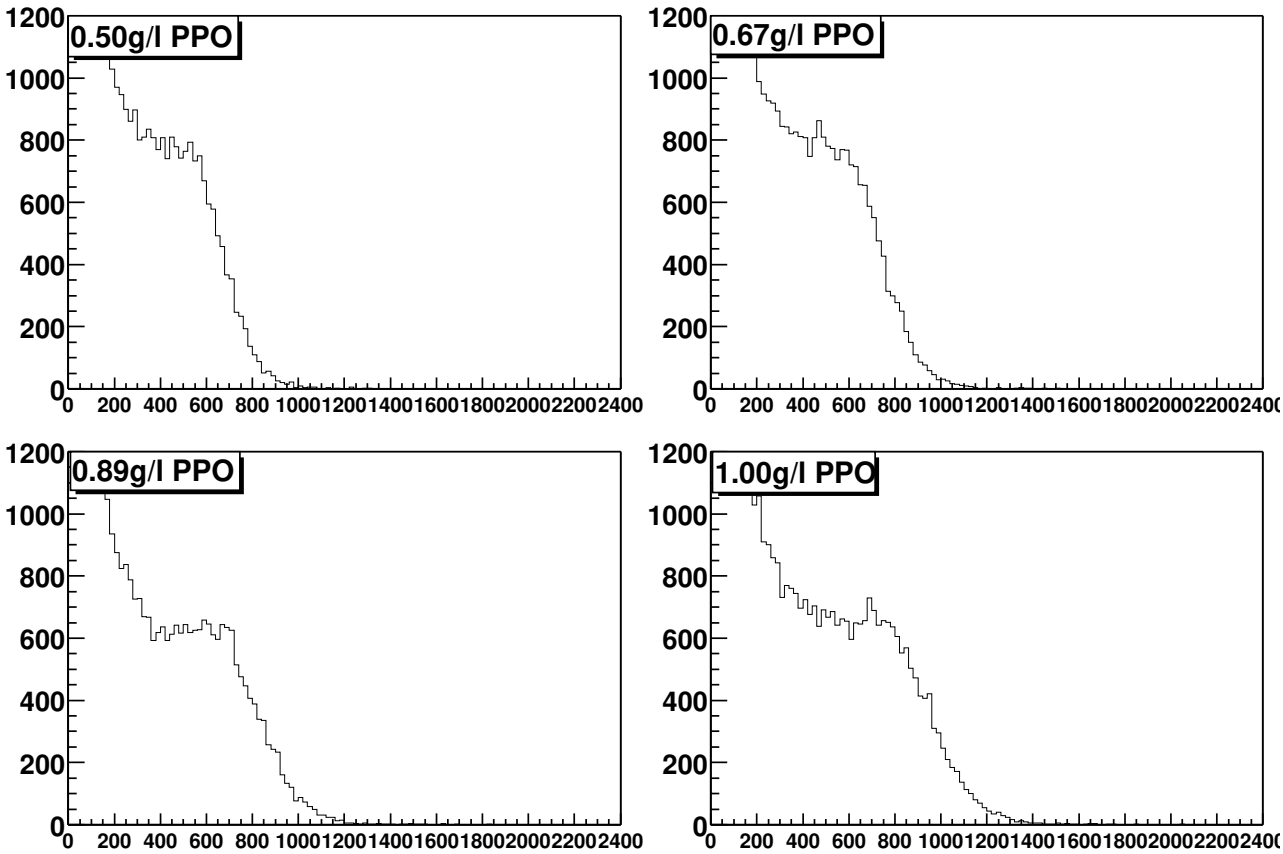


図 5.14: 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数

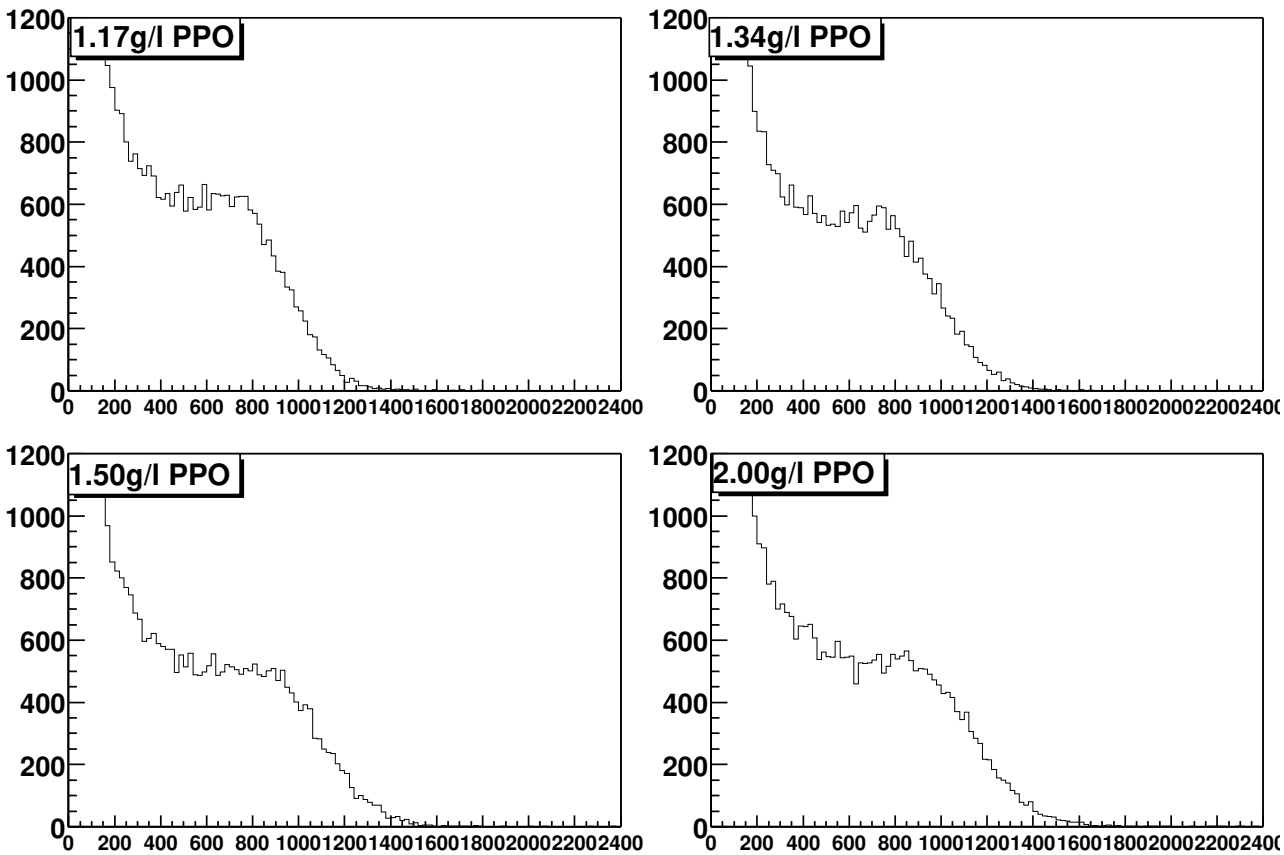


図 5.15: 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数

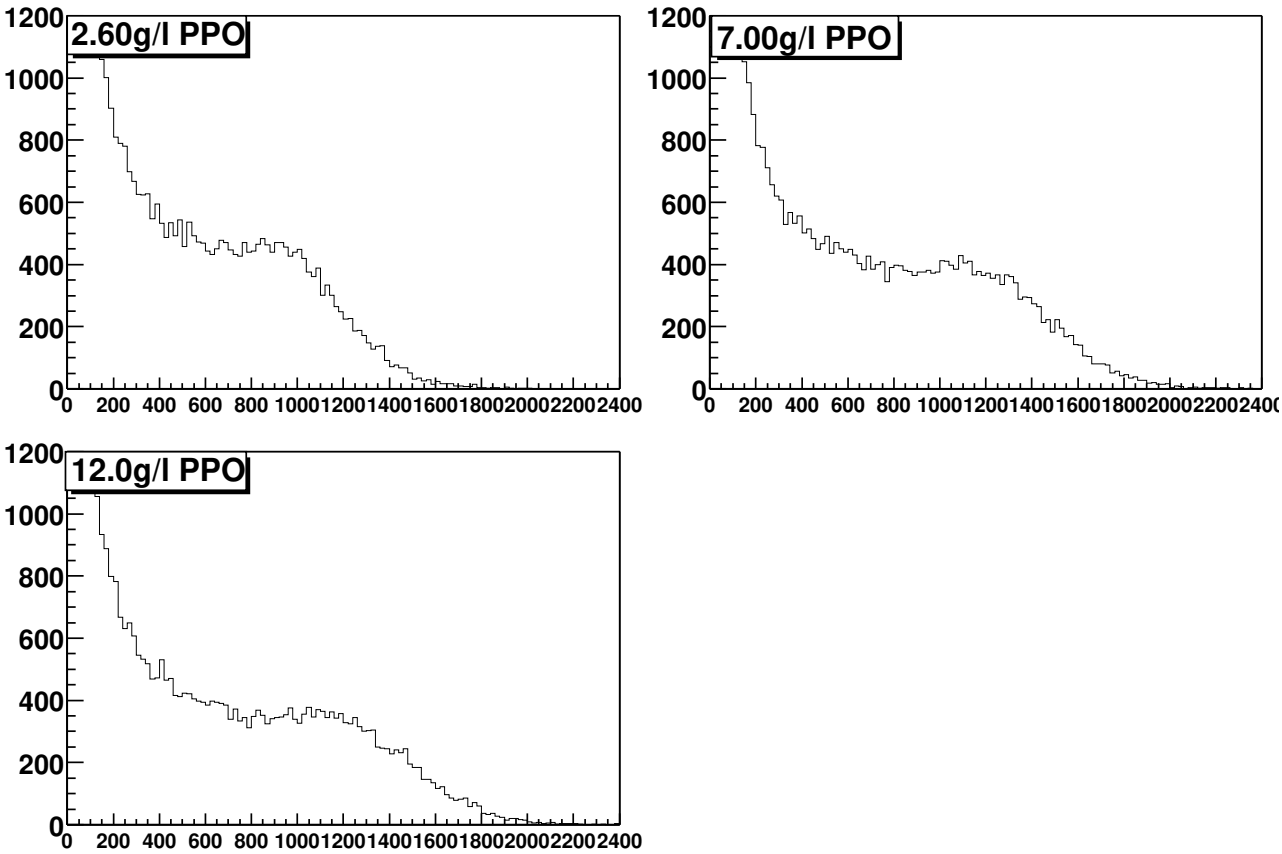


図 5.16: 各 PPO 濃度での 100% ベンジルアルコールの発光量．いずれも横軸が ADC チャンネル，縦軸が計数

図 5.14,5.15,5.16 のそれぞれのヒストグラムからコンプトンエッジを読みとり，結果を表 5.4 にまとめた．

また，この表から，PPO 濃度に対する発光量のグラフを作った．図 5.17 に示す．

PPO 濃度	0.50	0.67	0.89	1.00	1.17	1.34
コンプトンエッジ	600	665	750	885	890	920
発光量 %Anthracene	14.5	16.1	18.1	21.4	21.5	22.2
PPO 濃度	1.50	2.00	2.60	7.00	12.0	-
コンプトンエッジ	1060	1100	1145	1455	1465	-
発光量 %Anthracene	25.6	26.6	27.7	31.5	35.4	-

表 5.4: 各 PPO 濃度でのコンプトンエッジの ADC チャンネル

この図を見ると，PPO 濃度が，$0.50g/\ell$ から $3g/\ell$ にかけて発光量が急激に立ち上がり，また $4g/\ell$ 以降ではあまり変化がないことが読みとれた．したがって，加えるべき発光剤の量は，~数 g/ℓ あれば充分であることがわかった．

図 5.17 に現れる発光量はエネルギー伝達物質としてのベンジルアルコールをほぼ 100% 含んでいる液体のものである．一方，本研究では，水を溶液の 50% 以上含有することを目標としている．水は放射線のエネルギーを発光剤まで伝達しないことから作成する WLS は，ベンジルアルコールを第一溶媒に使用する限り，この図の発光量を超えないと思われる．

今回 WLS を調合するにあたって，発光量の濃度に関しては制約はない，しかしあまり PPO 濃度が低くては，コンプトンエッジが見にくい，そこで本研究では，以降の発光量測定の際に各種の溶液間での比較を行なうことを考え，PPO 濃度を 2.6g/l とすることにした.

5.2.4 ベンジルアルコールとエタノールと PPO

ここでは，ベンジルアルコールの濃度と発光量の関係を調べた．ただし水に対してベンジルアルコールは任意の濃度では溶解できないので，溶媒としてエタノールを使った．エタノールも水と同様に放射線のエネルギーは伝達できない．

示した表は水を使わずに，ベンジルアルコールとエタノールで調合した溶液のものである．これは，後にベンジルアルコールとエタノールと水を使用した場合の水の影響をみるためのもので

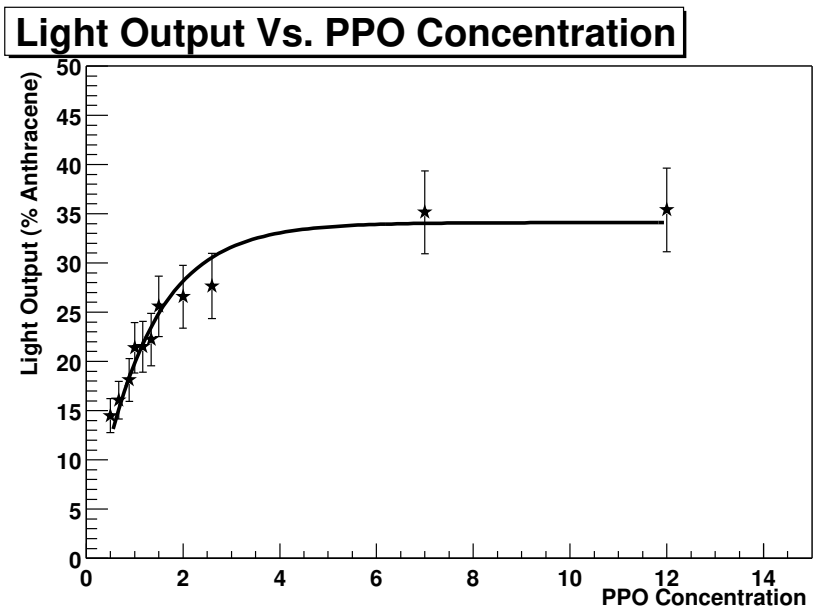


図 5.17: 100% ベンジルアルコールでの PPO 濃度に対する発光量の変化．

ある．

PPO 濃度はいずれも 2.6g/L とした．測定した溶液の調合は以下の１２通り．
図 5.18,5.19,5.20 にそのスペクトルを示す．

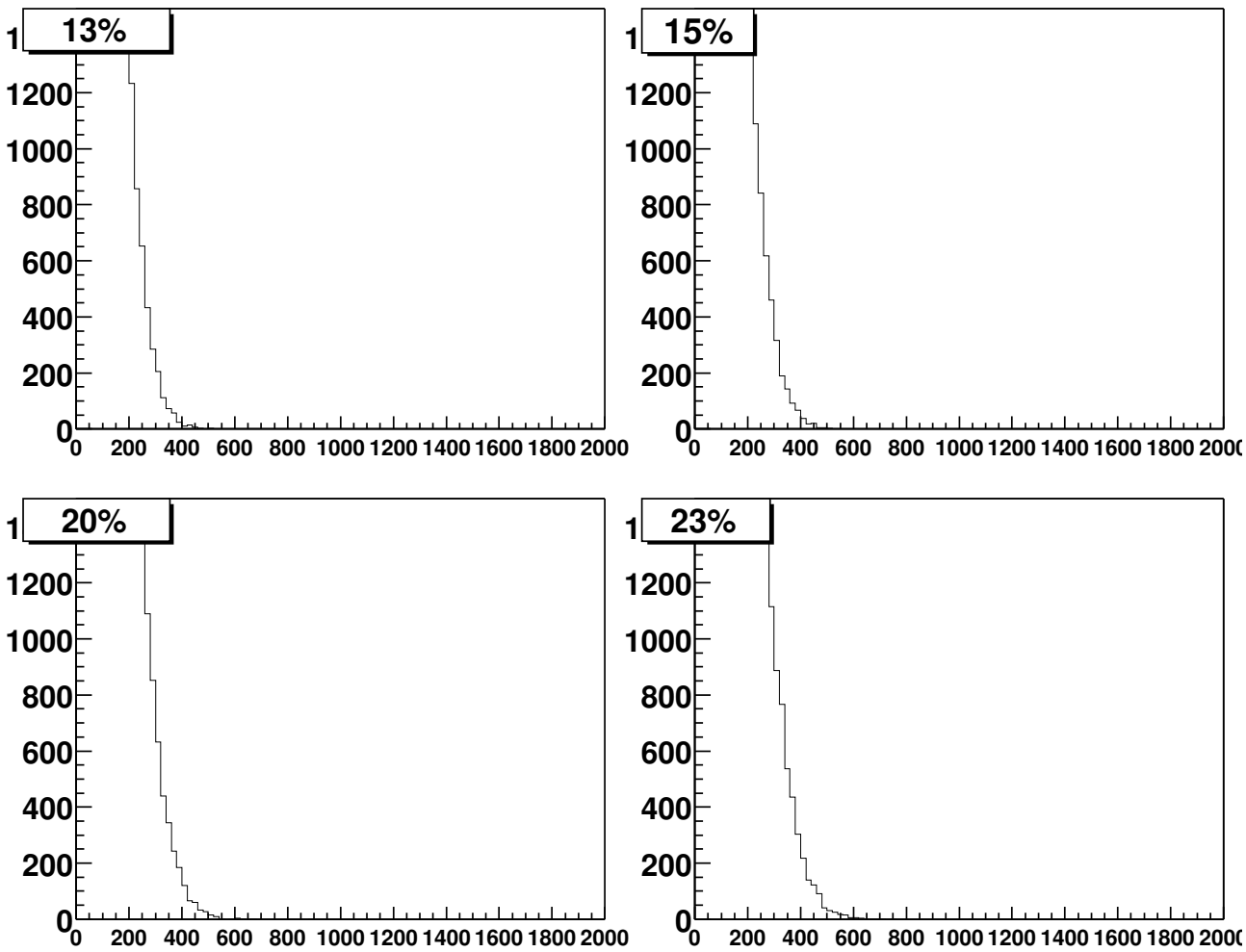


図 5.18: エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量．

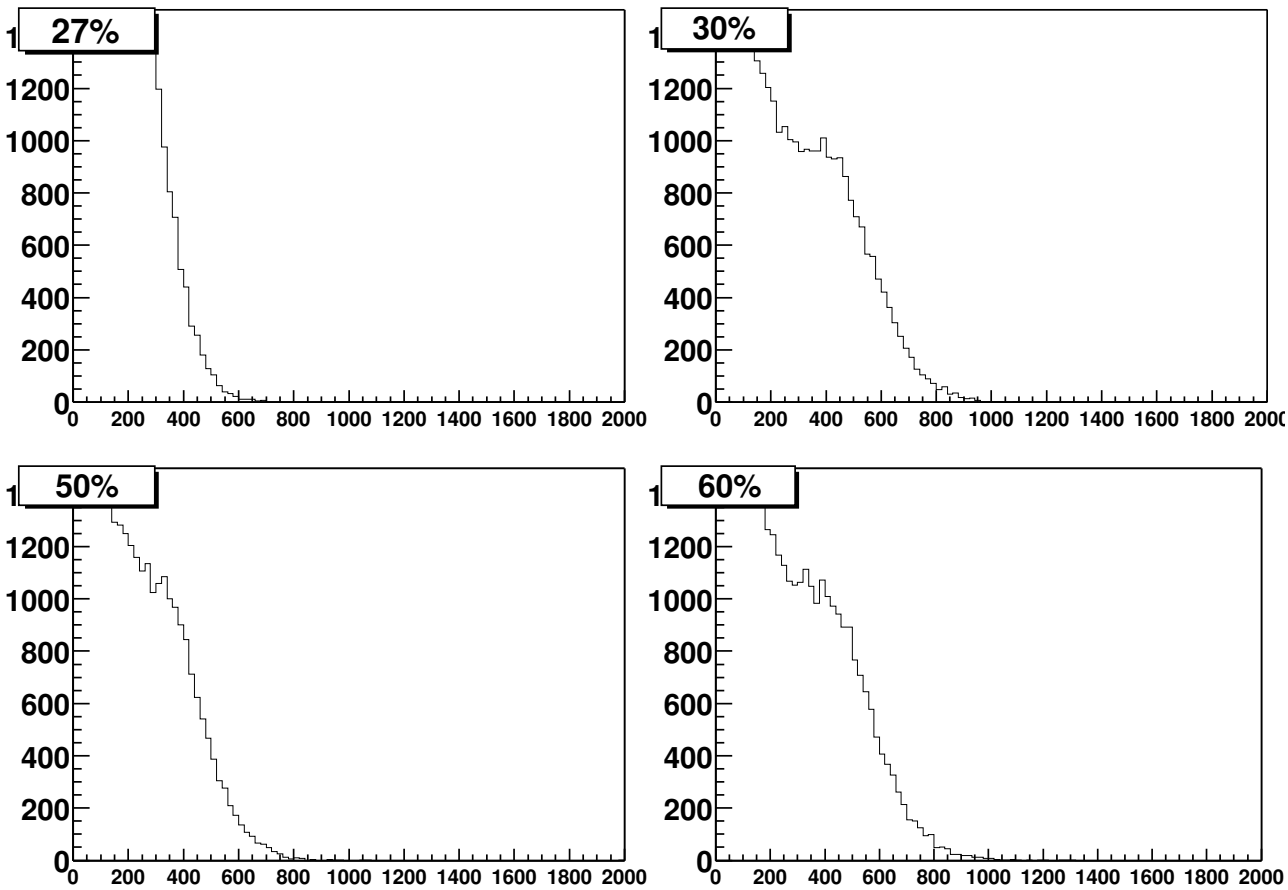


図 5.19: エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量．

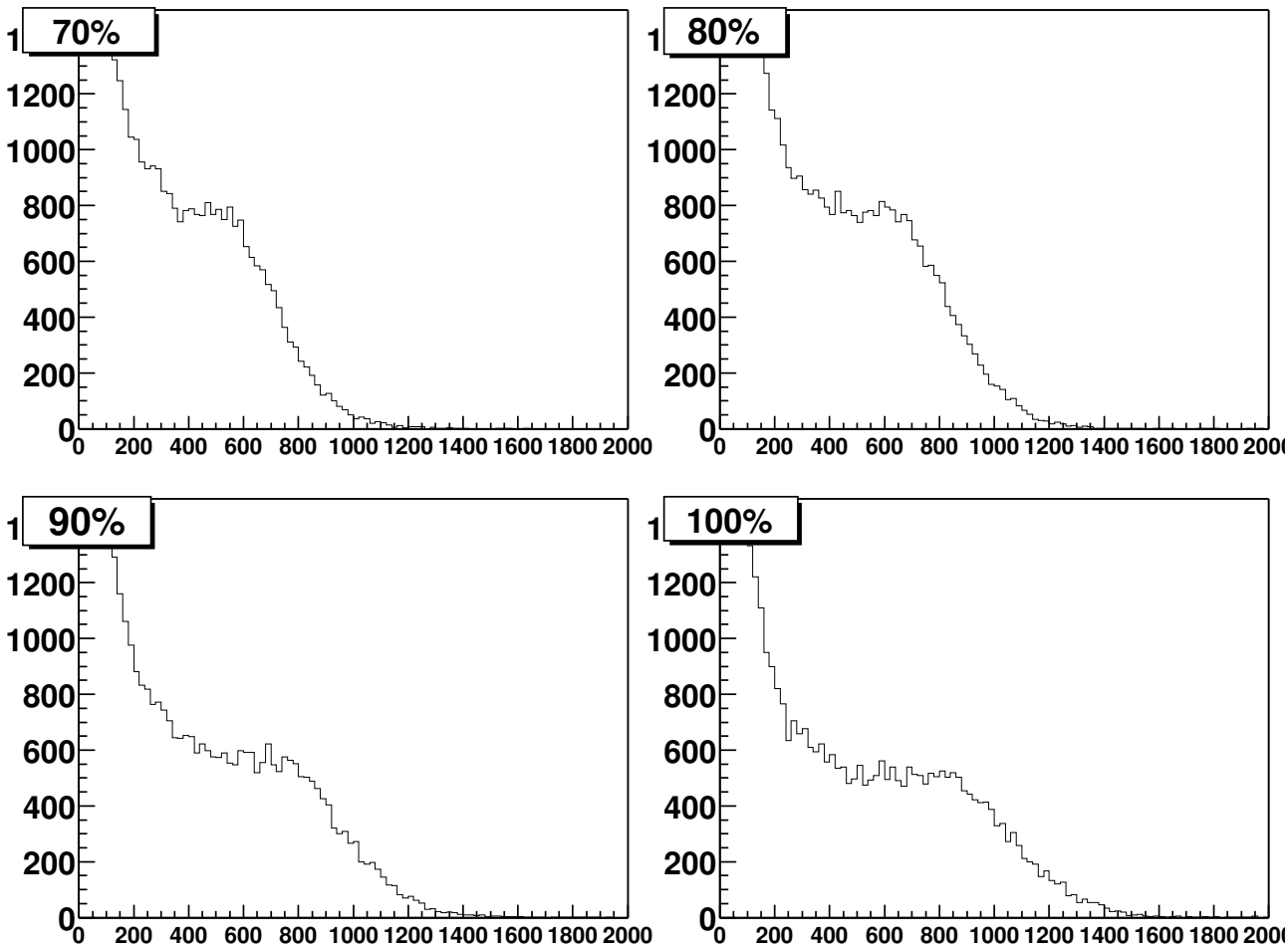


図 5.20: エタノール溶液中の各ベンジルアルコール濃度での発光量．

図 5.18, 図 5.19，図 5.20 から，それぞれのヒストグラムのコンプトンエッジを読みとり，発光量を求めた．表 5.5 のようになった．

これをもとにベンジルアルコール濃度に対する発光量のグラフを作った．図 5.21．ただしベンジルアルコール濃度が 13% ,15%, のものは，発光量が少なく，コンプトンエッジを読みとれなかったためにグラフからは除外してある．また 100% のものは，図 5.15 の測定データである．

図 5.21 から，各発光量がベンジルアルコール濃度に比例していることがわかった．このことから前節の発光剤の濃度の測定時とは違い，ベンジルアルコール濃度が何十% あれば充分であり発光量がピークに達する，とは言えない．また 100% の溶液では，発光量が 27.7%(anthracene) となっている．これは，比較対象としている KamLAND 実験で使われている液体シンチレータの発光量に対して 49% である． これらの溶液に水を加えることで発光量が増加することはないので，発光量を考えれば，開発すべき WLS に含まれるベンジルアルコールの濃度は高ければ高いほど良いことになる．

すでに水分含有量に対して 50% ~ 80% という条件を敷いているため，理想的に許さるるベンジルアルコール濃度は 20% ~ 50% となる．これは発光量では，6.76% ~ 14.1% に相当する．

以降に測定する 3 溶媒系の溶液では，第二溶媒分のベンジルアルコールが減少するためその分，実際の発光量はこの発光量よりも減少することになると思われる．したがって，第二溶媒としてはなるべく少量で，なるべく多くのベンジルアルコールを溶解させることができる物質を選ばなくてはならない．

ベンジルアルコール濃度	13%	15%	20%	23%	27%	30%	40%
コンプトンエッジ	読みとれず	読みとれず	280	330	375	480	600
発光量 (% アントラセン)	-	-	6.76	7.97	9.06	11.6	14.5
ベンジルアルコール濃度	50%	60%	70%	80%	90%	100%	-
コンプトンエッジ	585	750	870	995	1115	1145	-
発光量 (% アントラセン)	14.1	18.1	21.0	24.0	26.9	27.7	-

表 5.5: 各 PPO 濃度でのコンプトンエッジの ADC チャンネル

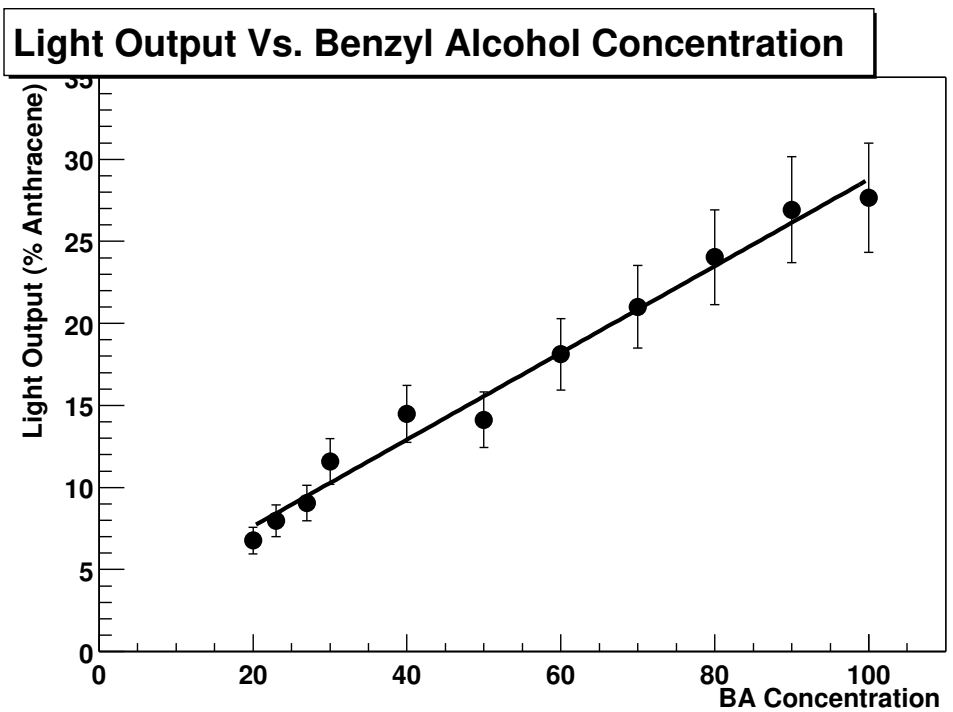


図 5.21: エタノール溶液のベンジルアルコール濃度に対する発光量

5.2.5　第二溶媒としてのエタノールとジオキサンと 2-プロパノールを使用した時の比較

第二溶媒に使用する物質の導入目的は，第一溶媒に使用するベンジルアルコールと発光剤である PPO を，水に単独で加えた時よりも多く溶解させる，ということである．そして前節のように，今回の調合では発光量を確保するためにより少量でより多くのベンジルアルコールを溶かす物質でなくてはならない．

ここでは，前章の実験結果から，水 50% 以上の条件で 2 相に分離せずに 1 相の溶液となって存在することができたいくつかの溶液に対して発光量を測定した．

そのような候補として 4.4.4 からエタノール，ジオキサン，2-プロパノールがあった．これらを元にした液体シンチレータの発光量を測り，エタノールの場合と比較した．比較した溶液は以下の 4 通り，水分は 50% である．PPO はいずれも $2.6g/\ell$ にした．

1. ベンジルアルコール 20%+エタノール 30%+水 50
2. ベンジルアルコール 23%+エタノール 27%+水 50%
3. ベンジルアルコール 20%+ジオキサン 30%+水 50%
4. ベンジルアルコール 17%+プロパノール 33%+水 50%

スペクトルを，図 5.22 に示した．

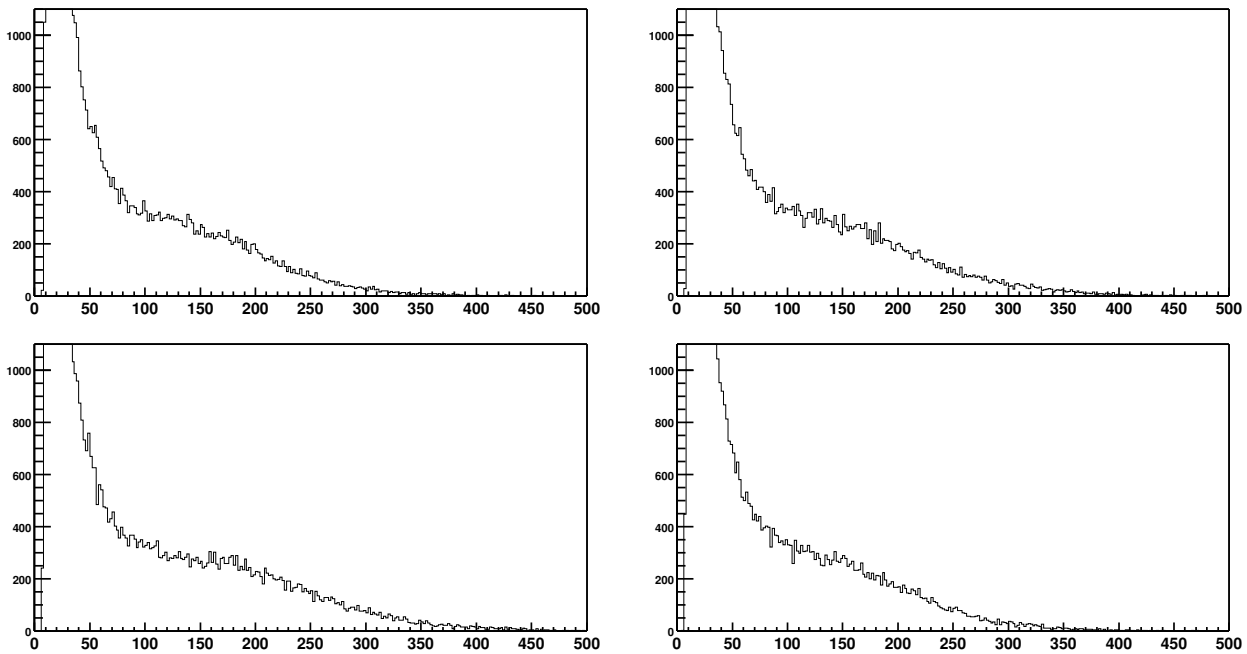


図 5.22: エタノール，ジオキサン，2-プロパノールによる液体シンチレータの発光量の比較

そのコンプトンエッジと発光量を図 5.6 にまとめた．

品名	エタノール 30%+水 50%+ベンジルアルコール 20%	エタノール 27%+水 50%+ベンジルアルコール 23%	ジオキサン 30%+水 50%+ベンジルアルコール 20%	2-プロパノール 33%+水 50%+ベンジルアルコール 17%
コンプトンエッジ	225	235	239	220
発光量	5.43	5.68	5.77	5.31

表 5.6: 第一溶媒にベンジルアルコール，第二溶媒にそれぞれエタノール，ジオキサン，2-プロパノールを使った液体の発光量

最もベンジルアルコールをよく溶かした第二溶媒はエタノールだった．発光量は全体的にあまり大差はなかった．第二溶媒としてエタノール 30% の変わりに, ジオキサン 30% を使用した場合では発光量が,6.26% 高くなった．これはジオキサン自体に第一溶媒としての機能があるためと思われる．しかしジオキサンは毒性が高かったために，今回は第二溶媒としてエタノールを採用し，さらに性質を調べた．

5.2.6　水とベンジルアルコールとエタノールと PPO

前節の組合せでは，第二溶媒にエタノールを採用したときが，もっとも高い第一溶媒の溶解量をしめした．

ここでは，水とベンジルアルコールとエタノールの溶液の様々な組合せでの発光量について測定した．

試量として以下の組合せを使用した．いずれも $PPO 2.6 g/\ell$ である．

1. ベンジルアルコール 15% エタノール 25% 水 60%
2. ベンジルアルコール 20% エタノール 30% 水 50%
3. ベンジルアルコール 23% エタノール 27% 水 50%
4. ベンジルアルコール 30% エタノール 30% 水 40%
5. ベンジルアルコール 32% エタノール 28% 水 40%
6. ベンジルアルコール 40% エタノール 30% 水 30%

ここでは，グラフ 5.23，のようなスペクトルを得た．

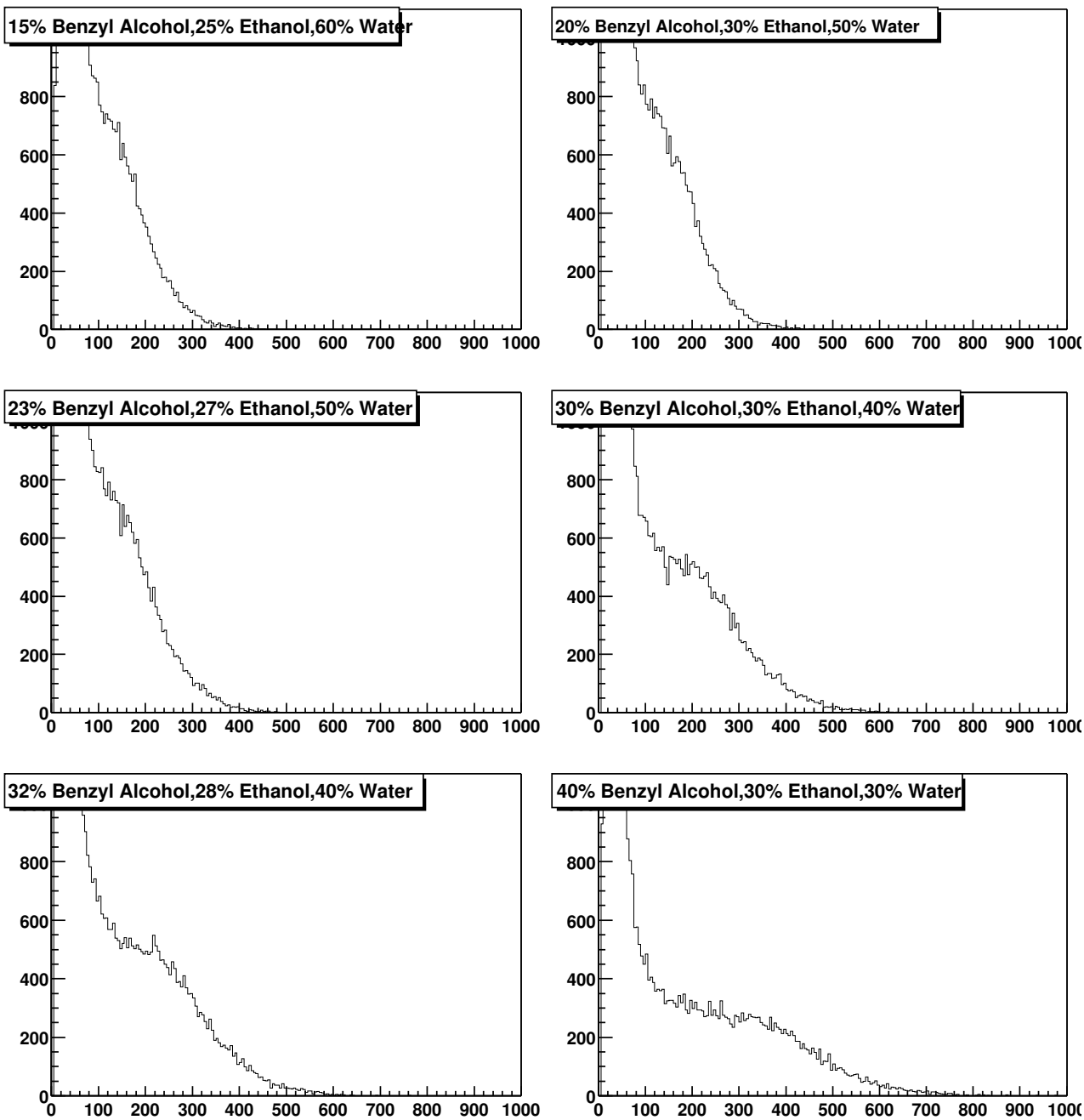


図 5.23: 水とベンジルアルコールとエタノールの 3 溶媒系での発光量

グラフ 5.23 からのそれぞれのコンプトンエッジを読みとり，発光量をまとめた．表 5.7 ．

また表 5.7 の結果と，表 5.5 を元にグラフをつくった．図 5.24 ．横軸はベンジルアルコール濃度である.

図 5.20 のときと同様に今回の結果でもベンジルアルコール濃度に比例して発光量が増えていることがわかる．また水を含まない調合が一様に発光量が多く 水を含む場合は，そのおよそ 7 割程度の発光量をしめした．これは水によるクエンチングの結果と思われる．

品名	水 60% + ベンジルアルコール 15% + エタノール 25%	水 50% + ベンジルアルコール 20% + エタノール 30%	水 50% + ベンジルアルコール 23% + エタノール 27%
コンプトンエッジ	205	220	235
発光量 (% アントラセン)	4.95	5.43	5.68
品名	水 40% + ベンジルアルコール 32% + エタノール 28%	水 40% + ベンジルアルコール 30% + エタノール 30%	水 30% + ベンジルアルコール 40% + エタノール 30%
コンプトンエッジ	340	355	480
発光量 (% アントラセン)	8.21	8.57	11.6

表 5.7: 水 ベンジルアルコール エタノールの 3 溶媒系でのコンプトンエッジ

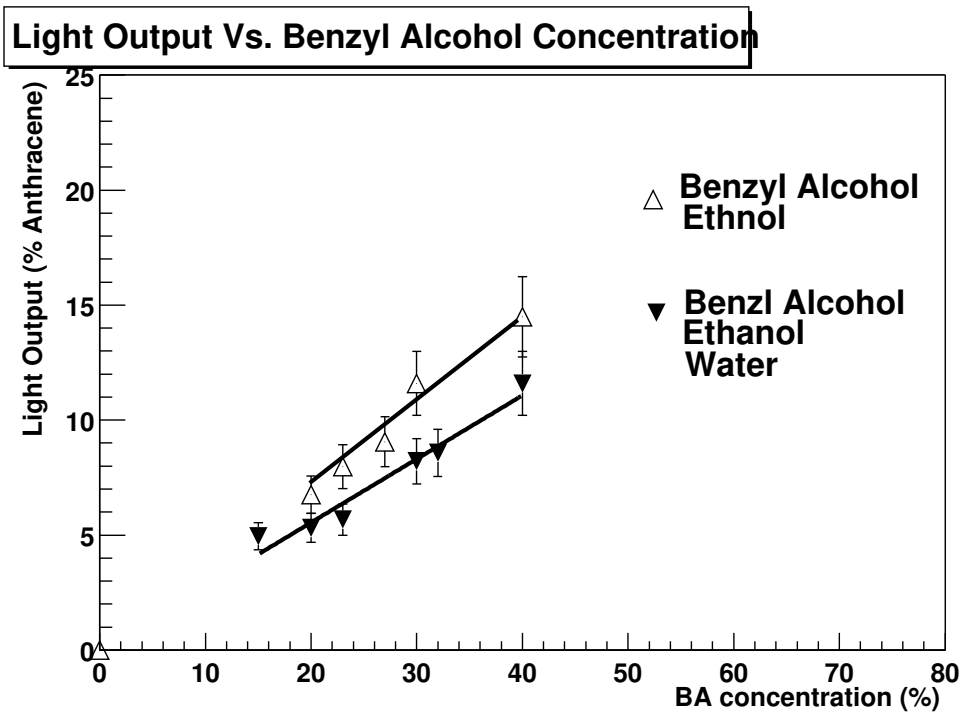


図 5.24: 水とベンジルアルコールとエタノールの組合せと，ベンジルアルコールとエタノールのみの組合せの発光量の比較

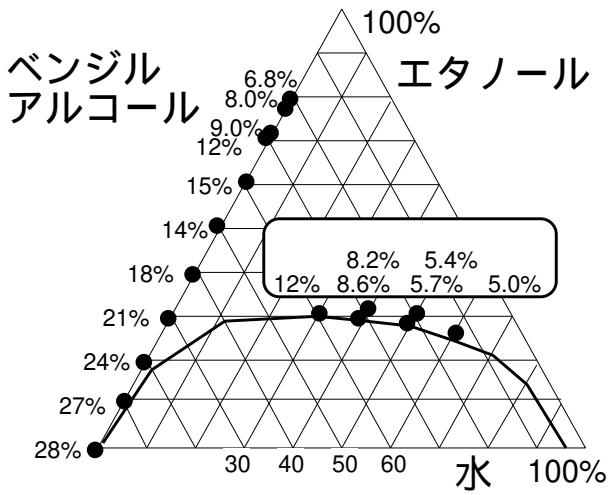


図 5.25: 水とベンジルアルコールとエタノールの組合せと，ベンジルアルコールとエタノールのみの組合せの発光量の比較

5.2.7 考察

今回実験した組合せのなかで, 本研究に始めに課した，水の含有量が 50% 以上という条件を満たしているのは 先に書いた 1 番と 2 番と 3 番の，

$$\text{水}\ 60\% + \text{ベンジルアルコール}\ 15\% + \text{エタノール}\ 25\% \Longrightarrow \text{発光量}\ 4.95\%\text{アントラセン}$$

$$\text{水}\ 50\% + \text{ベンジルアルコール}\ 20\% + \text{エタノール}\ 30\% \Longrightarrow \text{発光量}\ 5.43\%\text{アントラセン}$$

$$\text{水}\ 50\% + \text{ベンジルアルコール}\ 23\% + \text{エタノール}\ 27\% \Longrightarrow \text{発光量}\ 5.68\%\text{アントラセン}$$

ということになった．ベンジルアルコールをベースにした溶液では，水との混合液を作成すると ~ 20%が一つの目安になる．

5.3 まとめ

ベンジルアルコールが本研究で試したなかで，第一溶媒として最大の発光量を示した．それは当初の予想通りのベンゼン環を持ち，かつ親水性のヒドロキシル基をもつ物質でるためである．図 5.23 の比例関係を見る限り，この物質の WLS への溶解量が WLS の発光量を大きく左右する．得られた発光量は，比較対象とした KamLAND 実験の液体シンチレータの発光量に比べ低いが，ベンジルアルコール自身の疎水性からすれば恐らく，これ以上の大幅な改善は見込めないであろう．

しかし，この条件を満たす有機物はほかにもある．今回使用できなかったが，ベンジルアルコールが一つしか持たない CH_2OH 基を二つ持つフタリルアルコールは，ベンジルアルコールよりは溶解度が高いことが予想される．したがってこれを使用すればより高い発光量をもたらすであろう．その他にも類似の物質はいくつかある．

別の方向性として，やはり親水性である NH_2 基をもつ物質も存在する．第二溶媒としては，今回エタノールがもっともよい溶解性をしめした，しかしこの物質が第二溶媒としてベストであると言う積極的な理由はないため他により良い物質がある可能性は残る．

第6章　透過率の測定

液体シンチレータを大型の実験装置で使用する際に，光透過率は重要な要素となる．同じ発光量をしめすシンチレータであっても，光透過率が変われば光電子増倍管に入る光量が変わり，エネルギー分解能に影響を及ぼすからである．4.4.2 で述べたように，WLS の調合の過程で，溶解したかどうかについては，肉眼で確認した． その際，分離せずに溶解した組合せであっても第一溶媒の濃度しだいでは，溶液が白濁してしまうことがあった． 溶解の実験はビーカーなど小さな容器で行なうため，肉眼で確認できるほどの白濁であると，それを使用した大型実験では光はほとんど透過できない．

一般に，ある組合せで透明な溶液を作成したあとで，第一溶媒をわずかに添加すると，それに反応して白濁が生じることがあった．そこからさらに第一溶媒を加えていくと徐々に白濁の程度が強くなっていった．溶液の白濁する / しないを分ける第一溶媒の濃度がはっきり分からないため．WLS の調合には，光の透過量に関しての考察が必要になる．
そこで，この章では，それら作成した WLS の透過率を測定した．

6.1　測定方法

測定には分光光度計を使用した．
測定にあたっては，対照用の 1cm セルと試料用の 10cm セルをセットし．測定ごとにキャリブレーションを行なった．つづいて試料を両方のセルに充填し計測した．

一般にクォーツのセルに対しての入射光の強度を I_0, 検出される光の強度を E とすると，xcm の減衰の後に，E は，

$$E(x) = Ae^{-\frac{x}{\lambda}} I_0$$

となる．ここで

λ **：** 減衰長．

A: ガラスの屈折率による影響．

である．したがって，1cm のセル内で減衰した光の強度と 10cm セル内で減衰した光の強度はそれぞれ，

$$E(1cm) = Ae^{-\frac{1cm}{\lambda}I_0}$$

と

$$E(10cm) = Ae^{-\frac{10cm}{\lambda}I_0}$$

となる．この比をとると

$$\frac{E(10cm)}{E(1cm)} = e^{-\frac{9cm}{\lambda}}$$

となる．

この $\frac{E(10cm)}{E(1cm)}$ という値が，200nm ~ 600nm の波長の光に対して透過率として計測される．
すると，計測された透過率を使って，減衰長λ は，

$$\lambda = -\frac{9cm}{\log_e \frac{E(10cm)}{E(1cm)}}$$

となる．

6.2　測定結果

測定は以下の 9 種類に対して行なった．

1. 水
2. エタノール
3. ベンジルアルコール
4. 水 50% + エタノール 45% + ベンジルアルコール 5%
5. 水 50% + エタノール 40% + ベンジルアルコール 10%
6. 水 50% + エタノール 35% + ベンジルアルコール 15%
7. 水 50% + エタノール 30% + ベンジルアルコール 20%
8. 水 40% + エタノール 30% + ベンジルアルコール 30%
9. 水 30% + エタノール 30% + ベンジルアルコール 40%

第二章の表 2.3 のように PPO の発光波長は,360 ~ 370nm である．また今回は使用していないが検出効率をあげるために第二溶質として POPOP などの第二溶質を使うことがある ．この物質は，発光波長を 420nm 近くにシフトする働きがある (第二章)．この波長近くでは，光電子増倍管

試料 (4 番以降は $\frac{Ethanol(\%)}{BenzylAlcohol(\%)}$ で記述)	370nm		420nm	
	透過率%	減衰長 (cm)	透過率%	減衰長 (cm)
水	100	無限大	99.9	9000
エタノール	98.3	526	99.5	1796
ベンジルアルコール	96.5	253	98.5	596
45/5	96.5	253	97.8	405
40/10	95.3	187	96.9	286
35/15	94.4	156	96.6	260
30/20	78.4	37.2	85.6	58.1
30/30	85.1	55.9	92.0	108
30/40	94.0	145	95.9	215

表 6.1: 減衰長の一覧

の検出効率がよいためにシンチレータ作成の際に第二溶媒はしばしば使用される．そこで透過光が 370nm の時と 420nm の時の透過率を読み，減衰長に換算すると次のようになった．

1 番の水は，とても良い透過率をしめした．370nm では減衰長が無限大になっているがこれは測定装置の精度によるためである．2 番のエタノール，3 番のベンジルアルコールと順に透過率が落ちているのが分かる．

このことから当初はベンジルアルコール濃度が低いほど透過率は向上すると思われた．しかし実験したすべての溶液の透過率は，ベンジルアルコール単独の透過率より低かった．

6.3 考察

表 6.1 をもとに図をつくると，図 6.1 のようになった．

先にしめしたリストのように，4 ，5 ，6 ，7 番は，すべて水を 50% とした時の組合せでありベンジルアルコール濃度の変化 (5% ~ 20%) に対しての減衰長の変化を見ることができる．

7 ，8 ，9 番は，すべてエタノール 30% とした時の組合せで同じくベンジルアルコールの濃度の変化 (20% ~ 40%) に対しての減衰長の変化を見ることが出来る．

まず，4 番 ~ 7 番の変化をみる．ベンジルアルコールの濃度が増えると減衰長は減る傾向にあることが伺える．次に 7 番 ~ 9 番の変化をみるとベンジルアルコールの濃度が増えると減衰長は増えている．

前述のように透過率はベンジルアルコール濃度に依存しているというわけではないようである．

第三章の白濁と分離で述べたように，WLS の調合時には分離せずとも白濁がおこる場合が多い．おそらく調合の時点でビーカーなどの小さな容器では，肉眼で溶解したとは確認しても，わずかに白濁が始まっていると考えられる．

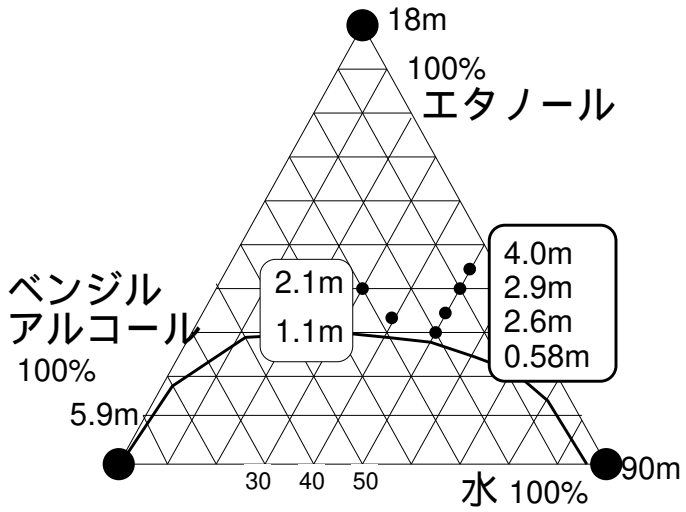


図 6.1: ● は 420nm に対する透過率の結果

大きな容器で溶解の実験をすれば確認しやすいが，どういった機構で白濁するのかを理解すれば，透過率の良い WLS を作成する方法を見つけることができると期待される．

第7章　χ^2シミュレーション

第五章で作成したWLSでニュートリノ観測装置を建設し，そこで原子炉由来のニュートリノイベントを観測することを考える．式3.1のようにニュートリノ振動の確率は，ニュートリノのエネルギーに依存している．したがって，もしニュートリノ振動が起きていればそのときに観測されるエネルギースペクトルは，ニュートリノ振動が起きないとしたときに予想されるエネルギースペクトルとは異なる．(図7.2)

このことを利用し，ニュートリノ振動のパラメータについての情報を得ることができる．本研究のWLSでは，ニュートリノ振動のパラメータをどの程度絞り込むことができるかKamLAND実験を参考にシミュレーションを行なった．

この章ではシミュレーションの方法とその結果について述べる．

7.1　一万トンクラスのKam-LAND実験

この章では，本研究で作成したWLSを一万トン使用して．原子炉反ニュートリノを検出する実験装置をKamLAND実験施設のすぐとなりに建設したと仮定する．

7.1.1　周囲の原子炉

岐阜県神岡町を中心として日本には16の原子力発電所がある．これらを表7.1にまとめてある．

表7.1のMax.Fluxとは，それぞれの原子炉が最大出力のときで，反ニュートリノのエネルギーが1.8Mev以上のフラックスのことである．これによると日本全国の原子炉から神岡町に到達する反ニュートリノのフラックスは$1.3 \times 10^6[cm^{-2}s^{-1}]$である．このうちの80%の反ニュートリノは神岡から140kmから210Kmの距離にある原子炉から発生している．

図7.1に1997年の原子炉の出力から導かれる反ニュートリノフラックスのエネルギースペクトルをしめした．

原子炉	距離 (km)	総熱出力 (GW)	Max.Flux($10^5 \nu_e/cm^2/s$)
柏崎	160.0	24.6	4.25
大飯	179.5	13.7	1.90
高浜	190.6	10.2	1.24
浜岡	214.0	10.6	1.03
敦賀	138.6	4.49	1.03
志賀	80.57	1.50	1.08
美浜	145.4	4.93	1.03
福島第一	344.0	14.2	0.53
福島第二	344.0	13.2	0.49
東海	294.6	3.29	0.17
島根	414.0	3.82	0.10
女川	430.2	4.09	0.10
伊方	561.2	5.96	0.08
玄海	755.4	6.72	0.05
泊	783.5	3.30	0.02
川内	824.1	5.32	0.03

表 7.1: 日本の原子炉と距離，熱出力，ニュートリノのフラックス

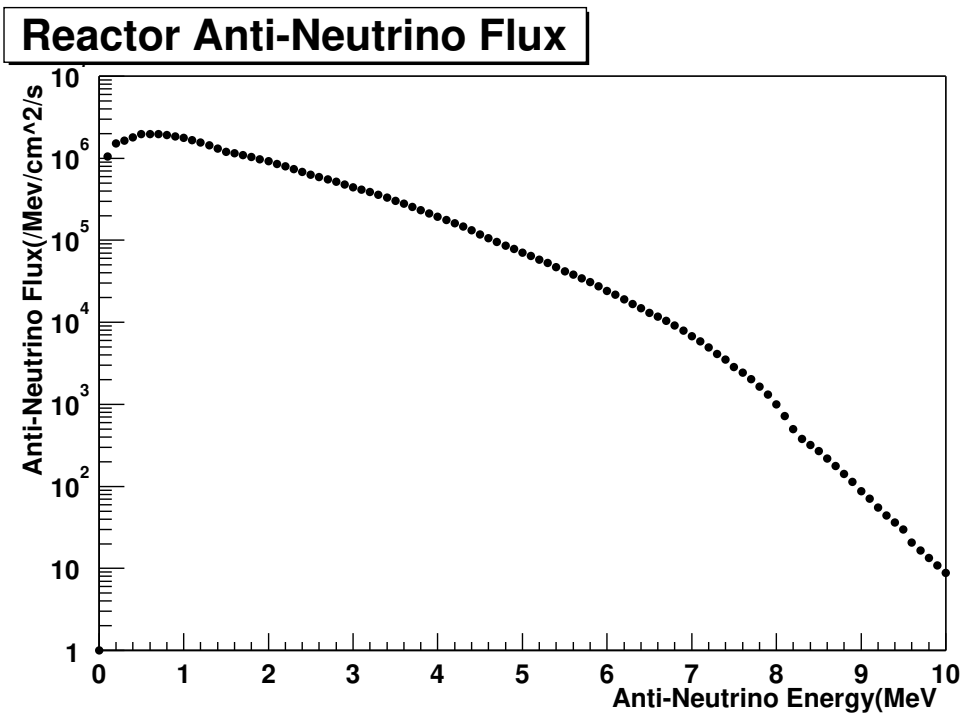


図 7.1: 神岡を囲む原子炉群から神岡に到達すると考えられるニュートリノのフラックス

7.1.2 事象数の見積り

先に, 仮想した一万トンの検出器に到達すると原子炉起源の反ニュートリノの事象数を見積もる．

まず，反応の事象数 N は，反ニュートリノフラックス F, 検出器内の水素の陽子数 N_p, および 式 3.1 からニュートリノの振動の後もフレーバーが変わらない確率を使って，

$$N = \sigma\ (E_\nu\ ) \times F_\nu\ (E_\nu\ ) \times N_p \times \left(1 - sin^2 2\theta sin^2\left(\frac{1.27\Delta m^2(eV^2)L(m)}{E(MeV)}\right)\right) \tag{7.1}$$

となる．

式 7.1 中の $\sigma\ (E_\nu\ )$ は，反応断面積である．原子炉より飛来した反ニュートリノは液体シンチレータ内の陽子と逆β 崩壊を起こすのであるが，この逆β 崩壊の反応断面積は，次のように表される．

$$\sigma\ (E_\nu\ ) \quad = \quad \frac{2\pi^{\,2}}{m_e^5 f\tau_{\ n}} p_e E_e \tag{7.2}$$

$$= 9.5 \times 10^{-44} p_e(MeV) E_e(MeV)[cm^2] \quad (7.3)$$

$$= 9.5 \times 10^{-44} (E_\nu\ (MeV) - 1.3)\sqrt{(E_\nu\ (MeV) - 1.3)^2 - m_e^2}[cm^2] \quad (7.4)$$

ここで，E_ν は入射したニュートリノのエネルギー，τ_n は中性子の寿命，p_e,E_e はそれぞれ陽電子の運動量とエネルギーである．また， 陽子と中性子の質量差を $\Delta M(= 1.3MeV)$ とおくと，$E_e = E_\nu - \Delta Mc^2$ である．

また同じく式 7.1 中の，水ベース液体シンチレータ中の水素の陽子数 N_p を考える.
使用する WLS に関して，表のとおりである．

品名	分子式	混合比%	比重
水	H_2O	50%	1.00
エタノール	C_2H_6O	27%	0.789
ベンジルアルコール	C_7H_9O	23%	1.04

表 7.2: WLS 諸表

表 7.2 から，この使用する WLS の各物質の重量比を出すと，

水 0.53 重量%

エタノール 0.22 重量%

ベンジルアルコール 0.25 重量%

となる．ここから一トンあたりのそれぞれの物質の陽子の数を合計すると $6.5 \times 10^{28}/WLS1ton$ となる．一万トンの WLS を使うと仮定したのでこの量から結局，

$$N_p = 6.5 \times 10^{32} \quad (7.5)$$

となる．なお KamLAND で使用される液体シンチレータでは，陽子の数は $8.2 \times 10^{28}/LS1ton$ なので，一万トンの WLS には 7900 トンの KamLAND 液体シンチレータに相当する量の陽子が存在するといえる．

7.1.3 一年に観測されるニュートリノ

式 7.1 に，式 7.3，7.4，および図 7.1 の情報を与え，かつ検出効率が 100%であったとする．このとき一年にこの仮想検出器で検出されるニュートリノイベントは図 7.2 のようになる．図で実線はニュートリノに振動が起きない場合，点線は起きる場合である．ここで，ニュートリノ振動の条件としては物質振動解の一つで大混合角解の領域に入る $sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-5}$ のときを，破線では $sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 7 \times 10^{-5}$，一点鎖線では，$sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-4}$ とした．

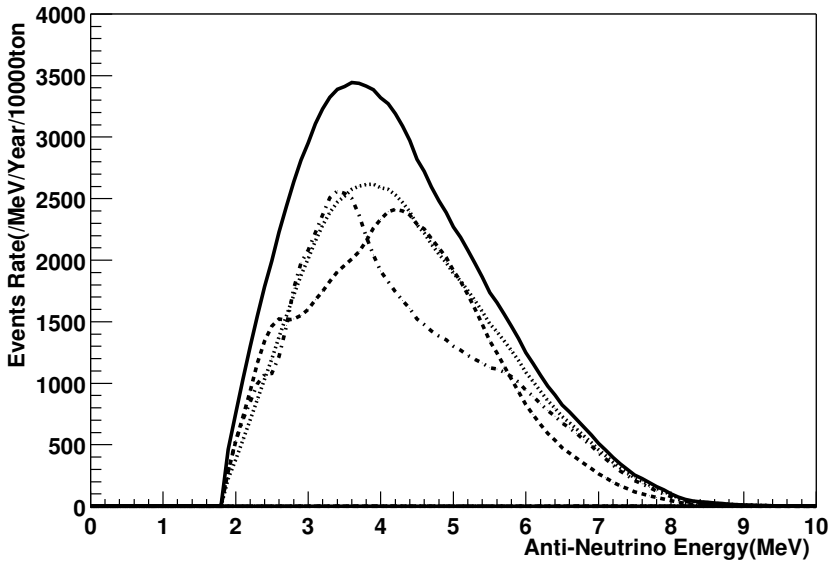


図 7.2: 仮想検出器で一年間に観測されるニュートリノイベント数のエネルギー分布．実線は振動がない場合，点線は振動がある場合，その条件は $sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-5}$ とした．また破線では，$sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 7 \times 10^{-5}$，一点鎖線では，$sin^2 2\theta = 0.7, \Delta m^2 = 1 \times 10^{-4}$ とした．

7.2 シミュレーションの方法

図 7.2 のように，ニュートリノ振動が起こる場合，真の $sin^2 2\theta$ と Δm^2 の値が，どのような値であるかによって観測されるニュートリノのエネルギースペクトルは異なってくる．

従って実験で観測される原子炉反ニュートリノのエネルギースペクトルと同じエネルギースペクトルを示す $sin^2 2\Theta$ と ΔM^2 の組を示せば，それがニュートリノ振動の解となる．

しかし観測されるニュートリノのエネルギースペクトルには統計誤差が存在する．このため実験によって推定される振動解には，確率に依存した幅ができる．測定装置を大きくするか，測定期間を長くすれば統計誤差は減少しその結果，より正確な振動解が得られる．得られる解の幅は，また解の真の値にも依存する．

本研究のシミュレーションでは，あらかじめいくつかの場合においてニュートリノ振動解を仮定しておく．そしてそれぞれの場合においてニュートリノ振動が起こるときに，実験装置に到達する原子炉反ニュートリノのエネルギースペクトルと計算しておく．これらと，観測されたニュートリノのエネルギースペクトルと比較することで，振動解のパラメータを推定する．

具体的な方法は以下のようである．参考文献 [11]

1. 大振動解の領域で，あるパラメータを真の値と仮定する．
2. 式 7.1 を使い，その値で振動後に観測される原子炉反ニュートリノのエネルギースペクトルを計算する．
3. 実際の観測には統計誤差があるため，2 のエネルギースペクトルからの逸脱が起こる．そこでガウス分布を使用しもとの値からランダムに散らせる．これをもって観測される仮想エネルギースペクトルをシミュレートする．
4. 領域内の様々な点に対して，これらを比較用の振動パラメータとするために 2, と同様の方法でエネルギースペクトルを計算する．
5. χ 2 を次のように定義し，3，のエネルギースペクトルと 4，それぞれのエネルギースペクトルを用いて，4，のそれぞれの点での χ^2 を計算する．

$$\chi\ ^2(\Delta m^2, sin^2 2\Theta) = \sum i = 1 \frac{(N_{simulated}(E_i) - N(E_i, \Delta m^2, sin^2 2\Theta))}{N_{simulated}(E_i)}$$

6. 5，の結果を 1，で仮定した点のまわりにプロットする．このとき信頼水準として 68.3%の区間と，95.4%の区間をそれぞれ楕円状の曲線で示す．

以上のようにして出来た図において 68.3%と 95.4%の信頼できる区間が比較的に広い場所，狭い場所ができる．これが測定装置の精度を示している．

ニュートリノの振動解は図 3.3 にあるように，Small Angle,Large Angle,LOW,Vacuum と 4 種類の可能性が知られている．最近では SNO,SuperKamiokande の結果からはニュートリノ振動の解として Small Angle の可能性は低くなっている．それらニュートリノ振動の解のうちで，本章では，図 3.3 で Solr LMA と表示される大混合角解と呼ばれる領域図 7.3 に，解のパラメータが存在するとした時の，仮想観測装置の感度をシミュレートする．

7.3 結果

WLS を使用した仮想検出器の場合．三年のデータ収集でどの程度パラメータを絞ることができるかをシミュレートした．パラメータは大混合角領域である．

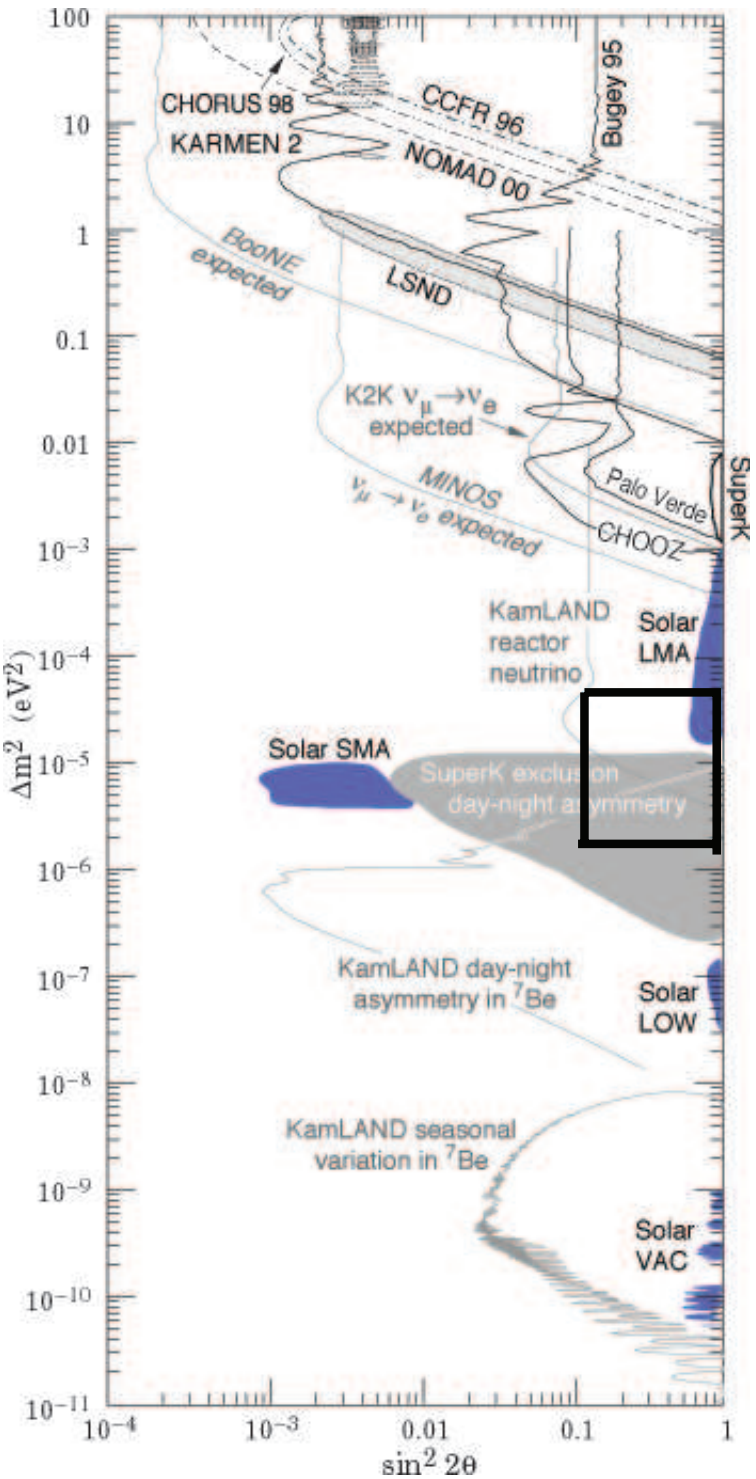


図 7.3: シミュレーションを行なった領域

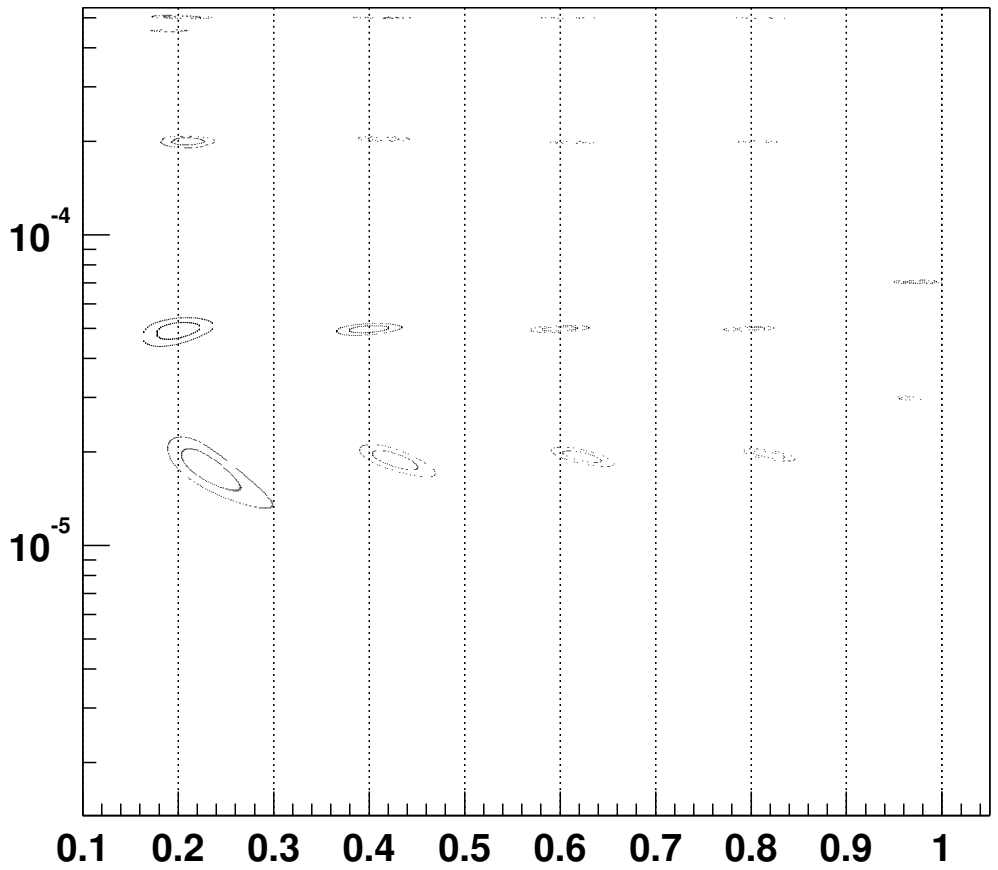


図 7.4: 仮想検出器で三年間に観測されるニュートリノイベントによって絞られうる振動解の領域

同じ方法を KamLAND の液体シンチレータに対しても行なった．結果はやはり 3 年の測定期間をもとにシミュレートしてある．

図 7.5: KamLAND で三年間に観測されるニュートリノイベントによって絞られうる振動解の領域

7.4 まとめ

大量の WLS を使用することで KamLAND 実験より精度良く振動解を観測できることがわかった．ただしこのシミュレーションでは使用した WLS の透過率が充分良いことを仮定した．現在の WLS では透過率が充分ではなくシンチレーション光を測定できない可能性がある．

第8章　引火点と燃焼と安全性

本研究で調合している WLS は，一万トンクラスの素粒子実験に液体シンチレータとして使用できる安全性が求められる．液体シンチレータを大量に使用する場合は実験装置近くでは一時的に，装置内部には長期的に保存することになる．これに対して実際の実験施設内に，万一火気が発生したときのことを考え．安全に液体シンチレータを取り扱うには，引火点[1]は実験施設の常温以上であることが望まれる．また消防法などの規制もある．

液体シンチレータを取り扱う際に実験者が液体シンチレータと接触するということもありえる．また接触こそしなくとも液体シンチレータは蒸気圧をもつため気化したシンチレータを吸入する恐れもあるため，人体への安全を考えれば毒性は低い方がよい．

この章では，作成した WLS の引火点について述べる．

8.1　引火点

第五章で作成した WLS は，水分 50%以上の液体である．また 20%近く混入しているベンジルアルコールの引火点は $100.6°C$ である．しかし残りのエタノールの引火点は $14.0°C$ であるために常温で引火する可能性もある．そこで出来たサンプルを三井化学分析センターに送り引火点の測定をした．測定方式は危険物確認試験法の” セタ密閉式引火点測定装置のよる引火点測定試験” である．[2]

結果は表 8.1 となった．いずれのサンプルもそれぞれの水分量で最大のベンジルアルコール濃度の調合である．水を使用しているので引火点は室温以上程度は期待していたがいずれも予想外に引火点が低かった．2 つめのサンプルは作成したなかでは WLS 候補としていた調合であるが引火点は $35°C$ と常温と呼べる範囲にあった．3 つめのサンプルでは水分が 80%あるが引火点は $50°C$ を下回った．これらの引火点では常温で大量に使うとなると引火する可能性がでてくる．もっと引火点の高い物質を第二溶媒として混ぜるべきだったのかもしれない．

[1]引火点とは、その液体が空気中で点火したときに燃え出すのに十分な濃度の蒸気を液面上に発生する最低の液温を指す。この温度に達した液体は火気に触れると引火し燃焼し始める．この温度は測定法により若干異なった値を示す．

[2]この” セタ式 ~ ” では，溶剤を試料カップの中に入れ密閉し徐々に加熱してゆく，そして一定の温度毎に直接試験炎を覗かせる、こうして試料の蒸気に引火する最低の温度をもって引火点としている。この密閉式の他に開放式の測定がある．

サンプル	一回目	二回目	平均	気圧補正後
水 30% エタノール 30% ベンジルアルコール 40%	$36.0°C$	$36.0°C$	$36.0°C$	$35.7°C$
水 50% エタノール 30% ベンジルアルコール 20%	$35.0°C$	$35.0°C$	$35.0°C$	$34.8°C$
水 80% エタノール 15% ベンジルアルコール 5%	$43.5°C$	$43.5°C$	$43.5°$	$43.9°C$

表 8.1: 引火点の測定結果

品名	引火点 (密閉)
エタノール	$14.0°C$
ベンジルアルコール	$100.6°C$

表 8.2: それぞれの引火点

8.2　燃焼

測定した物質の引火点は $35°C$ ~ $43°C$ であった．この温度では引火する可能性がある．そこで仮に引火するとどうなるか，作成した WLS に火をつけ，どのように燃焼するかを観察した．比較のために KamLAND の液体シンチレータの大部分を構成するプソイドクメンにも火をつけ観察した．

8.2.1　燃焼方法

図 8.1 のようにして火をつけた．金属性の浅い皿に 10cc 程度試料を入れ，そこに点火用にこよりをさした．試料の液体が浸みたこよりの先端に火をつける．すると，このこよりがロウソクの芯の役割を果たし燃焼する．このときの火のつき方と燃え方を観察した．試料は以下の二つ．なおこの時の気温は $12°C$，両試料ともこの温度と考えて良い．

1. 水 50% エタノール 30% ベンジルアルコール 20%
2. プソイドクメン (トリメチルベンゼン) $C_6H_3(CH_3)_3$

1 の引火点は $35°C$,2 は $50°C$ である．

図 8.1: WLS とプソイドクメンの燃焼

8.2.2 結果

プソイドクメンの場合，こよりに点火すると数秒はそのこよりが燃焼し，その後皿に溜っている液に火が移り，液面全体から炎をあげて燃えた．その際に炎からは大量のススが発生した．

他方，WLS の場合は，こよりに点火しただけではこよりは燃焼しなかった，また液面への点火は確認できなかった．そこで次に炎で直接液面を３０秒程度あぶったところ燃焼を始めた． このとき WLS からはススは確認できなかった．

点火してから液面の燃焼に移るまで時間を要したのは，それぞれの液体 (の表面) の温度が気温 $12°C$ から引火点にまで達するのにかかった時間であると考えられる．プソイドクメンより WLS の方が引火点が低いにも関わらず，プソイドクメンに比べ WLS のほうが炎を近付けてから燃焼までの時間が長かったのは両物質の比熱の違いに依るところだと考えられる．

プソイドクメンからススが発生したのは，プソイドクメンを構成するベンゼン環が不完全燃焼したためと考えられる．一方 WLS の場合もベンゼン環を含むベンジルアルコールが混入してはいるが，この物質の引火点は $100°C$ と高いためプソイドクメン程燃焼しなかったためと考えられる．従って燃焼していたのはエタノールである．エタノールの燃焼時にはススは少ない．この点では WLS は有機液体シンチレータより安全性が高いと言える．

第9章　結論

作ったサンプルのなかでは，有望と思われるベンジルアルコールとエタノールを組み合わせた液体シンチレータ (cf．5.2.7) について考察する，

9.1　調合

第四章のように，今回の実験では，いかに高い発光量を示す WLS を作成するかというよりもいかに，分離しない白濁しない PPO 溶液を調合するかが問題であった．

今回第一溶媒として選択したベンジルアルコールは，エネルギー伝達物質として問題ないものだった．これを見つけた点は成果があった．しかしまだまだ溶液中への溶解度が低い．それを解決するうえでも第二溶媒に関してはまだ検討の余地がある．しかし，それをさがす手だてとして，メチル基とヒドロキシル基の組合せをさぐるという方向性を得ることができた．

9.2　発光量と減衰長

第五章の結果から，本研究で作成した WLS の発光量は ~ 5%　Anthracene であった．これは KamLAND 実験に用いられる液体シンチレータの発光量の，約 9%である．また第六章の結果から減衰長は ~ 50cm(@λ =400nm) であった，これは KamLAND 実験の液体シンチレータの 10m(@λ =400nm) に比べ短い．

発光量は図 5.23 にあるようにベンジルアルコール濃度とともに増加することがわかったので，前節のように調合に関してさらに研究を進めれば発光量の向上の可能性がある．

今回作成した溶液での透過率は概して充分とは言えない．それは調合の段階で透過率に対して条件を設けていないためである．さらに研究を続ける上では透過率を測定しながら調合をすすめていくが必要になる．

9.3　問題点

第八章のように，今回作成した WLS の引火点は充分高いとは言えなかった．これは使用した第二溶媒のエタノールの引火点が $14.0^{\circ}C$ と低いためである．このままでは WLS としての大量使用は危険である．

調合の際に第二溶媒に，引火点が高いアルコールかもしくは先の” 調合” で述べたようにメチル基とヒドロキシル基の組合せ異なる物質を使用することでこの問題を回避することができる可能性がある．

第10章　今後の課題

10.1　各種のクエンチング

作成したWLSは発光が見られた．しかし一般に起こりうるクエンチングに対しての測定にはまた行なっていない．WLSのクエンチングの理解を深めることでさらに高い発光量をもつ液体を作成できる可能性がある．

10.2　発光量

今回作成したWLSは比較対象としたKamLAND実験の液体シンチレータの発光量57%Anthraceneの10%であった．発光量は観測時のエネルギー分解能に影響を持つため高い方が良い．今後さらに発光量を高める調合を探す必要がある．

10.3　透過率

作成したWLSの透過率は充分ではなかった．WLSは調合の際に構成物質の分量を変えた場合や温度を下げた場合，白濁する性質がある．この点に注意を払い調合を行なう必要がある．

参考文献

[1] 物理学辞典，培風館

[2] 石河寛昭、液体シンチレーション測定法、南山堂

[3] 浅原照三ほか編、溶剤ハンドブック、講談社

[4] 山崎文雄，実験物理学講座 26 放射線，共立出版

[5] 溶媒和，戸倉仁一郎，化学同人

[6] 溶液化学; 溶質と溶媒の微視的相互作用，大瀧仁志，裳華房

[7] 有機化学反応における溶媒効果，浅原照三，産業図書

[8] 有機化学反応と溶媒，奥山格，丸善

[9] 日本物理学会編，ニュートリノと重力波，裳華房

[10] John N.Bahcall , Neutrino Astrophysics,Cambridge Univ.Press(1989)

[11] V.Barger,Danny Marfatia and Benjarmin P.Wood,Resolving the Solar Neutrino Problem with KamLAND、２００１

[12] 中川徹・小柳義夫、最小自乗法によるデータ解析、東京大学出版会

[13] 岩本敏幸、Kam-LAND 実験における液体シンチレータの発行特性と粒子識別能力の評価、平成９年

[14] 北原文雄・古澤邦夫、最新コロイド化学、講談社

[15] 化学辞典、東京化学同人

[16] 脇坂昭弘資源環境技術総合研究所 see → www.aist.go.jp/NIRE/publica/news-2000/2000-01-3.htm

[17] see → www.awa.tohoku.ac.jp/sanshiro/neutrino/neuspe.html

付 録A　ニュートリノ振動

A.1　ニュートリノ振動

標準理論ではニュートリノには質量がないとされてきた．しかし最近の SuperKamiokande での実験のように質量がないとした時にはあらわれないはずのニュートリノ振動が観測され現在ではそのニュートリノ振動をひきおこすパラメータの詳細にせまろうという実験もある．ここではそのニュートリノ振動について述べる．

A.1.1　真空中でのニュートリノ振動

ニュートリノが，質量の固有状態と弱い相互作用の固有状態が等しくないと弱い相互作用の固有状態 $(\nu_e, \nu_\mu, \nu_\tau)$ は質量の固有状態 (ν_1, ν_2, ν_3) の重ね合わせとなる．

またニュートリノに質量がある場合には，状態の時間発展からニュートリノが別のニュートリノに変化することがいえる．

重ね合わせを使って任意の弱い相互作用の固有状態 ν_l は，次のように表される．

$$\nu_l = \sum_{i=1} U_{li} \nu_i \tag{A.1}$$

ここで $\nu_l (l = e, \mu, \tau)$,$\nu_i (i = 1, 2, 3)$, であり，U_{li} は混合行列である．ここで質量固有状態の時間発展は，

$$|\nu_i(t)\rangle = e^{-iE_i t} |\nu_i(0)\rangle \tag{A.2}$$

である．今，時刻 0 で弱い相互作用によって生成された $\nu_l(0)$ は，(A.1) より時刻 t で，

$$|\nu_l(t)\rangle = \sum_i U_{li} |\nu_i(t)\rangle \tag{A.3}$$

となるが，さらに (A.2) より

$$|\nu_l(t)\rangle = \sum_i U_{li} e^{-iE_i t} \, |\nu_i(0)\rangle \tag{A.4}$$

ここから，フレーバーの固有状態の時間発展の式は

$$|\nu_l(t)\rangle = U_{li} e^{-iE_i t} U_{il}^{\dagger} |\nu_i(0)\rangle \tag{A.5}$$

となる．

簡単のために 2 種のニュートリノの間で振動がおこった場合についてのべる．

このとき混合行列は，

$$U = \begin{pmatrix} cos\theta & sin\theta \\ -sin\theta & cos\theta \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

である．

時刻 0 で生まれた ν_e が，振動の結果，時刻 t になった時点で元ののフレーバーと同じになる確率は，

$$P(\nu_e \to \nu_e) = |\langle \nu_e(0)|\, \nu_e(t)\rangle|^2 \tag{A.7}$$

であるから，この式に，(A.5)(A.6) を代入すると次のようになる．

$$\begin{aligned} P(\nu_e \to \nu_e) &= \left| (1 \quad 0) \begin{pmatrix} cos\theta & sin\theta \\ -sin\theta & cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-iE_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-iE_2 t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} cos\theta & -sin\theta \\ sin\theta & cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 & \text{(A.8)} \\ &= |e^{-iE_1 t} cos^2\theta + e^{-iE_2 t} sin^2\theta|^2 & \text{(A.9)} \end{aligned}$$

ここでニュートリノの質量は極めて小さいことが予想されるので，次のような近似を使う．

$$\begin{aligned} E_i &= (p^2 + m_i^2)^{\frac{1}{2}} & \text{(A.10)} \\ &\approx p + \frac{m_i^2}{2p} & \text{(A.11)} \end{aligned}$$

すると (A.9) は，

$$\begin{aligned} P(\nu_e \to \nu_e) &= 1 - sin^2 2\theta sin^2 \frac{m_1^2 - m_2^2}{4p} & \text{(A.12)} \\ &\approx 1 - sin^2 2\theta sin^2 1.27 \frac{\delta m^2 (eV^2) L(m)}{E(MeV)} & \text{(A.13)} \end{aligned}$$

となる．これが結局振動の式となる．

振動がニュートリノのエネルギー E と，2 種類のニュートリノの間の質量差，それと生成された地点から観測点までの距離 L に依存しているのがわかる．

付 録B　水と他の物質が形成するクラスター

参考 [16]　一般に溶液中では、水素結合、静電相互作用、そして疎水性相互作用などの分子間相互作用が複雑にからみあって、クラスターレベルの秩序構造を形成していると考えられている。水は３次元的なネットワークを、そしてアルコールは鎖状 のネットワークをそれぞれ作る傾向がある。

水とメタノールのように異なる 2 種の液体を混合した場合、その分子どうしでの水ー水, エタノールーエタノール, 水ーエタノールの各分子間相互作用が異なるために，理想的な混合とはならず，混合溶液中には不均一な、それぞれの成分で構成されるクラスター構造が形成される。メタノールやエタノールは水と任意の割合で混合するが，分子レベルでは不均一なクラスター構造を形成している。アルコールの濃度を増やすときに，単にアルコール分子数が増えるだけでなく，アルコール分子と水分子によって形成されるクラスター構造に変化があることが近年の研究でわかってきている。

メタノールの場合では、濃度が 5 %程度と少量のメタノールを水に加えたとき，水のクラスター構造そのものには大きな変化はなく，メタノール分子は水素結合をしている水分子と置き換わるようにして水中に分散していると思われる。メタノール濃度を増加して４０%程度となると，水本来のクラスター構造は崩壊し，メタノール分子と水分子がほぼ同数集まって安定なクラスターが形成されることになる。さらに高濃度のメタノール 60 %の混合溶液では，メタノール分子の自己会合が進み，メタノール分子どうしが隣接する確率が極めて高くなっていることがわかる．図 B.1

ほぼ同様の構造変化は，メタノール以外のアルコール (エタノール， 1 − プロパノール) と水の二成分混合系でも見られ、たとえば，水− アルコール混合溶液中にある有機化合物を加えたときに，それがどのように溶けるかを見ると、混合液中にある有機化合物を加えた場合には，溶液中に存在するアルコールの自己会合クラスターがそれを容易に取り込み，有機化合物の周囲はほとんどアルコールによって取り囲まれた状態となる。これを選択的溶媒和と呼ぶ。この性質から，水を多く含んだ溶媒系であるにもかかわらず，有機物質を溶かす溶媒系としての機能が期待できる[1]と思われる。

[1]経済産業省の資源環境技術総合研究所によれば、” 水− 有機溶媒 (メタノール、エタノール、1-プロパノール、DMSO、アセトニトリル) の二成分混合系のクラスター構造は、いずれの場合も有機溶媒が 50vol %以下の低濃度で、有機溶媒分子どうしが会合してクラスターを形成しやすいことを見出した。これは、水が 50vol %以上存在し、また、見かけ上均一に見える混合溶媒中においても、有機溶媒の雰囲気がミクロに形成されていることを示し、代替有機溶媒系としての可能性を示唆してしている。” とのことである。

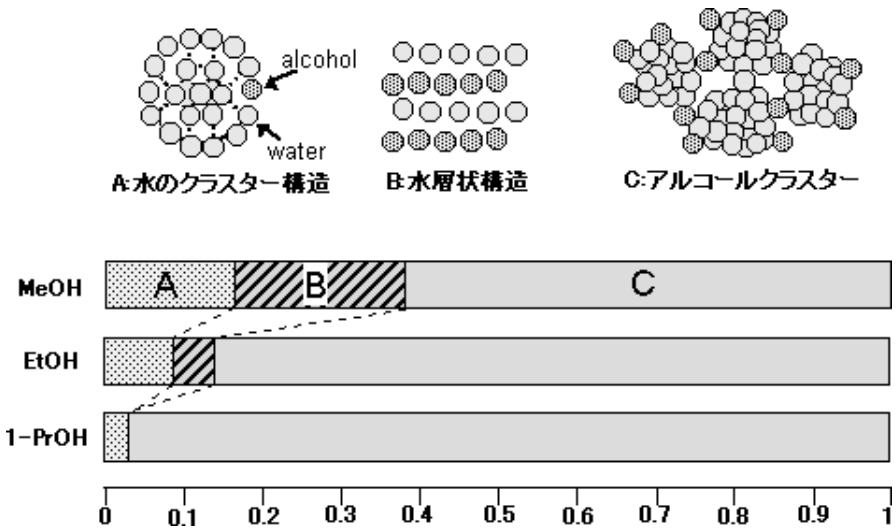


図 B.1: 水− メタノール , 水− エタノール , 水− 1-プロパノール各混合溶液中のクラスター構造の領域図。横軸は溶液中の全分子数に占めるアルコール分子数の割合 (アルコールのモル分率)。

謝辞

本研究が論文として完成いたしましたのは実にさまざまな方々のお力添えによるものです．私が所属していた東北大学ニュートリノ科学研究センターに在籍する全ての方々をはじめ大変多くの方々に大変お世話になりました．ここに深く感謝いたします．

まずニュートリノ科学研究センターのセンター長，鈴木厚人教授には私の学生時代の記憶に深く残るであろう大型実験 KamLAND のリーダーとして，私が在籍した 3 年間に渡り大型プロジェクトとはなんたるかを有形無形のものとして教えていただきました．このことは修士論文のみならず今後の私の糧となることと思います．

私の指導教官である末包文彦助教授には修士論文の完成まで，また公私にわたり多大な御指導をいただきました，お蔭様で卒業することができます．ありがとうございました．

白井淳平助教授にはわたくしの研究に気を配っていただき，そして実験方法の細部に対して的確な助言をいただくことができ，より正確な測定をすることができました．

井上邦雄助教授には物理学に向き合う者として，また物理実験を行なうにあたって，いかにして考えていくのかいかにして実験していくのかということに対して実にスマートかつ貴重な考えを教えていただきました．

また石原さん，古賀さん，中村さん，畠山さん，古野さん，三井さん，元木さん，Steven さん,Ludwig さん,Jesse さんにはプロジェクトを最先端で動かす作業を通して，また修士論文の研究を行なう上で様々な助言をいただきました．ありがとうございました．

技官のみなさんには，現場での作業などにどういった心構えで望むのか非常に意義ある御助言をいただけました．おかげさまで神岡では楽しく作業をすることができました．今後私の行なう仕事にとても役立つと思います．ありがとうございました．

研究室では，諸先輩方に物理のことコンピュータのことこの業界のことなど貴重な意見をいただくことが出来ました．そして既に卒業していった同期のみんな，今年一緒に卒業する人達，また研究室，そして神岡でこれから KamLAND を動かしていかれるみなさんにも，仙台でまた神岡で，公私に渡って大変お世話になりました，とても楽しい学生時代にできました．

最期に常に私をささえてくれた両親，兄，それとナルミに心から感謝のことばを述べさせてください．
ありがとうございました．