

修士論文

KamLAND2-Zen 実験に向けた
新液体シンチレータの純化

Purification of Newly Developed Liquid Scintillator for KamLAND2-Zen

東北大学大学院 理学研究科
物理学専攻

大浦 智也

平成 27 年

概要

ニュートリノ振動の観測によってニュートリノが有限の質量を持つことが明らかになり、質量項を導入する際に、ニュートリノが Dirac 粒子か Majorana 粒子かを議論することが意味を持つようになった。

ニュートリノの Majorana 性を証明する現状唯一の実験的手段がニュートリノレス二重ベータ崩壊の観測である。KamLAND-Zen 実験は ^{136}Xe を用いたニュートリノレス二重ベータ崩壊探索実験であり、現在、その半減期に $T_{1/2}^{0\nu} > 1.9 \times 10^{25}$ [yr] (90 % C.L.) という世界最高感度の制限を与えている。

将来的には、検出器のエネルギー分解能を向上させることで不可避のバックグラウンドであるニュートリノを伴う二重ベータ崩壊信号の染み出しを分離し、ニュートリノ質量階層の逆階層構造を網羅する高感度での探索を目指す KamLAND2-Zen 実験計画が提案されている。中でも、計画のひとつである新しい液体シンチレータ開発では、現在の ~ 1.4 倍の集光量改善が目標として掲げられている。

本論文では、新しい液体シンチレータ溶媒の最も有力な候補である直鎖アルキルベンゼン (LAB) の研究開発に関する報告を行う。

LAB は工業製造過程で生じる不純物を含有し、近紫外領域にそれに由来する吸光が生じる。この吸光は液体シンチレータの発光と光伝搬を妨げる原因となる。本研究では、この吸光の原因となる不純物を除去するための純化をいくつか試みた。その結果、モレキュラーシーブを用いた吸着純化が最も効果的であり、それによって不純物は 1/100 程度に除去された。また不純物の除去によって、LAB を溶媒とした液体シンチレータの発光量がおよそ 5 % 増加した。

また、液体シンチレータの光透過率を評価するために $O(10)$ m の減衰長測定を精度よく行い、既存の液体シンチレータ溶媒と LAB の性能比較を行った。その結果、現在の液体シンチレータ溶媒の減衰長 6.8 ± 0.3 [m] (380 nm) に比べて、純化した LAB の減衰長は 7.3 ± 0.2 [m] (380 nm) であり、純化した LAB の方が短波長領域ほど光透過率に優れることが分かった。

本研究の純化と評価によって、KamLAND2-Zen 実験の新しい液体シンチレータ溶媒としてモレキュラーシーブによる吸着純化で吸光の原因となる不純物を十分に除去した LAB を用いた場合、集光量は現在と比較して 1.52 ± 0.07 倍に改善すると見積もられた。

目次

概要	i
目次	ii
第 1 章 ニュートリノの物理	1
1.1 素粒子標準模型とニュートリノ	1
1.2 ニュートリノ振動	3
1.2.1 太陽ニュートリノ問題	3
1.2.2 ニュートリノ振動の一般論	4
1.2.3 PMNS 行列	5
1.2.4 質量階層性とニュートリノ振動パラメータ	6
1.3 Dirac ニュートリノと Majorana ニュートリノ	7
1.4 ニュートリノレス二重ベータ崩壊	9
1.4.1 2ν モードと 0ν モード	9
1.4.2 ニュートリノレス二重ベータ崩壊の物理的意義	11
第 2 章 KamLAND 実験	15
2.1 KamLAND 検出器	15
2.1.1 光電子増倍管	16
2.1.2 純水層 (外部検出器)	17
2.1.3 バッファオイル層	17
2.1.4 バルーン	17
2.1.5 液体シンチレータ	18
2.2 ニュートリノ検出原理	19
2.2.1 e^- - ν 弾性散乱	19
2.2.2 逆ベータ崩壊	20
2.3 KamLAND 実験のバックグラウンド	22
2.4 原子炉反電子ニュートリノ振動の観測	23

第 3 章	KamLAND-Zen 実験	26
3.1	キセノン含有液体シンチレータ	26
3.2	KamLAND-Zen 実験のバックグラウンド	28
3.3	KamLAND-Zen 実験の現状	33
3.3.1	現在までの結果	33
3.3.2	直近の予定	33
3.4	KamLAND2-Zen 実験計画	34
第 4 章	新液体シンチレータ溶媒の有機不純物除去	36
4.1	KamLAND2-Zen 実験用新液体シンチレータ	36
4.2	LAB の光学特性	38
4.2.1	製造メーカーによる差異	38
4.2.2	製造ロットによる差異	40
4.3	少量の液を用いた溶媒評価のための測定	41
4.3.1	分光光度計による 9 cm 透過率測定	42
4.3.2	放射線源による発光量測定	46
4.3.3	ガスクロマトグラフィによる成分分析測定	48
4.4	既存の純化方法による除去効率	48
4.4.1	フィルターを用いた濾過法	49
4.4.2	純水を用いた液液抽出法・窒素置換法	49
4.4.3	蒸留法	50
4.5	吸着純化法による除去効率	54
4.5.1	吸着法と吸着剤	54
4.5.2	吸着法による LAB の純化	56
4.5.3	吸着剤の活性化	58
4.5.4	モレキュラーシーブの吸着特性	59
4.5.5	純化 JX 製 LAB と KL-LS の 9 cm 透過率と発光量の比較	61
4.6	パイプとコーナーキューブを用いた液体の減衰長測定	63
4.6.1	測定原理	63
4.6.2	系統誤差と妥当性の評価	65
4.6.3	JX 製 LAB の減衰長	68
4.6.4	純化 JX 製 LAB と KL-LS の減衰長の比較	69
4.7	純化による集光量改善の見積もり	70
4.7.1	KamLAND 実験における集光量	70
4.7.2	LAB-LS での集光量の見積もり	71
4.8	吸光の原因となる有機不純物の推定	72

4.8.1	吸光原因物質の候補	72
4.8.2	オルトニトロアニリン	74
4.8.3	吸光原因物質の間接的検証と定量推定	75
第 5 章	結論と展望	79
5.1	有機不純物除去のまとめ	79
5.2	今後の課題	81
付録 A	放射性核種崩壊系列図	83
謝辞		v
図目次		vi
表目次		viii
参考文献		ix

第 1 章

ニュートリノの物理

ニュートリノ (neutrino) とは、ベータ崩壊で放出される電子のエネルギー分布の広がり、角運動量非保存の矛盾を解くため、Pauli によって提唱された中性粒子である。第 1 章では、本論文の研究背景にあたる素粒子物理学、特にニュートリノの物理を俯瞰する。§ 1.1 では、素粒子標準模型の基礎事項を列挙する。§ 1.2 では、ニュートリノが有限の質量を持つことを示したニュートリノ振動の物理について述べる。§ 1.3 では、ニュートリノが持ちうる Majorana 性について述べる。§ 1.4 では、本論文の主題に深く関わるニュートリノレス二重ベータ崩壊について述べる。

1.1 素粒子標準模型とニュートリノ

古来より、人類はこの世界を構成する要素に興味を抱いてきた。

この疑問にひとつの解を与えたのが、20 世紀に提唱された様々な理論をとりまとめた**素粒子標準模型** (standard model) である。

宇宙はそれ以上の内部構造を持たない素粒子から構成され、半整数スピンのフェルミオン (fermion) が物質を構成し、整数スピンのボソン (boson) が主に力を媒介するゲージ粒子であるとするこの模型は、理論と実験のよい一致から今日まで物理学者から広く支持されてきた。

クォーク	レプトン
$u \quad c \quad t$	$e \quad \mu \quad \tau$
$d \quad s \quad b$	$\nu_e \quad \nu_\mu \quad \nu_\tau$

表 1.1 標準模型のフェルミオン

標準模型で定められるフェルミオンは、表 1.1 の 12 種類である。

強い相互作用がはたらくクォーク (quark) は複数個が結合して物質を構成するのに対し、弱い相互作用、電磁相互作用のみがはたらくレプトン (lepton) は単体で存在し得る。以下では本論文に深く関係するレプトンについて詳述する。

表 1.1 の 1 行目に示される電子 (e)、ミューオン (μ)、タウオン (τ) は素電荷を単位として -1 の電荷を持つ荷電レプトン (charged lepton) であり、2 行目に示される電子ニュートリノ (ν_e)、ミューニュートリノ (ν_μ)、タウニュートリノ (ν_τ) は電荷を持たない。またクォーク、レプトンの各々について、各列を世代 (generation) と呼ぶ。たとえば電子 e^- は第一世代の荷電レプトンである。なお、ニュートリノの世代をフレーバー (flavor) と呼ぶこともある。

フェルミオンには、CP 変換を施したものに対応する反粒子 (anti-particle) が存在する。反粒子の存在は、スピン $1/2$ のフェルミオンを記述する Dirac 方程式の波動関数が 4 成分スピノルとなり、負のエネルギーを持つ成分が現れることから自然に解釈される。荷電レプトンの反粒子は e^+ のように上付き添え字を正電荷に書くことで、クォークとニュートリノの反粒子は \bar{u} 、 $\bar{\nu}_e$ のように上に $-$ の記号を書くことで表されることが多い。

標準模型の GWS 理論 (Glashow-Weinberg-Salam 理論) によると、レプトンは $SU(2) \times U(1)$ 対称性をもつ結果、弱い相互作用と電磁相互作用がはたらく。対称性に対応する量子数はアイソスピン I とハイパーチャージ Y であり、 I の第 3 成分 I_3 と Y は、電荷 Q によって $Q = I_3 + Y$ の関係で結ばれる。

Wu らの実験 [1] によると、弱い相互作用はパリティ対称性を破っており、弱い相互作用を担う W^\pm ボソンおよび Z^0 ボソンは左巻きヘリシティを持つ粒子としか結合しない。

ここでヘリシティ (helicity) とは、粒子の運動量 \mathbf{p} とスピン \mathbf{s} を用いて、

$$h \equiv \mathbf{s} \cdot \frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|} \quad (1.1)$$

で定義される量である。スピンと運動量が同方向 ($h = +|\mathbf{s}|$) のものを右巻き (right-handed)、逆方向のもの ($h = -|\mathbf{s}|$) を左巻き (left-handed) と呼ぶ。

弱い相互作用のパリティ非保存の実験事実と、荷電レプトン、ニュートリノの電荷の実験事実から I 、 Y 、 Q の量をまとめると、表 1.2 のようになる。ただし上付き添え字 L, R はそれぞれ左巻き、右巻きヘリシティを表す。

l^{helicity}	I	I_3	Y	Q
$l^L = \begin{pmatrix} \nu_e^L \\ e^L \end{pmatrix}$	$+1/2$	$+1/2$ $-1/2$	$-1/2$	0 -1
ν_e^R	0	0	0	0
e^R	0	0	-1	-1

表 1.2 レプトンの量子数

表 1.2 を見ると、右巻きニュートリノ ν^R には標準模型で定められるあらゆる相互作用がはたらかず、存在が現実に観測不能であることが分かる。このことから標準模型では、右巻きニュートリノは厳密に存在しないものとして定められる。

特殊相対論によると、有限の質量を持った粒子は光速 c を超えることができないから、その粒子よりも高速で飛行する系を考えることができる。そのような系から観測すれば、粒子のスピンは変化せず、粒子の進行方向が反転するため、粒子のヘリシティが反転する。つまり粒子のヘリシティはある割合で右巻きと左巻きが重ね合わされた状態にある。

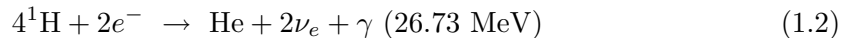
この対偶を考えれば、左巻きしか存在しないニュートリノは、質量を持たない。このことから、標準模型においてニュートリノの質量は厳密に 0 とされる。

1.2 ニュートリノ振動

1.2.1 太陽ニュートリノ問題

太陽は、我々の周囲にある最も大きなニュートリノ放出源のひとつである。

太陽の熱源は、水素 H を原料とする核融合反応である。反応の系統には pp チェインと CNO サイクルと呼ばれる 2 種類が存在するが、どちらも次の式 (1.2) のように表される。



太陽の核融合反応で生じた電子ニュートリノは地球に 6×10^{10} [cm^2/sec] のフラックス (flux) で降り注いでいる。

Davis らの Homestake 実験では、この太陽ニュートリノを、 ^{37}Cl のニュートリノ捕獲反応



を用いて観測した。その結果、太陽ニュートリノの観測量は、標準太陽模型から予想される量の 3 分の 1 程度しかないことが分かった。

その後、巨大水チェレンコフ検出器における CC 電子散乱を利用した KamiokaNDE 実験や、 ^{37}Cl よりも反応閾値の低い ^{71}Ga を用いた GALLEX 実験、SAGE 実験なども太陽ニュートリノ観測を行ったが、観測量はいずれも標準太陽模型から予想される量を有意に下回った。しかし、ニュートリノのフレーバー全てに感度を持つ重水を用いた SNO 実験の太陽ニュートリノ観測結果は、標準太陽模型に一致していた。[2]

理論と実験の矛盾を示すこの観測結果は、発見当初、太陽ニュートリノ問題と呼ばれた。

この問題は後に、電子ニュートリノが太陽から地球に到達する間に他のフレーバーに変化することでよく説明され、解決を見た。次節で述べるこの現象はニュートリノが有限な質量を持つ場合のみに許されるため、素粒子標準模型を超える現象として素粒子物理学に一石を投じた。

1.2.2 ニュートリノ振動の一般論

ニュートリノが質量を持つ場合、一般にフレーバー固有状態 $|\nu_\alpha\rangle$ は、質量固有状態 $|\nu_j\rangle$ の重ね合わせで実現される。

$$|\nu_\alpha\rangle = \sum_j U_{\alpha j} |\nu_j\rangle \quad (1.4)$$

ここで U は重ね合わせの成分比を表す混合行列で、 $|\nu_\alpha\rangle$ と $|\nu_j\rangle$ 各々が正規直交系をなすためにユニタリ行列であることが要請される。

また、質量固有状態は、

$$|\nu_j(t)\rangle = e^{-iE_j t} |\nu_j(t=0)\rangle \quad (1.5)$$

で時間発展するので、フレーバー固有状態の時間発展は、式 (1.4),(1.5) から、

$$|\nu_\alpha(t)\rangle = \sum_j U_{\alpha j} e^{-iE_j t} |\nu_j(t=0)\rangle \quad (1.6)$$

で与えられる。これは実現するフレーバー固有状態が時間変化することを表す。この現象を**ニュートリノ振動** (neutrino oscillation) と呼ぶ。

ある時間 t が経過したとき、注目するニュートリノのフレーバー固有状態が $|\nu_\alpha\rangle$ から $|\nu_\beta\rangle$ に変化する確率は、確率振幅 $\langle \nu_\beta | \nu_\alpha(t) \rangle$ の絶対値の自乗を取ることで次のように計算される。

$$\begin{aligned} P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= |\langle \nu_\beta | \nu_\alpha(t) \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_j \sum_k \langle \nu_j | \nu_k \rangle U_{\alpha k} U_{\beta j}^* e^{-iE_k t} \right|^2 \\ &= \left| \sum_j U_{\alpha j} U_{\beta j}^* e^{-iE_j t} \right|^2 \\ &= \sum_j \sum_k U_{\alpha k}^* U_{\alpha j} U_{\beta k} U_{\beta j}^* e^{-i(E_j - E_k)t} \\ &= \sum_j |U_{\alpha j}|^2 |U_{\beta j}|^2 + \sum_k \sum_{j \neq k} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* U_{\alpha k} U_{\beta k} e^{-i(E_j - E_k)t} \end{aligned} \quad (1.7)$$

ここで U はユニタリ行列なので、ユニタリ条件

$$\delta_{\alpha\beta} = \left| \sum_j U_{\alpha j} U_{\beta j}^* \right|^2 = \sum_j |U_{\alpha j}|^2 |U_{\beta j}|^2 + \sum_k \sum_{j \neq k} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* U_{\alpha k}^* U_{\beta k} \quad (1.8)$$

を式 (1.7) に代入すれば、

$$P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) = \delta_{\alpha\beta} + \sum_k \sum_{j \neq k} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* U_{\alpha k}^* U_{\beta k} \left(-1 + e^{-i(E_j - E_k)t} \right) \quad (1.9)$$

の表式が得られる。

ここで、ある時間 t が経過したとき、注目するニュートリノのフレーバーが α から変化せず α のままである確率、すなわち生存確率 (survival probability) を考える。

このとき、

$$\sum_k \sum_{j \neq k} = 2 \sum_{j > k} \quad (1.10)$$

を用いれば、式 (1.9) は、

$$P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\alpha) = 1 - 4 \sum_{j > k} |U_{\alpha j}|^2 |U_{\alpha k}|^2 \sin^2 \left(\frac{E_j - E_k}{2} t \right) \quad (1.11)$$

と表される。

質量固有状態 $|\nu_j\rangle$ が質量 m_j の十分に軽い、光速に近い速度で飛行する相対論的粒子であると考え、ニュートリノの運動量 p 、エネルギー E_ν 、および飛行距離 L 、光速 $c (= 1)$ の間に、

$$E_j = \sqrt{p^2 + m_j^2} \simeq p + \frac{m_j^2}{2p} \simeq E_\nu + \frac{m_j^2}{2E_\nu} \quad (1.12)$$

$$L \simeq ct = t \text{ (自然単位系)} \quad (1.13)$$

の近似を施すと、

$$\begin{aligned} P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\alpha) &\simeq 1 - 4 \sum_{j > k} |U_{\alpha j}|^2 |U_{\alpha k}|^2 \sin^2 \left(\frac{m_j^2 - m_k^2}{4} \frac{L}{E_\nu} \right) \\ &= 1 - 4 \sum_{j > k} |U_{\alpha j}|^2 |U_{\alpha k}|^2 \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{jk}^2}{4} \frac{L}{E_\nu} \right) \end{aligned} \quad (1.14)$$

の表式が得られる。ただし、 $\Delta m_{jk}^2 \equiv m_j^2 - m_k^2$ とした。

1.2.3 PMNS 行列

弱い相互作用がはたらく軽いニュートリノのフレーバーの種類の数 (世代数) は、LEP 実験での Z^0 粒子の崩壊幅から、 2.9840 ± 0.0082 という結果が得られ [3]、標準模型ではクォークや荷電レプトンと同じ 3 とされる。

ニュートリノ世代数が 3 のとき、混合行列は 3×3 行列になる。

このときの行列を、

$$\begin{aligned} U &= \begin{pmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} \\ U_{\mu 1} & U_{\mu 2} & U_{\mu 3} \\ U_{\tau 1} & U_{\tau 2} & U_{\tau 3} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_{12}c_{13} & s_{12}c_{13} & s_{13}e^{-i\delta} \\ -s_{12}c_{23} - c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{12}c_{23} - s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} & s_{23}c_{13} \\ s_{12}s_{23} - c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & -c_{12}s_{23} - s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} & c_{23}c_{13} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.15)$$

と表し、PMNS 行列 (Pontecorvo-Maki-Nakagawa-Sakata 行列) と呼ぶ。

ただし、 $c_{jk} \equiv \cos \theta_{jk}$ 、 $s_{jk} \equiv \sin \theta_{jk}$ であり、 θ_{jk} は混合角と呼ばれるパラメータである。また δ は CP 位相と呼ばれる^{*1} 位相パラメータである。

後述する Majorana ニュートリノの場合には、PMNS 行列には、

$$U = \begin{pmatrix} U_{e1} & U_{e2} & U_{e3} \\ U_{\mu1} & U_{\mu2} & U_{\mu3} \\ U_{\tau1} & U_{\tau2} & U_{\tau3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\alpha_1/2} & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha_2/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

の要素が付与される。

α_1, α_2 は Majorana 位相と呼ばれる位相パラメータである。しかし式 (1.9) から、混合行列 U はニュートリノ振動確率 P に $\sum_{j,k} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* U_{\alpha k}^* U_{\beta k}$ の形で関わるため、Majorana 位相は相殺され、ニュートリノ振動には関与しない。

1.2.4 質量階層性とニュートリノ振動パラメータ

3世代のニュートリノを想定し、混合行列として PMNS 行列を採用すれば、あるエネルギー E_ν で距離 L だけ飛行したニュートリノの振動確率 P は、3つの独立な混合角 $\theta_{12}, \theta_{23}, \theta_{13}$ 、2つの独立な質量自乗差 Δm_{jk}^2 、1つの CP 位相を変数として定まる。すなわち、原理的にはニュートリノ振動の観測により、これらのパラメータの現実の値を測定することができる。

ただ、現在のニュートリノ振動観測実験では振動確率 P は2世代のニュートリノ振動でよく近似される。この場合、ニュートリノ振動のパラメータ間にはニュートリノ質量の階層性という自由度が1つ残る。

3つの質量固有状態 m_1, m_2, m_3 のうち、ある1つと残りの2つの質量自乗差をそれぞれ測定することを考える。測定により定められた2つの $|\Delta m_{jk}^2|$ のうち、絶対値の小さい方を $|\Delta m_{21}^2|$ 、大きい方を $|\Delta m_{31}^2|$ とする。また便宜上、 $\Delta m_{21}^2 > 0$ となるよう m_1 と m_2 を定めても一般性を失わない。

このとき、 m_1, m_2, m_3 の大小関係には、

$$m_1 < m_2 < m_3 \quad (1.17)$$

$$m_3 < m_1 < m_2 \quad (1.18)$$

$$m_1 \approx m_2 \approx m_3 \quad (1.19)$$

^{*1} ニュートリノ振動確率と反ニュートリノ振動確率の差 $\Delta P(\alpha \rightarrow \beta)$ は、ニュートリノの世代数を3とすると、

$$\begin{aligned} \Delta P(\alpha \rightarrow \beta) &= P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) - P(\bar{\nu}_\alpha \rightarrow \bar{\nu}_\beta) \\ &= \pm 16c_{12}s_{12}c_{23}s_{23}c_{13}^2s_{13} \sin \delta \sin \left(\frac{\Delta m_{12}^2 L}{4E} \right) \sin \left(\frac{\Delta m_{23}^2 L}{4E} \right) \sin \left(\frac{\Delta m_{13}^2 L}{4E} \right) \end{aligned}$$

で与えられ [4]、 $\delta \neq 0$ ならば、ニュートリノと反ニュートリノでニュートリノ振動確率に差が生じる、すなわち CP 対称性が破れるため、こう呼ばれる。

なお、CPT 対称性から $P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) = P(\bar{\nu}_\beta \rightarrow \bar{\nu}_\alpha)$ が保証されるため、 $\alpha = \beta$ のときは $\Delta P(\alpha \rightarrow \alpha) = 0$ となり、消失実験ではニュートリノと反ニュートリノで振動確率に差は生じない。

の可能性が残る。

式 (1.17) の場合を正常階層構造 (normal hierarchy; NH)、式 (1.18) の場合を逆階層構造 (inverted hierarchy; IH)、式 (1.19) の場合を準縮退構造 (Quasi-degenerate) と呼ぶ。自然がどれを選択しているかは現在も未知の問題である。

ニュートリノ振動パラメータは主に、 θ_{12} と Δm_{21}^2 は太陽ニュートリノおよび長基線原子炉ニュートリノ振動の観測によって、 θ_{23} と Δm_{23}^2 は大気ニュートリノおよび加速器ニュートリノ振動の観測によって、 θ_{13} は短基線原子炉ニュートリノ振動の観測によって有限な実験値が得られている。その結果、質量自乗差は $\Delta m_{23}^2 \simeq \Delta m_{31}^2 \gg \Delta m_{21}^2$ であり、振動角は θ_{13} が他の 2 つに比べて小さいことが明らかになった。

PMNS 行列の式 (1.15) から、 $\theta_{13} \neq 0$ ならば原理的に CP 位相 δ を測定することが可能だが、現在まで 3σ 以上の精度で δ の有限な測定値を得た実験はない。日本の実験では、茨城県東海村にある J-PARC で加速器ニュートリノビームを発射し、岐阜県神岡鉱山にある Super-Kamiokande 検出器で捕らえる T2K 実験 (Tokai-to-Kamioka 実験) で、 ν_μ および $\bar{\nu}_\mu$ のビームを撃ち分け、それぞれ ν_e 、 $\bar{\nu}_e$ の出現を観測することによって δ の測定を目指している。

現在得られているニュートリノ振動のパラメータの測定値と主な観測手段を表 1.3 にまとめる。ただし表中で、 $\Delta m^2 \equiv \frac{1}{2} ((m_3^2 - m_2^2) + (m_3^2 - m_1^2))$ であり、正常階層構造 (NH) のとき $\Delta m^2 > 0$ 、逆階層構造 (IH) のとき $\Delta m^2 < 0$ である。

パラメータ	測定値 ($\pm 1\sigma$)	主な観測手段
Δm_{21}^2	$(7.54_{-0.22}^{+0.26}) \times 10^{-5} \text{ eV}^2$	太陽 ν 、長基線原子炉 ν
$ \Delta m^2 $	$(2.43 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ eV}^2$	大気 ν 、加速器 ν
$\sin^2 \theta_{12}$	0.308 ± 0.017	太陽 ν 、長基線原子炉 ν
$\sin^2 \theta_{23}$ (NH)	$0.437_{-0.023}^{+0.033}$	大気 ν 、加速器 ν
(IH)	$0.455_{-0.031}^{+0.039}$	
$\sin^2 \theta_{13}$ (NH)	$0.0234_{-0.0019}^{+0.0020}$	短基線原子炉 ν
(IH)	$0.0240_{-0.0022}^{+0.0019}$	

表 1.3 ニュートリノ振動パラメータの測定値 [2]

1.3 Dirac ニュートリノと Majorana ニュートリノ

ニュートリノ振動の観測によってニュートリノが質量を持つことが分かり、右巻きニュートリノを意味のあるものとして考えることができるようになった。

標準模型のラグランジアンにニュートリノの質量を導入するためには、大きく分けて 2 つの方法がある。

1.3. DIRAC ニュートリノと MAJORANA ニュートリノ

1つ目は、クォークや荷電レプトンの類推から、

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}_D &= \frac{yv}{\sqrt{2}} (\bar{\nu}_L \nu_R + \bar{\nu}_R \nu_L) \\ &= m_D (\bar{\nu}_L \nu_R + \bar{\nu}_R \nu_L) \end{aligned} \quad (1.20)$$

とするものである。ただし、 y は Yukawa 結合定数と呼ばれる定数であり、 v は Higgs 場の真空期待値である。

ここで、ラグランジアン中の $\bar{\nu}_L$ 等は ν_L 場の Dirac 随伴 (Dirac adjoint) であり、 $\bar{\psi} \equiv \psi \gamma^0$ で定義される。§ 1.1 で述べた、反電子ニュートリノを表す $\bar{\nu}_e$ 等とは記号の意味が異なることに注意されたい。ラグランジアン中で、ある場 ψ の反粒子場、すなわち CP 変換を表す記号は、 $\psi^C \equiv C \bar{\psi}^T = C (\gamma^0)^T \psi^*$ である。

式 (1.20) で与えられた \mathcal{L}_D を Dirac 質量項と呼び、 m_D を Dirac 質量と呼ぶ。このときのニュートリノ場は **Dirac ニュートリノ場** と呼ばれ、場 ν_L と ν_R はそれぞれ独立な 2 成分、合計 4 成分 (左巻きニュートリノ、右巻きニュートリノ、左巻き反ニュートリノ、右巻き反ニュートリノ) を持つ。

一方、Majorana によると、標準模型内のフェルミオンで唯一の中性粒子であるニュートリノは、Majorana 条件

$$\nu_L = (\nu_R)^C \quad (1.21)$$

を課すことで、4つの自由度を2つに減らすことができる。このとき、ラグランジアン中の質量項は、

$$-\mathcal{L}_L = \frac{1}{2} m_L (\bar{\nu}_L (\nu_L)^C + \text{h.c.}) \quad (1.22)$$

$$-\mathcal{L}_R = \frac{1}{2} m_R (\bar{\nu}_R (\nu_R)^C + \text{h.c.}) \quad (1.23)$$

と、 ν_L 、 ν_R で独立に組むことができる。ここで m_L 、 m_R は質量の次元を持った自由パラメータに取れる。

式 (1.22) を負カイラリティの Majorana 質量項、式 (1.23) を正カイラリティの Majorana 質量項と呼び、ふたつを合わせて Majorana 質量項と呼ぶ。また、このときのニュートリノ場は **Majorana ニュートリノ場** と呼ばれ、式 (1.21) の Majorana 条件から左巻きニュートリノ、右巻き反ニュートリノの2つの自由度で構成されている。

たとえば Dirac 質量項だけが存在する機構 ($m_D \neq 0$, $m_L = m_R = 0$) を考えると、ニュートリノは、

$$m_\nu = m_D = \frac{yv}{\sqrt{2}} \quad (1.24)$$

の質量を持つと説明できる。しかし、ニュートリノの質量がクォークや荷電レプトンよりも極めて軽いという観測事実を説明するためには、 $y_\nu \ll y_q, y_l$ のように、Yukawa 結合定数の大きさがニュートリノだけ極端に小さいことを恣意的に与えなければならない。

一方、Dirac 質量項と正カイラリティの Majorana 質量項だけが存在する ($m_D \neq 0, m_R \neq 0, m_L = 0$) としたシーソー機構 (see-saw mechanism) は、ニュートリノの軽い質量を次のように自然に説明できる。

Dirac 質量項と正カイラリティの Majorana 質量項を合わせた質量項を、

$$\begin{aligned} -\mathcal{L}_{D+R} &= m_D (\overline{\nu_L} \nu_R + \overline{\nu_R} \nu_L) + \frac{1}{2} m_R (\overline{\nu_R} (\nu_R)^C + \overline{(\nu_R)^C} \nu_R) \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \overline{(\nu_L)^C} & \overline{\nu_R} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu_L \\ (\nu_R)^C \end{pmatrix} + \text{h.c.} \end{aligned} \quad (1.25)$$

と書く。

このときの質量固有値 m_1, m_2 は、式 (1.25) の質量行列を、

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_R \\ m_1 m_2 = -m_D^2 \end{cases} \quad (1.26)$$

z の対角化条件で対角化したときの固有値だから、

$$\begin{aligned} m_1, m_2 &= \frac{1}{2} \left(m_R \pm \sqrt{m_R^2 + 4m_D^2} \right) \\ &\simeq m_R, -\frac{m_D^2}{m_R} \end{aligned} \quad (1.27)$$

で与えられる。ただし 2 つ目の等号で $m_R \gg m_D$ として近似を施した。

式 (1.27) で、現実には観測されていない右巻きニュートリノの Majorana 質量 m_R を大統一スケール程度 ($\sim 10^{16}$ GeV) に取れば、 $m_2 \simeq -m_D^2/m_R$ が軽いことを自然に説明できる。

1.4 ニュートリノレス二重ベータ崩壊

1.4.1 2ν モードと 0ν モード

式 (1.21) の Majorana 条件を認めれば、ニュートリノでは CP 対称性が破れており、ニュートリノ質量に続く標準模型を超える物理である。

ニュートリノの Majorana 性を検証し得る現状唯一の手段が**ニュートリノレス二重ベータ崩壊** (neutrino-less double beta decay; $0\nu 2\beta$) の観測である。

ある特定の原子核では、通常のベータ崩壊がエネルギー準位的に禁止され、2 個の中性子が同時に崩壊し、原子番号 Z を $Z + 2$ に増やす二重ベータ崩壊のみが許される。この崩壊は、一般には、

$$(Z, A) \rightarrow (Z + 2, A) + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (1.28)$$

と表すことができる。この通常の二重ベータ崩壊を、ニュートリノレス二重ベータ崩壊と区別して 2ν モードと呼称したり、 $2\nu 2\beta$ と表記することもある。

二重ベータ崩壊は原子核内の二次の効果であるため、典型的に 10^{18} - 10^{20} 年の寿命を持つ稀少な事象であるが、現在までに 10 種類の原子核で観測されている。二重ベータ崩壊が観測された原子核を表 1.4 にまとめる。

原子核	Q 値 [keV]	天然存在比 [%]	$2\nu 2\beta$ 寿命 $T_{1/2}^{2\nu}$ [yr]
^{48}Ca	4274 ± 4	0.187	$(4.4_{-0.5}^{+0.6}) \times 10^{19}$
^{76}Ge	2039.04 ± 0.16	7.8	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{21}$
^{82}Se	2995.5 ± 1.3	9.2	$(0.92 \pm 0.07) \times 10^{20}$
^{96}Zr	3347.7 ± 2.2	2.8	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{19}$
^{100}Mo	3034.40 ± 0.17	9.6	$(7.1 \pm 0.4) \times 10^{18}$
^{116}Cd	2809 ± 4	7.5	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{19}$
^{130}Te	2527.01 ± 0.32	34.5	$(6.8_{-1.2}^{+1.2}) \times 10^{20}$
^{136}Xe	2457.83 ± 0.37	8.9	$(2.11 \pm 0.21) \times 10^{21}$
^{150}Nd	3367.7 ± 2.2	5.6	$(8.2 \pm 0.9) \times 10^{18}$
^{238}U	1146	99.284	$(2 \pm 0.6) \times 10^{21}$

表 1.4 二重ベータ崩壊核種 [4, 5, 6]

一方、ニュートリノの Majorana 性を仮定すると、二重ベータ崩壊を起こす原子核は、 2ν モードに加え、ニュートリノを放出しない 0ν モードの二重ベータ崩壊

$$(Z, A) \rightarrow (Z + 2, A) + 2e^- \quad (1.29)$$

も起こしうる。

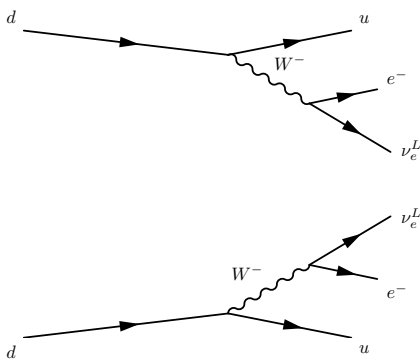


図 1.1 $2\nu 2\beta$ の Feynman 図

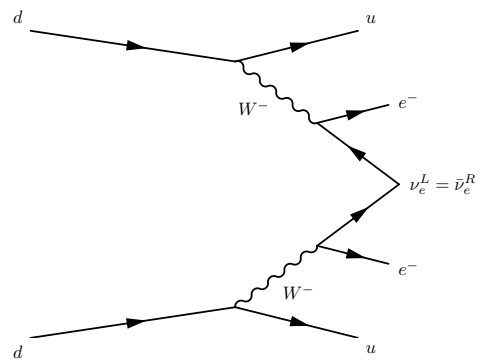


図 1.2 $0\nu 2\beta$ の Feynman 図

図 1.1 および 1.2 に、それぞれ 2ν モード、 0ν モードの二重ベータ崩壊の最も単純な Feynman 図を示す。

Majorana ニュートリノの場合、一方の中性子の崩壊で放出された左巻き電子ニュートリノ ν_e^L を右巻き反電子ニュートリノ $\bar{\nu}_e^R$ と見なし、他方の中性子がその $\bar{\nu}_e^R$ を吸収する形でベータ崩壊を起こせる。その結果、式 (1.29) のように 2 個の電子だけが放出され、ニュートリノが放出されないモードの二重ベータ崩壊を考えることが出来る。

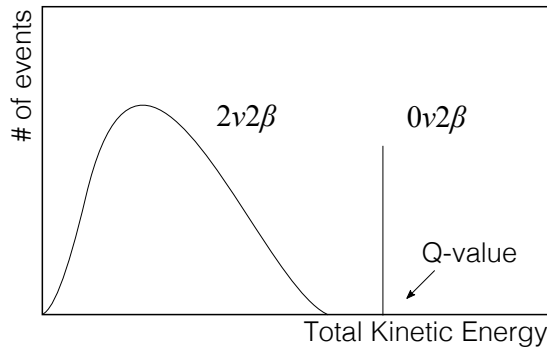


図 1.3 二重ベータ崩壊で期待されるエネルギースペクトルのイメージ。ただし縦軸、横軸共に強調して描いてある。

2ν モードでは、崩壊の運動エネルギーが電子と反電子ニュートリノに分配され、現実的に観測可能な 2 個の電子の合計運動エネルギーは広がりを持つ。

0ν モードの場合、崩壊の際にニュートリノがエネルギーを持ち去らないため、原子核が電子に対して十分に重いと考えると、放出される 2 個の電子の合計運動エネルギーはある一定の値を取る。このエネルギーを Q 値と呼び、表 1.4 に示した通り原子核によって異なる。

図 1.4 に、 $0\nu2\beta$ がある場合に期待される、二重ベータ崩壊の 2 個の電子の合計運動エネルギースペクトルのイメージを示す。バックグラウンドがない環境での理想的な観測ならば、 $2\nu2\beta$ スペクトルの裾野より高い Q 値に、単一エネルギーの $0\nu2\beta$ ピークが立つ。

1.4.2 ニュートリノレス二重ベータ崩壊の物理的意義

ニュートリノレス二重ベータ崩壊の発見は、次のように重大な物理的意義を持つ。

レプトン数非保存の発見

式 (1.29) の $0\nu2\beta$ は、反応前後でレプトン数 L の変化が $\Delta L = 2$ であり、レプトン数を保存していない。レプトン数の非保存は標準模型では禁止されており、発見されれば新物理である。

ニュートリノの Majorana 性の証明

先に述べたように、 $0\nu2\beta$ はニュートリノが Majorana 性を持つてはじめて考えられる現象である。仮に $0\nu2\beta$ が、 $\bar{\nu}-\nu$ 転換等、Majorana 条件以外の過程で引き起こされるとしても、

Feynman 図に適切な線を加えることによって、Majorana ニュートリノ質量項を介した反応に書き換えることができる (Schechter-Valle 定理、ブラックボックス定理とも) [7]。すなわち $0\nu 2\beta$ の発見は Majorana ニュートリノの証明と同義である。

ニュートリノ有効質量と質量階層構造の決定

$0\nu 2\beta$ の半減期 $T_{1/2}^{0\nu}$ とニュートリノの Majorana 有効質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ は、

$$\frac{1}{T_{1/2}^{0\nu}} = G^{0\nu}(Q, Z) |M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \quad (1.30)$$

の関係で結ばれる [5]。

ただし、ニュートリノの Majorana 有効質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ は、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = \left| \sum_{i=1}^3 m_i U_{ei}^2 \right| \quad (1.31)$$

で表される。また、 $G^{0\nu}(Q, Z)$ は位相空間因子 (phase space factor) と呼ばれる原子核の種類と Q 値によって与えられる量であり、 $M^{0\nu}$ は核行列要素 (nuclear matrix element; NME) と呼ばれる原子核物理の理論計算によって与えられる量である。

すなわち、 $0\nu 2\beta$ を発見し事象頻度を観測すれば、ニュートリノの Majorana 有効質量に換算できる。ただし実際には、特に核行列要素の理論的不定性のため、得られる $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ はある幅を持った量になる。

ニュートリノレス二重ベータ崩壊観測からニュートリノの質量階層構造について検討する際には、ニュートリノ質量の直接測定を目指す他実験の結果を鑑みることが意義を持つ。

宇宙論によると、宇宙膨張は宇宙の物質組成が支配的に影響するため、ニュートリノが質量 0 の放射的な存在ではなく有限の質量を持つ場合は宇宙膨張速度に関与し得る。また、質量が軽くとも 0 でなければニュートリノは大規模構造を形成し、宇宙の密度揺らぎとして観測され得る。

宇宙背景放射 (cosmic microwave background; CMB) 等の宇宙論的観測では、宇宙のニュートリノ密度パラメータ

$$\Omega_\nu h^2 \simeq \frac{\sum_i m_i}{93.04 \text{ [eV]}} \quad (1.32)$$

を測定するため、ニュートリノの全世代合計質量 $m_{\text{tot}} = \sum_i m_i$ が分かる。

Planck 衛星等の観測 [8] によると、

$$m_{\text{tot}} = \sum_i m_i < 0.23 \text{ [eV]} \quad (95 \% \text{ C.L.}) \quad (1.33)$$

の上限が得られている。

他方、通常の (シングル) ベータ崩壊のエネルギースペクトルを精密に測定すれば、ニュートリノが有限の質量を持っていた場合、放出される電子の運動エネルギーの終端点 (end-point) がニュートリノの静止質量のぶんだけ下がる。

トリチウム ${}^3\text{H}$ のベータ崩壊スペクトルを測定した Troitsk 実験 [9] によると、ベータ崩壊のニュートリノ有効質量 (反電子ニュートリノの質量) について、

$$\langle m_\beta \rangle = m_{\bar{\nu}_e} = \sqrt{\sum_i |U_{ei}|^2 m_i^2} < 2.05 \text{ [eV]} \quad (95 \% \text{ C.L.}) \quad (1.34)$$

の上限値が得られている。

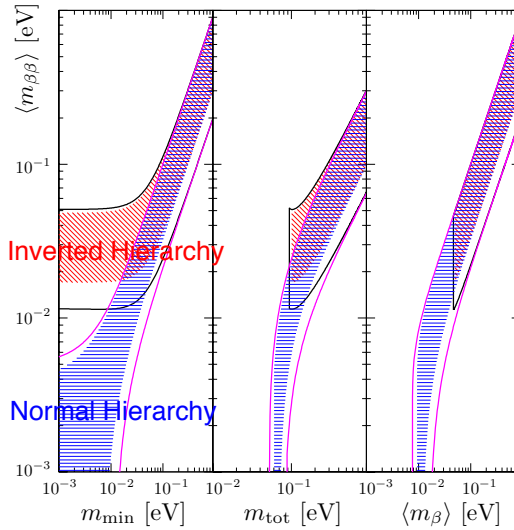


図 1.4 ニュートリノ Majorana 有効質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ と、最も軽いニュートリノ m_{\min} 、全世代ニュートリノの合計質量 m_{tot} 、ベータ崩壊のニュートリノ有効質量 $\langle m_\beta \rangle$ の関係。赤色の帯が逆階層構造、青色の帯が正常階層構造の許容領域 (99.7 % C.L.) を示す。[2] より一部改変。

ニュートリノの質量階層構造によって、Majorana 有効質量はそれぞれ許容領域を持つ。Majorana 有効質量と他の実験によって与えられるニュートリノ質量のパラメータを合わせることで、未だ知られていないニュートリノ質量階層構造を決定できる可能性がある。

ニュートリノ Majorana 有効質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ と、最も軽いニュートリノ m_{\min} 、ニュートリノの全世代合計質量 m_{tot} 、ベータ崩壊のニュートリノ有効質量 $\langle m_\beta \rangle$ の関係を図 1.4 に示す。

図 1.4 から、各階層構造に対応するニュートリノ Majorana 有効質量は、大まかに、

$$\begin{cases} 60 \text{ meV} < \langle m_{\beta\beta} \rangle & (\text{準縮退構造}) \\ 20 \text{ meV} < \langle m_{\beta\beta} \rangle < 60 \text{ meV} & (\text{逆階層構造}) \\ \langle m_{\beta\beta} \rangle < 20 \text{ meV} & (\text{正常階層構造}) \end{cases} \quad (1.35)$$

であると分かる。

このように、ニュートリノレス二重ベータ崩壊の発見は、素粒子標準模型を超える新たな物理の示唆を与えるものである。

しかし、現時点では一部の実験の主張^{*2}を除いて発見には至っておらず、 ^{136}Xe を用いた KamLAND-Zen 実験、EXO-200 実験によると、 $0\nu 2\beta$ の半減期で、

$$T_{1/2}^{0\nu} (^{136}\text{Xe}) > 3.4 \times 10^{25} \text{ [yr]} \text{ (90 \% C.L.)} \quad (1.36)$$

の下限值、ニュートリノ Majorana 有効質量に換算して、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < (120 - 250) \text{ [meV]} \text{ (90 \% C.L.)} \quad (1.37)$$

の上限值が得られているのみである [11]。

^{*2} Heidelberg-Moscow 実験の一部研究者は、 ^{76}Ge の $0\nu 2\beta$ を

$$T_{1/2}^{0\nu} (^{76}\text{Ge}) = (2.23_{-0.31}^{+0.44}) \times 10^{25} \text{ [yr]}$$

の半減期で発見し、換算するとニュートリノ Majorana 有効質量は、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = 320 \pm 3 \text{ [meV]}$$

であると主張している [10]。しかしこの実験にはバックグラウンドが多く、また他実験がこれを棄却する結果を得ていることから、彼らの主張は KKDC クレイム (KKDC claim) と呼ばれ、懐疑的な声が多い。

第 2 章

KamLAND 実験

KamLAND 実験は、液体シンチレータを用いた極低放射能環境の大型検出器で低エネルギーのニュートリノ事象観測を目指し始まった。第 2 章では、KamLAND 検出器と実験について概説する。§ 2.1 では検出器の構成について述べ、とりわけ本論文の主旨である液体シンチレータについて詳説する。§ 2.2 では、ニュートリノ事象の検出原理を 2 種類述べる。§ 2.3 では KamLAND 実験で問題となる主要なバックグラウンドに関して述べる。§ 2.4 では KamLAND 実験の最大の功績のひとつである原子炉反電子ニュートリノ振動の結果を述べる。

2.1 KamLAND 検出器

KamLAND (Kamioka Liquid-scintillator Anti-Neutrino Detector) は岐阜県神岡鉱山内に設置された大型液体シンチレータ検出器である。検出器は池ノ山山頂地下 1,000 m の深度に位置するため、岩盤の遮蔽により宇宙線ミュオンのフラックスを $\sim 10^{-5}$ に抑制している。

検出器の心臓部は大容量・高純度の液体シンチレータ (§ 2.1.5) である。放射線の溶媒励起に基づくシンチレーション光は、液体の屈折率の違いから生じる物質中の実効的な超光速に基づく放射である Cherenkov 光の約 100 倍の光量を持つため、シンチレータ検出器は Cherenkov 検出器よりも低エネルギーに感度を持つ。

KamLAND 実験では低エネルギーの物理事象を観測することで、同じく神岡鉱山に位置する純水を用いた水 Cherenkov 検出器である Super-Kamiokande 検出器では観測できない分野の物理を対象としている。

図 2.1 に KamLAND 検出器の構造を示す。以降の小節では、KamLAND 検出器の構成について概説する。

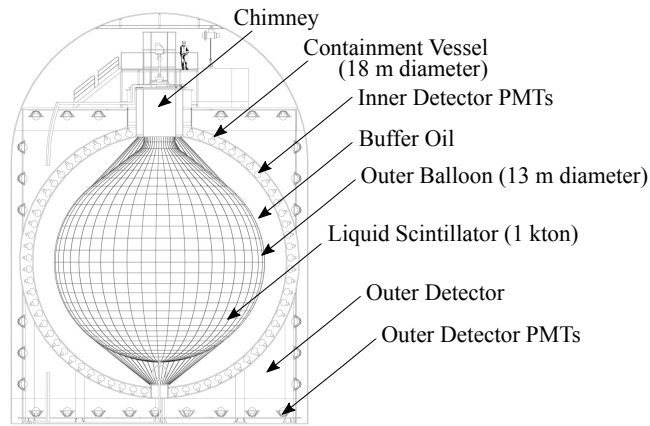


図 2.1 KamLAND 検出器

2.1.1 光電子増倍管

光電子増倍管 (photomultiplier tube; PMT) は、入射した光子を光電効果を利用して光電子に変換し、高電圧を印加したダイノードで増倍して電気信号として検出する光検出器である。

KamLAND の光電子増倍管は光入射面の口径が 17 inch のもの (浜松ホトニクス R3600) と 20 inch のもの (浜松ホトニクス R7250) に大別される。これらをそれぞれ 17 inch PMT、20 inch PMT と呼ぶ。

2 種類の光電子増倍管はダイノードの構造が異なる。17 inch PMT はボックス・アンド・ラインフォーカス型と呼ばれる構造であり、時間・電荷の分解能に優れ、応答の線形性もよい。20 inch PMT はベネシアンブラインド型と呼ばれる構造で、大口径光電子増倍管としては古くから用いられてきたものであり、長期間の使用に実績がある。

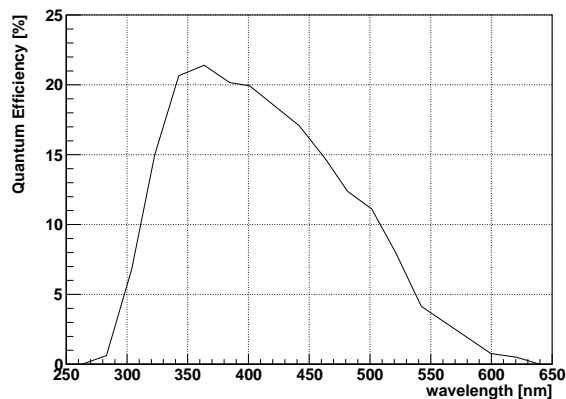


図 2.2 17 inch PMT の量子効率

光電子増倍管は入射光の波長に依存する量子効率 (quantum efficiency; QE) を持つ。量子効率は光電子増倍管によって個体差もあるが、17 inch PMT の場合、典型的に 350 nm から 400 nm の波長域に対して約 20 % 程度である。

KamLAND で用いられているある 17 inch PMT の量子効率の波長依存性を図 2.2 に示す。

2.1.2 純水層 (外部検出器)

図 2.1 に描かれる球形タンクの外側には、直径 20 m、高さ 20 m の円柱形タンクがあり、約 3,000 ton の純水で満たされている。これを外部検出器 (outer detector; OD) と呼ぶ。

検出器外の岩盤等で生じた中性子、 γ 線はこの純水層で吸収される。

また、岩盤を突き抜けて到来した高エネルギーの宇宙線ミュオンが検出器内に侵入した場合には、純水層内で Cherenkov 光を放射する。その光を外部検出器の円柱形タンク内表面に設置された 225 本の 20 inch PMT で捕らえ、解析的に宇宙線ミュオン通過後 2 msec 間を不感時間とすることで、高エネルギー宇宙線ミュオンが作った大光量事象の残存光や、ミュオンによる核破碎生成物の崩壊事象等を他の物理事象と誤認することを防ぐ。

2.1.3 バッファオイル層

直径 18 m のステンレスタンクの内表面には 1,325 本の 17 inch PMT、554 本の 20 inch PMT が球中心を向くように配置されている。これらの光電子増倍管を含め、ステンレスタンク内側の領域を内部検出器 (inner detector; ID) と呼ぶ。

18 m ステンレスタンク内側からバルーンまでの間の約 2.5 m 厚の球殻層はバッファオイル (buffer oil) と呼ばれる液体で満たされている。

バッファオイルはドデカン (N12、組成 $C_{12}H_{26}$) とイソパラフィン (組成 C_nH_{2n+2}) がそれぞれ体積比 53 %、47 % で混合されたものである。この混合比により、バッファオイルは 0.77690 g/cm^3 の密度を持つ。これは後述するバルーン内を満たす液体シンチレータよりも 0.04 % だけ軽く、内側のバルーンが浮かばないように調整されている。

また、バッファオイルは液体シンチレータと異なり、シンチレーション光を発しない。これは、バッファオイルが接するステンレスタンクや PMT の素材が含有する放射性不純物由来の発光を防ぐためである。

2.1.4 バルーン

バッファオイル層とその内側の液体シンチレータはナイロンと EVOH で作られた厚さ $135 \mu\text{m}$ のフィルムで仕切られている。このフィルムを外部バルーン (outer balloon)、または単にバルーンと呼ぶ。

バルーンによって液体シンチレータ部は直径 13 m の球形に保たれている。

2.1.5 液体シンチレータ

液体シンチレータ (liquid scintillator; LS) とは、放射線によって励起され、蛍光を発する液体であり、本研究の主題に深く関わる。

一般に液体シンチレータは、溶媒と一種類、または複数種類の溶質から成る。

十分なエネルギーを持った放射線 (α 線、 β 線、 γ 線、中性子線) が液体シンチレータに入射すると、まず組成量が圧倒的に多い溶媒分子を電離する。電離された溶媒分子は周囲の電子と再結合するが、その際、基底状態ではなくある励起状態に戻る。

励起状態にある溶媒分子は、基底状態とのエネルギー差分に相当する光を放出して脱励起する。このとき放出される一次シンチレーション光が、その波長を吸収長に持つ (第一) 溶質に吸収され、溶質を励起する。

励起された溶質が脱励起する際、溶媒の場合と同じように二次シンチレーション光が放出される。この際、エネルギー保存則から、二次シンチレーション光の波長は一次シンチレーション光のそれよりも大きくなる。

溶質が一種類の場合にはこの二次シンチレーション光が液体シンチレータ内を透過して検出される。溶質が複数種類の場合は同じ過程を経て第二溶質、第三溶質にエネルギーが伝達され、目的の波長となった n 次シンチレーション光が検出される。

液体シンチレータの発光時定数は、溶媒分子の電離 → 再結合 → 励起 → 脱励起の過程が支配的であり、典型的に $O(1 - 10)$ nsec 程度である。これは素粒子実験で広く使われる他種類の検出器の応答と比べて非常に早い。

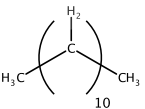
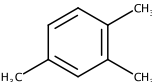
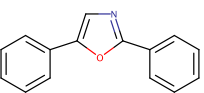
化学構造式	化学名 (俗称)	役割	混合比
	ドデカン (N12)	溶媒	80 % (体積比)
	1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	溶媒	20 % (体積比)
	2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	溶質	1.36 g/L

表 2.1 現在の KamLAND の液体シンチレータ (KL-LS) の組成

表 2.1 に現在の KamLAND 実験で使用されている液体シンチレータの組成を示す。この液体シンチレータは、通称「KamLAND 液体シンチレータ」等と呼ばれている。便宜上、以後

本論文ではこの液体シンチレータを KL-LS と呼称する。

KL-LS の溶媒はドデカン (Dodecane, N12) と 1,2,4-トリメチルベンゼン (1,2,4-Trimethylbenzene)、別名プソイドクメン (Pseudocumene; PC) から成る。一次シンチレーション光を発する溶媒はプソイドクメンであり、ドデカンはシンチレーション過程には関与しない。ドデカンは液体の密度と光透過率を調整するために用いられており、これにより KL-LS は 0.777 g/cm^3 の密度を持つ。

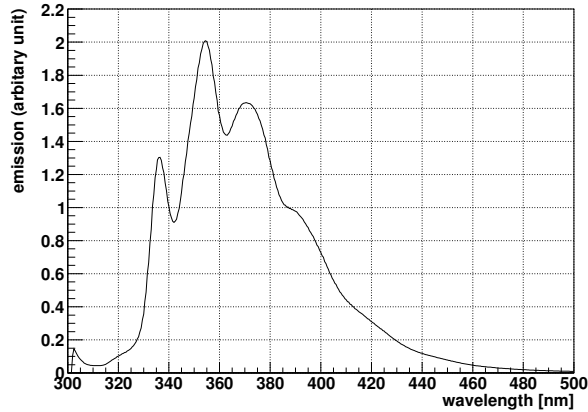


図 2.3 PPO の発光スペクトル [12]。シクロヘキサンに PPO を溶解させた溶液を 280 nm の光で励起させて発光を測定したものの。

検出される二次シンチレーション光を担う発光溶質は、2,5-ジフェニルオキサゾール (2,5-Diphenyloxazole; DPO または PPO) であり、現在の KL-LS には 1.36 g/L の濃度で含まれる。図 2.3 に PPO の発光スペクトルを示す。

KL-LS は $8,300 \text{ photon/MeV}$ の発光量 (light output) を持つ。KamLAND 検出器の 17 inch PMT を用いれば、実際の集光量 (light yield) は 300 p.e./MeV となる [13]。

2.2 ニュートリノ検出原理

ニュートリノ検出のために大容量化・高純度化が可能な液体シンチレータは多くの実験で用いられている。しかしニュートリノ自身が液体シンチレータ溶媒分子を直接励起させることはないため、正確には液体シンチレータの構成要素とニュートリノが反応を起こして生じた、または運動量を受け取った荷電粒子が起こすシンチレーション光を観測する。

2.2.1 e^- - ν 弾性散乱

第一の反応は、液体シンチレータ中の電子とニュートリノの弾性散乱である。

$$e^- + \nu_\alpha \rightarrow e^- + \nu_\alpha \quad (\alpha = e, \mu, \tau) \quad (2.1)$$

式 (2.1) で示された反応は、原理的に電子ニュートリノ、ミューニュートリノ、タウニュートリノの全てのフレーバーで起こりうる。

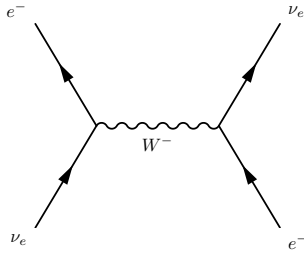


図 2.4 e^- - ν 弾性散乱 (CC 反応)

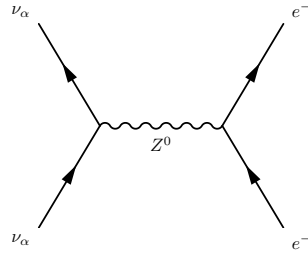


図 2.5 e^- - ν 弾性散乱 (NC 反応)

ただし、Feynman 図を描けば自明のように、弾性散乱には図 2.4 および図 2.5 のような 2 種類が考えられる。図 2.4 のように W^- ボソンを媒介する反応を荷電カレント (charged current; CC) 反応、図 2.5 のように Z^0 ボソンを媒介する反応を中性カレント (neutral current; NC) 反応と呼ぶ。

中性カレント反応では全てのフレーバーのニュートリノが弾性散乱を起こし得る一方、GWS 理論によるとミューニュートリノ、タウニュートリノは電子と二重項を形成しないため、電子との荷電カレント反応を起こさない。このため、電子ニュートリノの電子との弾性散乱反応断面積は、ミューニュートリノ、タウニュートリノのそれと比べて約 6 倍大きい。

2.2.2 逆ベータ崩壊

第二の反応は、液体シンチレータ中の陽子と反電子ニュートリノとの間に生じる逆ベータ崩壊 (inverse beta decay) 反応である。



この反応の重心系でのエネルギー閾値は、運動学的なエネルギー運動量保存則から、

$$\begin{aligned} E_{\text{threshold}} &= (m_n + m_e) - m_p \\ &= (939.6 \text{ [MeV]} + 0.5110 \text{ [MeV]}) - 938.3 \text{ [MeV]} \\ &= 1.81 \text{ [MeV]} \end{aligned} \quad (2.3)$$

で与えられる。

一方、たとえば、



の反応のエネルギー閾値は、

$$\begin{aligned} E_{\text{threshold}} &= (m_n + m_\mu) - m_p \\ &= (939.6 \text{ [MeV]} + 105.7 \text{ [MeV]}) - 938.3 \text{ [MeV]} \\ &= 107 \text{ [MeV]} \end{aligned} \quad (2.5)$$

となるため、低エネルギー領域で許される逆ベータ崩壊は反電子ニュートリノ $\bar{\nu}_e$ との反応に限られる。すなわち、逆ベータ崩壊反応による信号と他の信号を識別できれば、ニュートリノの中でも反電子ニュートリノのみを区別できる。

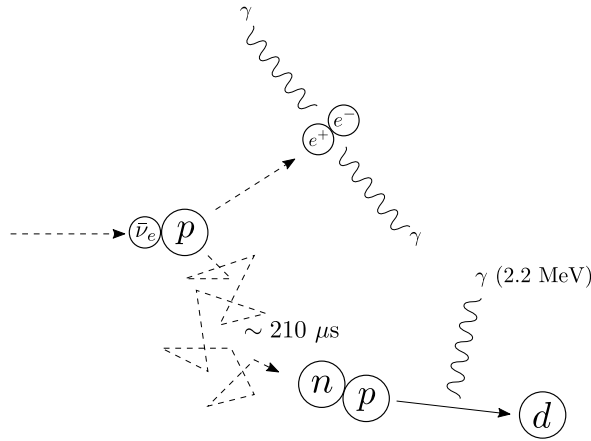


図 2.6 逆ベータ崩壊反応の遅延同時計測

KamLAND での逆ベータ崩壊反応は図 2.6 で模式的に示した遅延同時計測 (delayed coincidence) を利用して識別される。

まず、逆ベータ崩壊反応で生じた陽電子 e^+ は直ちに周囲の電子 e^- と対消滅を起こし、 γ 線を 2 本以上放出する。これが先発信号 (prompt signal) となる。

ところで、逆ベータ崩壊反応のエネルギー運動量保存則を考えると、

$$E_{\bar{\nu}_e} + m_p = (K_{e^+} + m_e) + (K_n + m_n) \quad (2.6)$$

である。ただし、 $m_e \ll m_n$ より崩壊の際は陽電子が大半のエネルギーを得るため、 $K_n \simeq 0$ と近似できる。この近似を採用した上で、検出される先発信号のエネルギー E_{prompt} を考えると、

$$\begin{aligned} E_{\text{prompt}} &= K_{e^+} + 2m_e \\ &\simeq E_{\bar{\nu}_e} - 0.78 \text{ [MeV]} \end{aligned} \quad (2.7)$$

で与えられ、はじめの反電子ニュートリノが持っていたエネルギーと相関を持つ。

一方、同時に生じた中性子 n は周囲の原子核等と非弾性散乱を繰り返し、 $O(10)$ meV 程度までエネルギーを失って熱中性子となる。この過程に要する時間は典型的に ~ 210 μsec 程度である。

熱化した中性子 n は、周囲の単体陽子 p に捕獲され、重陽子 d を形成する。この際、熱中性子の運動エネルギーを無視すれば、中性子、陽子、重陽子の質量差 $(m_n + m_p) - m_d$ に相当する 2.22 MeV の γ 線が放出される。これが後発信号 (delayed signal) となる。

このように KamLAND 実験では、典型的に 210 μsec という特徴的な時間差で生じる先発・後発信号を検出することで反電子ニュートリノ到来による逆ベータ崩壊反応を識別し、その先発信号のエネルギー E_{prompt} から到来した反電子ニュートリノのエネルギーを得る。

2.3 KamLAND 実験のバックグラウンド

実験で得たい目的の信号と誤認するおそれのある背景事象をバックグラウンド (background; BG) と呼ぶ。ニュートリノが起こす相互作用のように稀な事象を観測するには、バックグラウンドを極めて低い水準で保たなければならない。

KamLAND 実験では液体シンチレータの純化やバルーン近傍の事象を解析に用いない有効体積 (fiducial volume) の設定等により、影響する放射性不純物の量を減らすことで、互いに相関のない 2 つ以上の事象が遅延同時計測に該当してしまう偶発背景事象 (accidental background) を $O(10^{-2})$ [events/day/kton] 程度に低減している [14]。

その他に KamLAND 実験で問題となるバックグラウンドには以下のものが挙げられる。

$^{13}\text{C}(\alpha, n)^{16}\text{O}$ 反応

^{13}C は約 1.1 % の存在比で天然に存在する安定な炭素の同位体である。 ^{13}C は α 線と衝突した際、



の原子核反応を起こし得る。式 (2.8) のような反応を (α, n) 反応と呼ぶ。

^{13}C が (α, n) 反応を起こすと、生じた中性子が周辺の陽子を反跳して信号を発する。あるいは近傍の ^{12}C と、



の散乱反応を起こし、 $^{12}\text{C}^*$ の脱励起の際に 4.428 MeV の γ 線が放出されることもある。

またこれとは別に、 ^{13}C が (α, n) 反応の結果 $^{16}\text{O}^*$ の励起状態が生じていた場合には、この脱励起により、6.046 MeV の e^+e^- (第 1 励起状態の場合) や 6.129 MeV の γ 線 (第 2 励起状態の場合) が放出される。

これらの放射線が先発信号となり、またその ~ 210 μsec 後にエネルギーを失い熱化した中性子が陽子に捕獲される際に生じる 2.22 MeV の γ 線が後発信号となって、結果的に逆ベ-

タ崩壊反応に類似した2つの信号が検出される。遅延同時計測法だけでは (α, n) 反応と逆ベータ崩壊反応を区別することは難しく、反電子ニュートリノ事象のバックグラウンドとなり得る。

KamLAND 検出器内で (α, n) 反応の原因となる α 線は、主に放射性不純物 ^{210}Po の α 崩壊(Q値5.407 MeV)によるものである。 ^{210}Po は天然に存在する ^{238}U の崩壊系列に属する放射性金属である。その親核には常温で気体の ^{222}Rn が存在するため大気開放環境下での混入を許しやすい。また ^{212}Rn と ^{210}Po の間には半減期22.3年の ^{210}Pb が存在するため、一度混入すると液体シンチレータ中に留まり、長きに渡って ^{210}Po を生み続ける。

KamLAND 実験ではシミュレーションで $^{13}\text{C}(\alpha, n)^{16}\text{O}$ 反応の量を見積もり、バックグラウンドとして扱っている。また液体シンチレータの純化によってその原因となる ^{210}Po の親核 ^{210}Pb の量を低減している。

大気中から混入する放射性希ガス不純物 ^{39}Ar 、 ^{85}Kr

^{39}Ar や ^{85}Kr は大気中に存在し、大気開放環境下で液体シンチレータに混入し得る。 ^{39}Ar は天然に存在するアルゴン元素の同位体であり、 ^{85}Kr は使用済み核燃料由来で大気中に拡散している。

^{39}Ar は半減期269年、Q値0.565 MeVの β^- 崩壊、 ^{85}Kr は半減期10.76年でQ値0.687 MeVの β^- 崩壊または $\beta^- + \gamma$ 崩壊を起こす。これらは単独事象であるため、反電子ニュートリノ解析の際は遅延同時計測で除去できるが、特に1 MeV以下の領域を対象とした太陽由来の低エネルギー電子ニュートリノ観測等の際は問題となり得る。

KL-LSについて、これらの希ガス元素は蒸留純化を行うことで純化前の $< 10^{-5}$ まで低減できることが分かっている [15]。

2.4 原子炉反電子ニュートリノ振動の観測

KamLAND 検出器に到来する反電子ニュートリノの多くは、56機ある日本の発電用原子炉に由来するものであり、そのエネルギーは最大で8 MeV程度である。

反電子ニュートリノは、フラックスで加重平均を取った検出器から原子炉までの距離 ~ 180 kmを飛行する間にニュートリノ振動を起こし、ある確率でフレーバーが変化する。

式(1.14)より、反電子ニュートリノの生存確率は、世代数3を仮定すると、

$$P(\bar{\nu}_e \rightarrow \bar{\nu}_e) = 1 - 4|U_{e2}|^2|U_{e1}|^2 \sin^2\left(\frac{\Delta m_{21}^2 L}{4E_\nu}\right) - 4|U_{e3}|^2|U_{e1}|^2 \sin^2\left(\frac{\Delta m_{31}^2 L}{4E_\nu}\right) - 4|U_{e3}|^2|U_{e2}|^2 \sin^2\left(\frac{\Delta m_{32}^2 L}{4E_\nu}\right) \quad (2.10)$$

と表される。

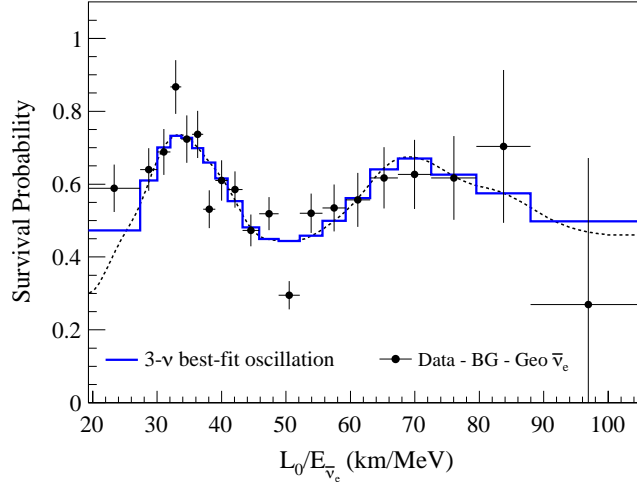


図 2.7 KamLAND 実験で得られた原子炉 $\bar{\nu}_e$ の生存確率 [14]。青色の実線は式 (2.12) の 3 世代振動でフィットした結果。

ここで、混合行列 U として式 (1.15) の PMNS 行列要素表示を採用する。また、太陽ニュートリノ、大気ニュートリノの観測結果から、 $\Delta m_{31}^2 \simeq \Delta m_{32}^2$ と近似する。さらに、 $L \sim 180$ km、 $E_\nu \sim O(1)$ MeV より L/E が十分大きく、 Δm_{32}^2 の短い周波数の振動は平均化されて、

$$\left\langle \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{32}^2 L}{4E_\nu} \right) \right\rangle \simeq \frac{1}{2} \quad (2.11)$$

となると近似する。

以上の条件を課すと、式 (2.10) は、

$$\begin{aligned} P(\bar{\nu}_e \rightarrow \bar{\nu}_e) &\simeq 1 - 4|U_{e2}|^2|U_{e1}|^2 \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{21}^2 L}{4E_\nu} \right) - 4|U_{e3}|^2 (1 - |U_{e3}|^2) \times \frac{1}{2} \\ &= 1 - 4s_{12}^2 c_{13}^2 c_{12}^2 c_{13}^2 \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{21}^2 L}{4E_\nu} \right) - 2s_{13}^2 (1 - s_{13}^2) \\ &= s_{13}^4 + c_{13}^4 \left\{ 1 - \sin^2 2\theta_{12} \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{21}^2 L}{4E_\nu} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.12)$$

と整理できる。ただし式変形には混合行列 U のユニタリティ $|U_{e1}|^2 + |U_{e2}|^2 + |U_{e3}|^2 = 1$ を用いた。

ここで、短基線原子炉実験の結果等 (表 1.3) から θ_{13} が他の混合角よりも小さいと考えて、 $\sin^4 \theta_{13} \simeq 0$ 、 $\cos^4 \theta_{13} \simeq 1$ と近似すると、

$$P(\bar{\nu}_e \rightarrow \bar{\nu}_e) \simeq 1 - \sin^2 2\theta_{12} \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{21}^2 L}{4E_\nu} \right) \quad (2.13)$$

と表される。これはニュートリノの世代数を 2 としたときのニュートリノ振動の生存確率と同値である。

2.4. 原子炉反電子ニュートリノ振動の観測

KamLAND 実験では内部検出器 (ID) 内の逆ベータ崩壊反応 (§ 2.2.2) を利用して原子炉由来の反電子ニュートリノ事象を観測している。初めは θ_{13} を小さいとして 2 世代振動を仮定して振動パラメータの測定をしていた [16] が、現在では式 (2.12) の 3 世代振動を仮定した結果も報告しており、

$$\begin{cases} \Delta m_{21}^2 = (7.53 \pm 0.18) \times 10^{-5} \text{ eV}^2 \\ \tan^2 \theta_{12} = 0.436_{-0.025}^{+0.029} \quad (\sin^2 \theta_{12} = 0.304_{-0.012}^{+0.014}) \\ \sin^2 \theta_{13} = 0.023 \pm 0.002 \end{cases} \quad (2.14)$$

の振動パラメータを得ている [14]。

第 3 章

KamLAND-Zen 実験

各地で行われるニュートリノレス二重ベータ崩壊探索実験の中でも、KamLAND-Zen 実験は現在、世界最高感度の結果を報告している。第 3 章では KamLAND-Zen 実験の現状について概説する。§ 3.1 ではキセノンを含む液体シンチレータの組成や検出器内の構造について述べる。§ 3.2 では KamLAND-Zen 実験で問題となる主要なバックグラウンドに関して述べる。§ 3.3 ではこれまでに KamLAND-Zen 実験が発表した観測結果を紹介する。§ 3.4 では本論文の主題に関わる実験の将来計画について述べる。

3.1 キセノン含有液体シンチレータ

KamLAND-Zen (zero neutrino double beta decay search) 実験は、二重ベータ崩壊核のひとつである ^{136}Xe を溶解させた液体シンチレータを KamLAND 検出器内に設置し、ニュートリノレス二重ベータ崩壊の観測を目指す実験である。

キセノンは液体シンチレータに容易に溶解し、液に着色等の支障を来さない。また、 ^{136}Xe は遠心分離による濃縮方法が確立されている。加えて、希ガスであるために安定であり、気体として液体シンチレータ中に溶解していることから、液体シンチレータ中からキセノンのみを回収することが可能である。

また、表 1.4 から、 ^{136}Xe は他の二重ベータ崩壊核と比較して、不可避のバックグラウンドとなる (§ 3.2) $2\nu 2\beta$ の寿命が比較的長く、Q 値も遜色ない。

原子核の作る場を非相対論的な Coulomb 場と見なす Primakoff-Rosen 近似を採用すると、位相空間因子 $G^{0\nu}$ は、Q 値 Q と 2 個の電子質量 m_e の和である $E_0 \equiv Q + 2m_e$ を用いて、

$$G^{0\nu} \sim \left(\frac{E_0^5}{30} + \frac{2E_0^2}{3} + E_0 - \frac{2}{5} \right) \quad (3.1)$$

3.1. キセノン含有液体シンチレータ

と表されることが知られている [5]。すなわち位相空間因子はおよそ $G^{0\nu} \propto Q^5$ の依存性を持つため、Q 値が大きい原子核ほど式 (1.30) の $0\nu2\beta$ の半減期が小さくなると予想され、観測に有利である。また、大きい Q 値は放射性不純物起源の低エネルギーバックグラウンドとの区別が容易になるという利点もある。

^{136}Xe の $0\nu2\beta$ の Q 値は 2.46 MeV であり (表 1.4)、二重ベータ崩壊で放出される 2 個の電子の合計エネルギーが Q 値に一致していれば $0\nu2\beta$ の発見となる。

しかし実際には、位置分解能により、2 個の電子が作るシンチレーション光は 1 つの信号として検出される。また、エネルギー分解能により、Q 値のエネルギーも広がりを持つ。

そのため、仮に存在するとしても極めて稀な現象である $0\nu2\beta$ の観測には、2.46 MeV 周辺にバックグラウンドを作る原因を徹底的に排除した極低バックグラウンド環境での観測が必要である。また、実験に信頼性と説得力を持たせるためには、数 MeV の低エネルギー領域の応答がよく理解された、実績のある検出器が望まれる。

KamLAND-Zen 実験は、数 MeV の低エネルギー放射線にも高い感度を持ち、極低放射能環境が実現されている KamLAND 検出器を用いて、極稀な事象である ^{136}Xe の $0\nu2\beta$ を探索するというコンセプトに基づき、2011 年 10 月からデータ取得を開始した。

化学構造式	化学名 (俗称)	役割	混合比
	デカン (N10)	溶媒	82.3 % (体積比)
	1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	溶媒	17.7 % (体積比)
	2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	溶質	2.7 g/L
Xe	キセノン	溶質 (気体)	3.0 wt%

表 3.1 現在のキセノン含有液体シンチレータ (Xe-LS) の組成

表 3.1 に現在の KamLAND で使用されているキセノン含有液体シンチレータの組成を示す。便宜上、以後本論文ではこの液体シンチレータを Xe-LS と呼称する。

Xe-LS は、キセノンの溶解で密度が増加するため、ドデカンより炭素数が 2 少ないデカン (Decane, N10) を溶媒に使い、混合比を KL-LS と変えることで密度を調整している。ま

3.2. KAMLAND-ZEN 実験のバックグラウンド

た、キセノンが消光効果を持つことから、液体シンチレータの発光量を保つため、発光溶質の PPO 量が KL-LS のおよそ倍に増えている。その結果 Xe-LS の密度は 0.777 g/cm^3 であり、KL-LS と同一に揃えられている。

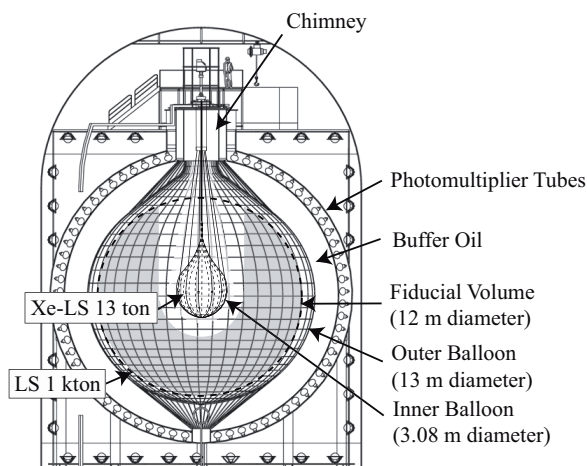


図 3.1 KamLAND-Zen 実験時の KamLAND 検出器 [14]

^{136}Xe を約 90 % に濃縮したキセノン含有液体シンチレータは、内部バルーン (inner balloon; IB) またはミニバルーン (mini-balloon; MIB) と呼ばれる直径 3.08 m の涙型をしたナイロンフィルムに包まれて、内部検出器の中心付近に吊るされている。図 3.1 にその概略図を示す。

3.2 KamLAND-Zen 実験のバックグラウンド

KamLAND-Zen 実験において、 $0\nu 2\beta$ の Q 値付近の関心領域 (region of interest; ROI) に影響する代表的なバックグラウンドには以下のものが挙げられる。

$2\nu 2\beta$ 信号の染み出し

理想的なエネルギー・位置分解能を持った検出器を用いれば、 $0\nu 2\beta$ 事象は図 1.4 のように $2\nu 2\beta$ の事象と離れた Q 値に単一エネルギーの信号として観測される。しかし現実の検出器には有限の分解能があり、エネルギースペクトルにおいて $2\nu 2\beta$ 信号と $0\nu 2\beta$ 信号の裾野同士の重なりを分離することができない。

仮に他のあらゆるバックグラウンドを除去できたとしても、 $0\nu 2\beta$ を起こし得る原子核は必ずそれより短い半減期で $2\nu 2\beta$ を起こすため、 $2\nu 2\beta$ 信号の関心領域への染み出しは原理的に不可避なバックグラウンドである。

このバックグラウンドを低減する一般的な方法には、 $T_{1/2}^{2\nu}$ の長い原子核の選定、検出器のエネルギー分解能向上がある。

前者に関して、他の二重ベータ崩壊核と比べて比較的長い $T_{1/2}^{2\nu}$ を持つ (表 1.4)。

また、後者に関して、関心領域に染み出す $2\nu 2\beta$ 信号数 $N_{2\nu}$ とエネルギー分解能には、

$$N_{2\nu} \propto \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^{5.8} \quad (3.2)$$

の関係がある。

KamLAND-Zen 実験におけるエネルギー分解能は $(6.6 \pm 0.3) \% / \sqrt{E}$ (MeV) と見積もられている [11]。 $0\nu 2\beta$ 探索の感度向上のためには $2\nu 2\beta$ の染み出しによるバックグラウンド低減が不可欠であり、さらなる検出器のエネルギー分解能向上が望まれている。

放射性不純物 ^{214}Bi の崩壊事象

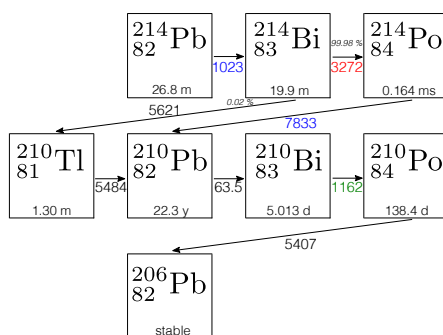


図 3.2 ^{214}Bi の親核と娘核

^{214}Bi は天然に存在する ^{238}U 系列の崩壊娘核である。図 3.2 に崩壊系列図の一部を抜粋して示す。なお ^{238}U 崩壊系列図の全貌は付録 A の図 A.1 に示した。

^{214}Bi の β^- 崩壊の Q 値は 3.272 MeV であり、 $0\nu 2\beta$ の関心領域に深刻な影響を与える。 ^{238}U は天然に存在するため、Xe-LS やミニバルーン中に混入・付着し得る。また、 ^{214}Bi の親核系列に存在する ^{222}Rn は常温で気体であり、大気中にも存在するため、液体シンチレータが大気開放されることがあれば溶解して混入し得る。

バックグラウンド源となる核種より上流の崩壊系列が短寿命であり、かつ新たに親核種の供給がなければ、時間の経過によってバックグラウンド源が崩壊し切ることが期待できるが、 ^{238}U 系列の ^{214}Bi より上流には半減期 1600 年の ^{226}Ra があり、それは望めない。

現在の KamLAND-Zen 実験では、 ^{214}Bi の娘核である ^{214}Po が 0.164 msec の半減期で Q 値 7.833 MeV の α 崩壊を起こすことを利用し、 ^{214}Bi - ^{214}Po の連続崩壊を遅延同時計測することで ^{214}Bi の崩壊を識別し、バックグラウンドとして除去している。これをタグ 1 と呼ぶ。

^{214}Bi の崩壊と ^{214}Po の崩壊は短い時間差で起こるため、原理的には高い効率で識別できる。しかし、この事象がミニバルーンフィルム付近で生じた際には次のような問題が生じる。

ミニバルーンフィルム付近で ^{214}Bi - ^{214}Po 連続崩壊が起こった際、 ^{214}Po 崩壊の α 線がフィ

フィルム側に放出されると、暑さ $25 \mu\text{m}$ のフィルムを透過する際にエネルギーの一部または全部を失う。エネルギーを失った α 線はフィルム中で停止したり、エネルギーが検出閾値を下回ることがある。この場合、連続崩壊の後発信号を検出できず、 ^{214}Bi - ^{214}Po を識別できない。

このため、現在の KamLAND-Zen 実験で ^{214}Bi - ^{214}Po の同時遅延計測 (タグ 1) を用いた ^{214}Bi 崩壊の検出効率は 52.5 % と見積もられている [17]。

^{214}Bi 崩壊識別には、親核の ^{214}Pb の β^- 崩壊と ^{214}Bi の β^- 崩壊の連続崩壊を利用した同時遅延計測が考えられる。これをタグ 2 と呼ぶ。

^{214}Pb の崩壊では 1.023 MeV の β 線が放出されるため、ミニバルーン付近でも検出できる。しかし ^{214}Pb の半減期は 26.8 min と比較的長く、先発信号を ^{214}Bi の崩壊より解析的に 1 時間遡って探索する必要がある。

この長い時間窓ゆえに、後発信号より 1 時間前に、 ^{214}Pb 崩壊の β 線と同程度のエネルギーを持つ他事象が生じると、タグ 2 がはたらかない。

^{214}Pb 崩壊と誤認する可能性がある信号には、他放射性核種の ^{40}K の β^- 崩壊 (Q 値 1.311 MeV)、 ^{238}U 系列下流の ^{210}Bi の β^- 崩壊 (Q 値 1.162 MeV) がある。

^{40}K は天然に存在するため、液体シンチレータやミニバルーンの素材に混入し得る。タグ 2 のためにはミニバルーン中素材中の ^{40}K 含有量が $< 10^{-11}$ g/g であることが要求される。現在のミニバルーンフィルムの ^{40}K 含有量はスーパークリーンルーム内での超純水洗浄後に 2.3×10^{-12} g/g であるとは見積もられている [17]。

一方、 ^{210}Bi は Xe-LS 中に残留していることが分かっている。 ^{210}Bi の娘核である ^{210}Po は 138.4 日という長い半減期を持つため、 ^{210}Bi を遅延同時計測で識別することはできない。また、崩壊系列の ^{214}Bi と ^{210}Bi の間には半減期 22.3 年の ^{210}Pb が存在するため、時間による解決も望めない。

現在の KamLAND-Zen 実験では ^{210}Bi の残存が原因でタグ 2 による ^{214}Bi 識別が行えていない。そのため、タグ 1 のみで ^{214}Bi 崩壊を識別し除去するため、ミニバルーン近傍 20 cm の信号を解析に用いず、ミニバルーン中心より半径 1.35 m 球部分のみを有効体積として用い、解析を行っている。

この問題を解決するために、 ^{214}Bi の親核の ^{226}Ra や、タグ 2 の障害である ^{210}Bi の親核の ^{210}Pb 等の放射線金属の除去が望まれている。また、ミニバルーンフィルム自身が ^{214}Po の α 線によって発光する発光性バルーンフィルムの研究開発も進められている [18]。

放射性不純物 ^{212}Bi - ^{212}Po 連続崩壊のパイルアップ事象

^{212}Bi は天然に存在する ^{232}Th 系列の崩壊娘核である。図 3.3 に崩壊系列図の一部を抜粋して示す。なお ^{232}Th 崩壊系列図の全貌は付録 A の図 A.2 に示した。

^{212}Bi は 64.1 % の確率で ^{212}Po に β^- 崩壊 (Q 値 2.254 MeV) する。その後、 ^{212}Po は 299 nsec という短い半減期で α 崩壊する。このときの Q 値は 8.954 MeV であるが、 α クエンチの影響で、KamLAND 検出器で観測される α 線のエネルギーは 0.7 MeV 程度になる。

3.2. KAMLAND-ZEN 実験のバックグラウンド

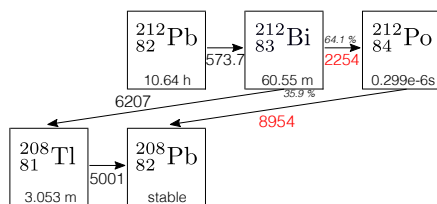


図 3.3 ^{212}Bi - ^{212}Po の連続崩壊

短い時間差で起こる発光事象が重なり、1つの事象として誤認されることをパイルアップ (pile-up) と呼ぶ。パイルアップ事象のエネルギーは、重なった2つの事象の合計エネルギーとなるため、 ^{212}Bi - ^{212}Po 連続崩壊のパイルアップ事象は $0\nu 2\beta$ の関心領域に影響し得る。

^{232}Th 崩壊系列では、 ^{228}Th より下流には長寿命核が存在せず、以降は比較的速やかに安定な ^{208}Pb まで崩壊し切る。そのため、予め天然に存在する ^{232}Th や ^{228}Th 、その娘核である ^{228}Ra といった長寿命核を除去できれば、それ以後は深刻なバックグラウンドにはなり得ない。

現在の KamLAND-Zen 実験では、純化により ^{212}Bi - ^{212}Po 連続崩壊のバックグラウンドが無視できる程度まで Xe-LS 中のトリウム量を低減している。ミニバルーンフィルム付近では ^{212}Bi - ^{212}Po 連続崩壊の事象が確認されているが、それらは有効体積を設定することで除去できる。

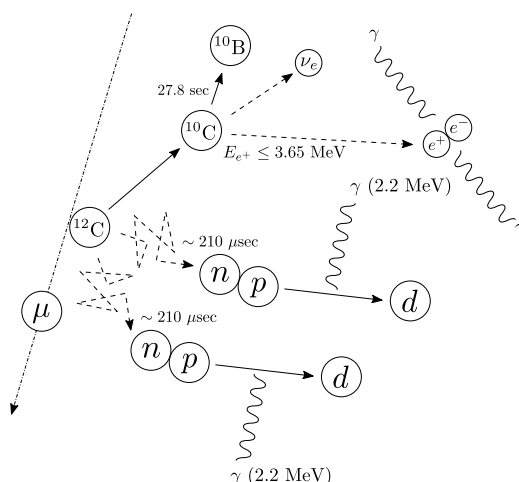
将来、液体シンチレータの入れ替えを行う際には、液体シンチレータ中から ^{232}Th 系列の放射性金属を除去する純化が必要である。また、パイルアップして1つの信号のように見える発光波形を2つの信号として分離するための解析方法の改善も研究されている。

予期せぬ放射性不純物 ^{110m}Ag の崩壊事象

KamLAND-Zen 実験開始当初に得られたエネルギースペクトルには、 $0\nu 2\beta$ の関心領域付近に有意な信号が観測された。しかし検証の結果、この信号は $0\nu 2\beta$ によるものではなく、予期せず混入した放射性不純物 ^{110m}Ag の β^- 崩壊 (Q 値 3.01 MeV、半減期 249.79 日) によるものであることが分かった。

^{110m}Ag が Xe-LS 中またはミニバルーンフィルム上に混入・付着した詳細な経緯は不明だが、2011年3月の福島第一原子力発電所事故によって放出されたものが混入したという説、キセノンをロシアから空輸する際に高エネルギー宇宙線による原子核破碎で生成されたという説等が考えられている。

KamLAND-Zen 実験では ^{110m}Ag 除去を目的として、純水を用いた液液抽出作業、および蒸留作業による徹底した Xe-LS の純化を行った。その結果、2013年12月のデータ取得再開後は ^{110m}Ag 量が10分の1以下に低減された [19]。

原子核破碎生成物 ^{10}C の崩壊事象図 3.4 ^{10}C 崩壊事象

^{10}C は崩壊寿命 27.8 sec、Q 値 3.65 MeV を持つ不安定核であり、 $0\nu 2\beta$ の関心領域に影響する。

天然に存在する炭素の同位体は安定な ^{12}C が約 99 % を占めており、 ^{10}C はほとんど存在しないが、KamLAND 検出器中では高エネルギー宇宙線ミュオンの原子核破碎によって 21.1 ± 1.8 events/day/kton の頻度で生成されている [20]。

図 3.4 で模式的に示したように、宇宙線ミュオンによる ^{12}C 原子核破碎では 90 % の確率で中性子が生じ、 $\sim 210 \mu\text{sec}$ 後に陽子が熱化した中性子を捕獲する事象が伴う。これらの宇宙線ミュオン、熱中性子捕獲、 ^{10}C 崩壊を三重遅延同時計測することで ^{10}C 崩壊事象を識別し、解析的に除去できる。

旧来は、観測に用いていた電子回路が高エネルギー宇宙線ミュオン通過後に生じる大信号を処理できずにデッドタイムが生じ、この三重遅延同時計測を行えなかった。しかし、新たに開発・導入された電子回路 MoGURA (Module for General-Use Rapid Application) によってデッドタイムの無いデータ取得が可能になり、現在の KamLAND-Zen 実験では三重遅延同時計測で解析的に除去している。

また、 ^{10}C 崩壊で生じた陽電子が電子と出会う際、約 50 % の確率ではじめにエネルギーの一部を損失 (先発信号) してオルトポジトロニウムを形成した後、典型的に ~ 3 nsec の寿命で対消滅 (後発信号) することがある。三重遅延同時計測とは別に、この僅かな時間差の先発・後発事象を測定波形から区別することで、さらに ^{10}C 除去効率が向上できる可能性があり、実用に向けて研究が進められている。

3.3 KamLAND-Zen 実験の現状

3.3.1 現在までの結果

2011年10月からデータ取得を開始してから、主に ^{110m}Ag 除去を目的に液体シンチレータの徹底的な純化を開始した2012年6月までの213.4日の期間をKamLAND-Zenの第1フェイズ(1st phase)と呼ぶ。

第1フェイズの中でも、2012年2月に50 nmのフィルターを通して液体シンチレータ中の ^{110m}Ag 不純物を応急的に除去しようと試みた作業^{*1}以前をデータセット1 (data set 1; DS-1)、以後をデータセット2 (data set 2; DS-2)として分けて解析が行われた。

第1フェイズの後、液体シンチレータの徹底的な純化を行い、データ取得は2013年11月に再開された。この際、Xe-LS中のキセノンを383 kgに増量した。これ以後、2015年10月にデータ取得を一時終えるまでの期間を第2フェイズ(2nd phase)と呼ぶ。

また、第1フェイズと第2フェイズを合わせた期間の実験は、使用したキセノンの量に由来してKamLAND-Zen 400と呼ばれる。

現在、KamLAND-Zen 実験の正式な結果は第1フェイズの観測に関して発表されている [11]。

これによると第1フェイズでは、二重ベータ崩壊核の有効質量と有効観測時間を乗じたエクスポージャー (exposure) にして89.5 kg·yrの観測を行い、 ^{136}Xe の $0\nu2\beta$ の半減期についてKamLAND-Zen 実験単独で、 $T_{1/2}^{0\nu} > 1.9 \times 10^{25}$ [yr] (90 % C.L.) の下限値が得られた。

KamLAND-Zen 実験と同様に ^{136}Xe 原子核を用いたEXO-200実験の結果と合わせると、 $0\nu2\beta$ の半減期とニュートリノMajorana有効質量の制限は、§ 1.4.2で述べたように、 $T_{1/2}^{0\nu} > 3.4 \times 10^{25}$ [yr]、および $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (120-250)$ [meV] (それぞれ90 % C.L.)と得られ、KKDCクレイム (§ 1.4.2脚注参照)を97.5 % C.L.以上で棄却した。

3.3.2 直近の予定

2015年10月にデータ取得を終えた第2フェイズの解析は現在進められており、近日中に結果が報告される予定である。

2014年5月までの114.8日間、エクスポージャーにして27.6 kg·yrのデータを用いた第2フェイズの暫定的な解析では、 $0\nu2\beta$ の半減期で $T_{1/2}^{0\nu} > 1.3 \times 10^{25}$ [yr] (90 % C.L.)の下限値を得ている。また、第1フェイズの結果と第2フェイズ途中の結果を合わせたKamLAND-Zen 実験単独での暫定的な解析では、 $0\nu2\beta$ の半減期とニュートリノMajorana有効質量の制限はそれぞれ、 $T_{1/2}^{0\nu} > 2.6 \times 10^{25}$ [yr]、および $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (140-280)$ [meV] (それぞれ90 % C.L.)

^{*1} この純化作業では ^{110m}Ag の除去には至らなかった。

と得られている [19]。

第2フェイズの後には、より仔細に渡る塵埃等への配慮の上で製作されたひと回り大きなミニバルーンを用い、Xe-LS中のキセノンを ~ 740 kg程度に大幅に増量して実験を再開する予定である。これを使用するキセノン量に由来してKamLAND-Zen 800と呼び、2016年中のデータ取得開始を予定して準備が進められている。

3.4 KamLAND2-Zen 実験計画

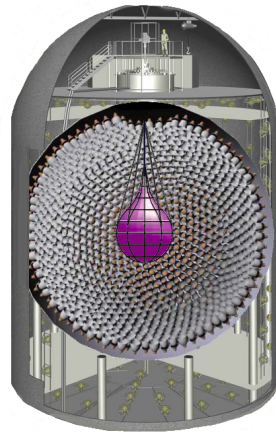


図 3.5 KamLAND2-Zen 実験のイメージ

今日のニュートリノレス二重ベータ崩壊探索実験に課された使命は、KKDC クレームの検証、そしてニュートリノ Majorana 有効質量が $\langle m_{\beta\beta} \rangle \approx 50$ meV であるとする Yanagida 予想 [21] の検証である。このためには、ニュートリノ質量階層構造において、まずは準縮退構造を網羅した上で逆階層構造に切り込み、いずれは逆階層構造を網羅することが必要となる。

逆階層構造でのニュートリノレス二重ベータ崩壊探索のためには検出器の更なる感度向上が不可欠である。

現在の KamLAND-Zen 実験でキセノン量と観測期間を増やすだけでこの目標に到達するのは難しく、逆階層構造に踏み入るための検出器の大規模なアップグレードが考案されている。この将来計画は通称「**KamLAND2-Zen 実験**」計画等と呼ばれている。

KamLAND2-Zen 実験では、主に集光量改善によるエネルギー分解能の向上を目指す。計画では、光電子増倍管の光電面周辺にコーン状の集光ミラーの使用（集光量 ~ 1.8 倍）、改良型高量子効率の光電子増倍管（浜松ホトニクス製）の使用（集光量 ~ 1.9 倍）、そして本論文の主題である**新しい液体シンチレータの使用**（集光量 ~ 1.4 倍）による集光量改善を目標とし、研究開発が行われている。

先行研究では試作や性能評価によって、集光ミラーでは目標と同等の1.8倍の集光量改

善 [22] が、高量子効率光電子増倍管では約 1.5 倍の量子効率改善により、内部検出器で 20 inch の光電面全面を用いた場合は集光量にして 2.1 倍の改善 [23] が見込まれることが確認されている。

検出器にこれらの改善を施すことで、 ^{136}Xe の二重ベータ崩壊 Q 値 2.46 MeV におけるエネルギー分解能は現在の 4.0 % から 2.5 % 以下に改善すると期待できる。このエネルギー分解能を達成した上で使用するキセノン量を 1 トン以上に増量し、5 年間の観測で $\langle m_{\beta\beta} \rangle = 20 \text{ meV}$ への感度到達を目指す。

この他にも、 γ 線を放出するバックグラウンドの信号を粒子識別で除去するためのイメージ検出装置 [24] や、§ 3.2 で述べた ^{214}Bi - ^{214}Po 連続崩壊事象除去効率向上のための発光性バルーンフィルム [18] 等、更なるバックグラウンド除去を目指す新たな装置の研究開発も進められている。

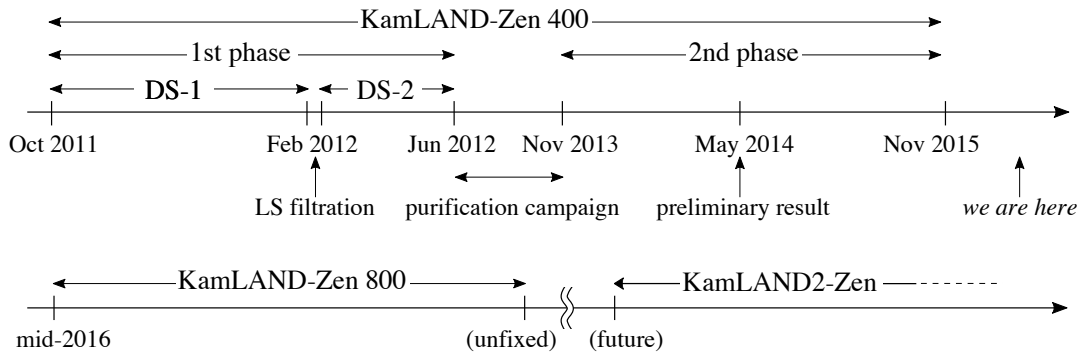


図 3.6 KamLAND-Zen 実験の時系列

本章の最後に、KamLAND-Zen 実験の過去と将来の主な時系列を図 3.6 にまとめた。

第 4 章

新液体シンチレータ溶媒の 有機不純物除去

KamLAND2-Zen 実験で用いる新液体シンチレータ溶媒候補に挙げられる LAB は、近紫外領域の吸光が問題である。第 4 章ではこの吸光を作る不純物除去について報告する。§ 4.1 では LAB の物性を概説し、§ 4.2 で問題点である近紫外領域の吸光を種々の LAB で比較する。§ 4.3 では本章に関わる測定について述べる。§ 4.4 および § 4.5 では吸光の原因物質除去のための各種純化方法と純化結果を示し、吸着法が最も効果的であったことを述べる。§ 4.6 では純化 LAB の減衰長を測定し、§ 4.7 でそれを元に見積もった集光量を評価する。最後に補遺として § 4.8 で吸光の原因物質候補を推定した結果を示す。

4.1 KamLAND2-Zen 実験用新液体シンチレータ

KamLAND2-Zen 実験で用いる新しい液体シンチレータの溶媒には次の事項が要求される。

1. 大発光量

検出器のエネルギー分解能向上のため集光量を増加させるには、発光効率の優れた溶媒を用いればよい。

2. 高透過率

KamLAND 検出器のような大型検出器では、バルーン内の発光が液体シンチレータ中を伝搬し内部検出器内壁の光電子増倍管に到達するまでに減衰する。液体シンチレータ溶媒の光透過率 (transmittance, または transparency) が高ければ光減衰が小さくなり、集光量が増加する。

3. 実現可能な生産性・価格

KamLAND 検出器では最低 1000 トンの液体シンチレータを用いるため、溶媒は大量生産可能でできるだけ低価格なものでなければならない。

4. 高引火点

実験の安全上、あるいは消防法での取り扱い上、引火点の高いものが望ましい。

5. 化学的安定性・侵食性

長期間の実験を行うために、化学的に安定な性質を持つ溶媒でなければならない。また、ナイロン製の内部バルーン、外部バルーンを化学的に侵す溶媒は使用できない。

先行研究 [25] では、これらの条件を満足する溶媒の有力な候補として、直鎖アルキルベンゼン (linear alkyl-benzene; **LAB**) が挙げられている。

LAB はベンゼン環に直鎖状のアルキル基が結合した有機化合物であり、分子式ではアルキル基を明示的に $C_6H_5C_nH_{2n+1}$ 等と表される。アルキル基の鎖長 n は製品によって異なるが、一般に $n = 10$ から 16 程度の組成を含む混合物である。

産業的には粉末洗剤の原料や絶縁油等として用いられる LAB は大量生産法が広く確立されており、 ~ 2 \$/L 程度と比較的安価である。引火点は ~ 150 °C 程度と高く、化学的に安定で侵食性も低い。また、液体シンチレータを用いるいくつかの他実験では LAB が優れた発光量、光透過率を持つ溶媒であることが報告されている [26, 27, 28]。

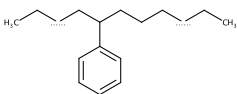
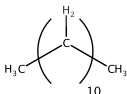
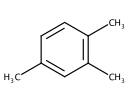
	LAB	ドデカン	プソイドクメン
化学構造式			
化学式	C_mH_{2m-6}	$C_{12}H_{26}$	C_9H_{12}
密度 (常温常圧)	~ 0.86 g/cm ³	0.75 g/cm ³	0.88 g/cm ³
沸点 (大気圧)	280 - 310 °C	216.278 °C	169.2 °C
引火点	~ 150 °C	74 °C	44 °C
消防法危険物分類	第 4 類第 3 石油類	第 4 類第 3 石油類	第 4 類第 2 石油類
吸光/発光波長	260 nm (吸光) 283 nm (発光)	発光しない	269 nm (吸光) 290 nm (発光)

表 4.1 液体シンチレータ溶媒の物性比較 [29, 30, 31, 32, 33]

表 4.1 に LAB と従来の KL-LS 溶媒の物性を比較してまとめた。

4.2 LAB の光学特性

4.2.1 製造メーカーによる差異

製造メーカー	JX	CEPSA	SASOL
製造国	日本	カナダ	イタリア
製品名	グレードアルケン L	PETRELAB 550-Q	SASOLAB C11 H
アルキル基鎖長	$n = 10 - 13$	$n = 10 - 13$	$n = 10 - 13$
平均分子量	~ 241 g/mol	239 - 243 g/mol	232 - 238 g/mol
購入単位	ドラム缶	ドラム缶	ドラム缶

表 4.2 製造メーカー別 LAB 製品 [25, 33, 34, 35]

LAB は日本では唯一、石油製品大手の JX 日鉱日石エネルギーが大量生産しており、国外では多数のメーカーが生産・販売を行っている。近年の LAB の製造方法は、フッ化水素酸 (hydrofluoric acid) 触媒を用いた HF 法と、非腐食性で固体の固定層触媒を用いた Detal 法に大別される [36]。製造方法や触媒は製造メーカーによって異なり、それに伴って LAB の組成にも差異が生じると考えられる。

本研究では、国内外の石油製造メーカーから LAB を購入し、その特性を調べた。購入した製造メーカーは JX、CEPSA、SASOL の 3 社である。表 4.2 に各社の LAB 製品についてまとめた。

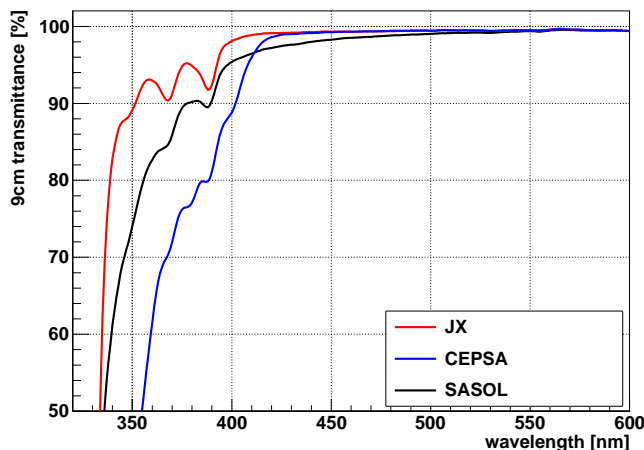


図 4.1 LAB の製造メーカー別光透過率の波長依存性。発光溶質は含んでいない。縦軸は光路長 9 cm あたりの光透過率を示したものである。測定方法に関しては § 4.3.1 で詳述する。

各社製の LAB について、光透過率の波長依存性を測定した。結果を図 4.1 に示す。なお、

縦軸は光路長 9 cm あたりで減衰する光量を表す (§ 4.3.1 で後述)。

図 4.1 から、どの LAB に関しても 400 nm 以下の波長域でピーク状の透過率低下が見られる。透過率低下は CEPSA 製 LAB が最も著しく、420 nm 付近から急激に低下している。また、SASOL 製 LAB は 500 nm 付近から緩やかな透過率低下が見られる。

全ての LAB で見られる 400 nm 以下での透過率低下の原因は、LAB の工業的な製造の際に生じた有機不純物による吸光と考えられる。

光電子増倍管の量子効率 (図 2.2)、発光溶質 PPO の発光スペクトル (図 2.3) を考慮すると、KamLAND 実験の検出で重要となる波長領域は 400 nm 前後である。そのため、LAB 製品の 400 nm 以下の吸光は深刻であり、液体シンチレータの発光が内壁の光電子増倍管まで伝搬するのを妨げてしまう。すなわち、吸光の原因となる有機不純物を除去するための純化が必要である。

液体シンチレータ	発光量 (相対値)
KL-LS	1
LAB-LS (JX)	1.053 ± 0.013
LAB-LS (CEPSA)	1.055 ± 0.013
LAB-LS (SASOL)	1.048 ± 0.014

表 4.3 LAB-LS の溶媒製造メーカー別発光量。実験室で作成した KL-LS との相対値。全ての LS について窒素置換を施した。測定方法に関しては § 4.3.2 で詳述する。

また、各社製の LAB 溶媒に発光溶質 PPO を 2.00 g/L 溶解させた液体シンチレータを作成し、窒素置換を施した後、発光量を測定した。便宜上、以後本論文ではこの組成の液体シンチレータを LAB-LS と呼称する。なお、発光量測定方法に関しては § 4.3.2 で後述する。

表 4.3 に発光量測定結果を示す。示した値は、実験室で作成した 現行の KL-LS の組成 (表 2.1) と同じ液体シンチレータの発光量を基準とした相対値である。

全ての LAB-LS に関して、現行の KL-LS よりも僅かに良い発光量が得られた。しかし、CEPSA 製 LAB を使用する予定の他実験 [26] が報告した、KL-LS の 1.5 – 1.75 倍という極めて優れた発光量は再現されなかった。この理由には、試用した製品ロットの違い、純化方法の違い、評価方法の違い、系統誤差の見積もりの違い等が考えられるが、判然としていない。

また、製造メーカーによる発光量の有意な差は見られなかった。

商業的には、いずれの製造メーカーからも LAB を購入することは可能だが、KamLAND 実験で使用する大量の LAB を購入する場合、外国製の製品は船便で輸入しなければならず、費用が増すことが予想される。また、上記の測定から、400 nm 以下の短波長での光透過率は JX 製 LAB が最も良い結果を示し、発光量はメーカーによってほとんど変化しなかった。

このことから、本研究では主に JX 製の LAB を溶媒に用いることを念頭に置いて新液体シ

ンチレータ開発を行った。

4.2.2 製造ロットによる差異

本研究では、異なる時期に製造された 2 つの JX 製 LAB (ロット番号 PC3A1 : 2013 年 1 月納品、ロット番号 PC5G7 : 2015 年 8 月納品) をドラム缶で購入し、実験に用いた。§ 4.2.1 で比較した JX 製 LAB はロット番号 PC3A1 のものである。

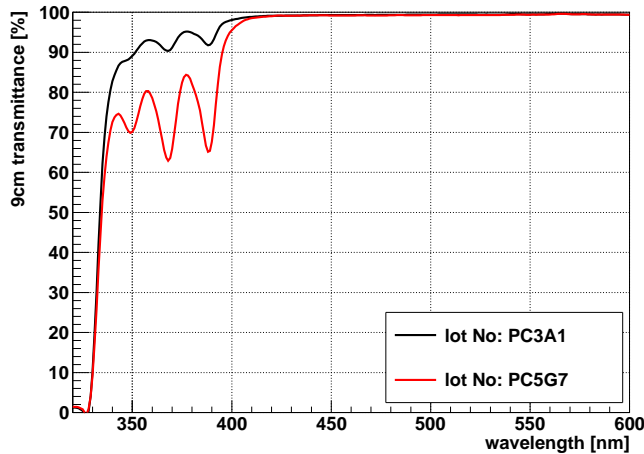


図 4.2 JX 製 LAB のロット別光透過率の波長依存性。発光溶質は含んでいない。縦軸は光路長 9 cm あたりの光透過率を示したものである。測定方法に関しては § 4.3.1 で詳述する。

これら 2 つのロットについて、光透過率の波長依存性を測定した。結果を図 4.2 に示す。

図 4.2 の結果から、PC5G7 の方が 400 nm 以下の吸光による透過率低下が 3 倍以上大きいことが分かった。また、PC3A1 では僅かに兆候が見えていた 349 nm 付近の吸光が、PC5G7 では第 3 の吸光ピークとして明瞭に現れた。

これは、吸光の原因である有機不純物の生成が、LAB の製造行程の僅かな差異によって変化し、製造ロットによって含まれる不純物量が異なるためであると考えられる。

液体シンチレータ	発光量 (相対値)
LAB-LS (PC3A1)	1.053 ± 0.013
LAB-LS (PC5G7)	1.053 ± 0.013

表 4.4 LAB-LS の溶媒ロット別発光量。実験室で作成した KL-LS との相対値。両方の LS について窒素置換を施した。測定方法に関しては § 4.3.2 で詳述する。

次に、ロットの異なる JX 製 LAB を溶媒として作成した LAB-LS の発光量の測定結果を表 4.4 に示す。その結果、不純物量が少ないロット番号 PC3A1 と多いロット番号 PC5G7 で発光量に有意な差は見られなかった。

4.3. 少量の液を用いた溶媒評価のための測定

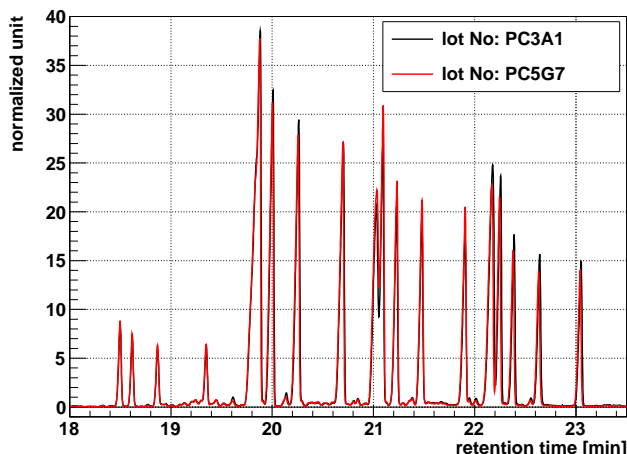


図 4.3 JX 製 LAB のロット別ガスクロマトグラフィ測定結果。LAB の主成分に該当する領域を示した。ピーク高は全面積で規格化されている。測定方法に関しては § 4.3.3 で詳述する。

また、光透過率のロットによる違いを踏まえ、不純物だけでなく JX 製 LAB の主成分もロットによって差異があるかどうかを、ガスクロマトグラフィによる成分分析で検証した。

図 4.3 に測定したクロマトグラムを示す。ピーク高はクロマトグラムの全面積で規格化した。横軸はカラム内の物質保持時間を示し、この違いで成分を分離する。LAB はアルキル基の鎖長が異なる成分やその異性体を複数含む混合物であるため、図 4.3 のように主成分のピークが複数現れる。

この測定結果から、LAB の主成分にはロットによる大きな差異は見られなかった。

以上の測定から、JX 製 LAB はロットによって含まれる有機不純物量が異なり、特に 400 nm 以下の光透過率に違いがあることが分かった。ロットによる個体差が最大どの程度に及ぶかは不明だが、2つのロットの比較から、少なくとも数倍の違いは生じると予想される。

本論文では、光透過率の低い PC5G7 のロットに含まれる量の有機不純物を除去できる純化方法について研究した。以後本論文では、特に断らない限り、LAB の試料としてロット番号 PC5G7 の JX 製 LAB を用いた。

4.3 少量の液を用いた溶媒評価のための測定

§ 4.2 のように、液体シンチレータに用いる溶媒を評価するためには、液の光透過率、発光溶質を混ぜたときの発光量、溶媒の成分等の測定が重要である。

溶媒そのものの特性や純化の効果等を検証する際、実験室環境での操作上の制約や複数試料を用意する時間的制約等から、使用できる液量が制限されることがある。そのため、評価のための測定は、可能ならば ~ 100 mL 程度の液量で行えることが望ましい。

本節では、少量の液を用いた試料の測定方法をまとめ、その誤差評価や問題点等について述べる。

4.3.1 分光光度計による 9 cm 透過率測定

測定原理

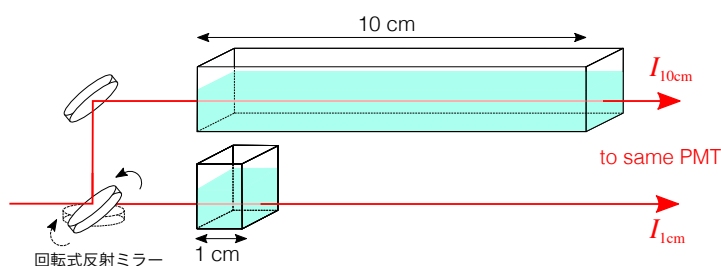


図 4.4 分光光度計による 9 cm 透過率測定の概略

液の光透過率は、大型検出器で液体シンチレータを用いる際に重要なパラメータのひとつである。

本研究では、少量の液を用いて光透過率を測定するために分光光度計（日立ハイテック社製ダブルビーム型分光光度計 U-3900）と 2 つの紫外透過石英セルを用いた。測定の概略を図 4.4 に示す。

分光光度計は、主に液体、気体、または固体試料の吸光分析に用いられる装置である。可視領域はハロゲンランプ、紫外領域は重水素ランプを光源とし、回折格子を用いたモノクロメーターで単色光として取り出す。取り出された光は回転式の反射ミラーによって 2 つの光路に切り替わりながら分けられ、試料が入った長さそれぞれ 10 cm、1 cm の石英セルに入射する。試料中を透過した光は、最終的に同じ光電子増倍管に収集され、回転式反射ミラーによる光路切り替えのタイミングに対応して光強度が処理される。

試料が液体の場合、長さの異なる石英セルを用い、それぞれの透過光強度を測定することで、境界面での反射等で光量が失われる影響を相殺することができる。10 cm、1 cm のセルの透過光強度をそれぞれ $I_{10\text{cm}}$ 、 $I_{1\text{cm}}$ とすると、ある試料について、 $10 - 1 = 9$ cm の光路を透過する間に減衰した光量の相対的な値は、

$$T_{9\text{cm,relative}} = \frac{I_{10\text{cm}}}{I_{1\text{cm}}} \quad (4.1)$$

と与えられる。

ここで、短距離での光透過率がほぼ 100 % であることが既知であり、試料と同条件で測定することができる物質を基準値 (base-line) として用いれば、試料の絶対的な光透過率が得られる。本研究では、屈折率 n が液体シンチレータ溶媒と比較的近い $n = 1.42$ であるシクロヘ

4.3. 少量の液を用いた溶媒評価のための測定

キサン (cyclohexane) を基準値として用いた。

このときに得られる 9 cm あたりの絶対的な光透過率を、便宜上、本論文では「9 cm 透過率」と呼称し、記号 $T_{9\text{cm}}$ で表す。 $T_{9\text{cm}}$ は、

$$\begin{aligned} T_{9\text{cm}} [\%] &= \frac{T_{9\text{cm,relative}}(\text{sample})}{T_{9\text{cm,relative}}(\text{baseline})} \times 100 \\ &= \frac{I_{10\text{cm}}(\text{sample})/I_{1\text{cm}}(\text{sample})}{I_{10\text{cm}}(\text{cyclohexane})/I_{1\text{cm}}(\text{cyclohexane})} \times 100 \end{aligned} \quad (4.2)$$

で与えられる。

この測定に必要な試料の液量は ~ 40 mL 程度である。

誤差評価

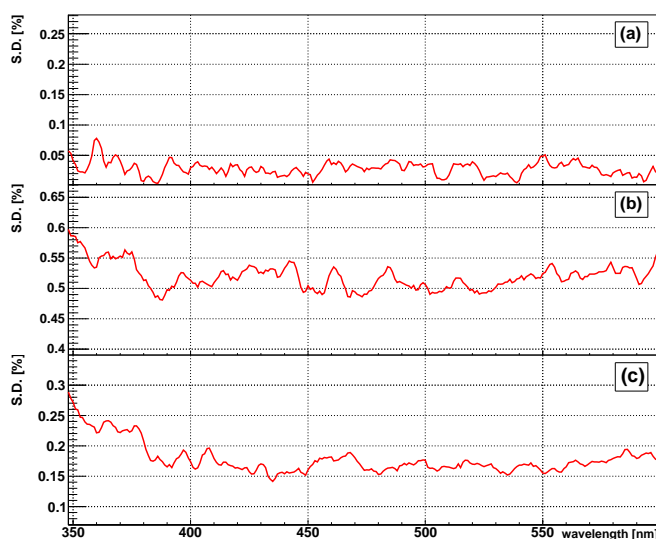


図 4.5 9 cm 透過率測定の見積り。上から順に、(a) 試料ホルダーに設置したままシクロヘキサンを、(b) 石英セルの洗浄を挟んでシクロヘキサンを、(c) 石英セルの洗浄を挟んで LAB を、各々 3 回ずつ測定し、その標準偏差の波長依存性を示したものの。

分光光度計での測定において、誤差の最大の要因は石英セルの光透過面に残る汚れである。セルの光透過面に僅かでも埃や液の染み等の汚れが残存すると、得られる 9 cm 透過率について全波長に均一な変化が生じる。セルは測定の度に洗浄するが、洗浄は測定者自身が手で行うため、人的要因の誤差が生じうる。

この誤差を見積もるために、次の方法で評価した。

まずシクロヘキサンで基準値を取った後、(a) シクロヘキサンを試料ホルダーに設置したまま測定を 3 回繰り返した。次に、(b) セルからシクロヘキサンを取り出し、セルの洗浄を行った後に再び試料ホルダーに設置し、再度シクロヘキサンを入れて測定した。同様の操作を計 3 回行った。さらに、(c) 試料として LAB を使い、通常の測定のように測定の度にセルの洗浄

を行う方法で3回測定を繰り返した。

(a) と (b) の結果を比べることで、セル洗浄に伴う人的要因の誤差が見積もられる。また、(b) と (c) の結果を比べることで、それぞれ基準値と試料測定の際に独立して生じる誤差が見積もられる。

それぞれの3回の測定について、得られた標準偏差 (standard deviation; SD) を図 4.5 に示す。

この結果から、(a) で見積もった装置の安定性等に起因する誤差は、(b) で見積もった人的要因による誤差の10分の1程度であり、無視できることが分かった。また、(b) と (c) の結果から、 > 400 nm の波長域では、シクロヘキサンによる基準値には最大で0.55%程度、試料の測定には0.20%程度の誤差が付くことが分かった。この違いは、一度基準線を取った後は、セル洗浄後に空セルの状態での光透過面の透明度をある程度確認することが出来るため、実際に試料を測定する際は洗浄の誤差を低減出来たことによるものである。

以上から、全ての波長について、1回の測定で得られた9 cm 透過率の絶対値の誤差を、

$$T_{9\text{cm}}(\lambda) \pm \sqrt{(0.55 [\%])^2 + (0.20 [\%])^2} \simeq T_{9\text{cm}}(\lambda) \pm 0.6 [\%] \quad (4.3)$$

と見積もった。

測定の問題点

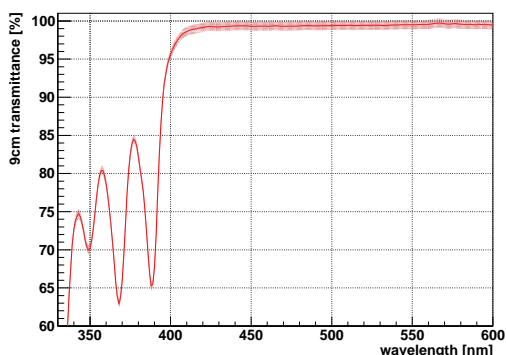


図 4.6 LAB の誤差付き 9 cm 透過率。網掛け部分が式 (4.3) で見積もった 1σ の誤差範囲。

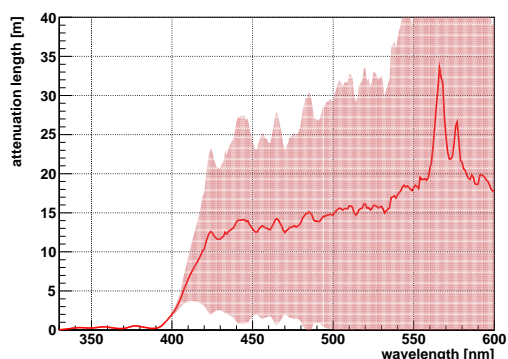


図 4.7 9 cm 透過率 (図 4.6) から換算した LAB の減衰長。網掛け部分がの 9 cm 透過率で見積もった誤差から換算された誤差範囲。

分光光度計を用いた測定は、少量の試料で液体の透過率を評価できるという利点を持つが、次のような問題を孕む。

一般に物質の透過率は、光が透過した際に光強度が e^{-1} となる距離で定義される減衰長 (attenuation length) を用いて評価することが多い。減衰長 L と 9 cm 透過率 $T_{9\text{cm}}$ はその定義から、

$$L = -\frac{0.09}{\ln T_{9\text{cm}}} [\text{m}] \quad (4.4)$$

で結ばれる。

9 cm 透過率が $\Delta T_{9\text{cm}}$ の誤差を持つとき、減衰長の誤差 ΔL は、

$$\Delta L = \left| \frac{\partial L}{\partial T_{9\text{cm}}} \right| \Delta T_{9\text{cm}} = \frac{0.09}{T_{9\text{cm}} (\ln T_{9\text{cm}})^2} \Delta T_{9\text{cm}} \text{ [m]} \quad (4.5)$$

で与えられる。式 (4.5) から $T_{9\text{cm}}$ が 1.0 (= 100 %) に近いほど減衰長の誤差は大きくなる。

図 4.6 に前小節で見積もった誤差を表した LAB の 9 cm 透過率を示す。また、図 4.7 に 9 cm 透過率から換算した LAB の減衰長を示す。

この結果から分かるように、9 cm 透過率では $\pm 0.6\%$ 程度の誤差で測定ができて、減衰長に換算すると、長い減衰長において大きな誤差を持つ。これは 9 cm という短い距離での光減衰を $O(10)$ m の減衰長に換算しているためである。KamLAND のような大型検出器では $O(10)$ m の減衰長が要求されるが、上述の問題から 9 cm 透過率測定ではその評価が行えない。

このため、本研究では $O(10)$ m の減衰長を評価する際には、§ 4.6 で後述するパイプを用いた長距離測定を行った。

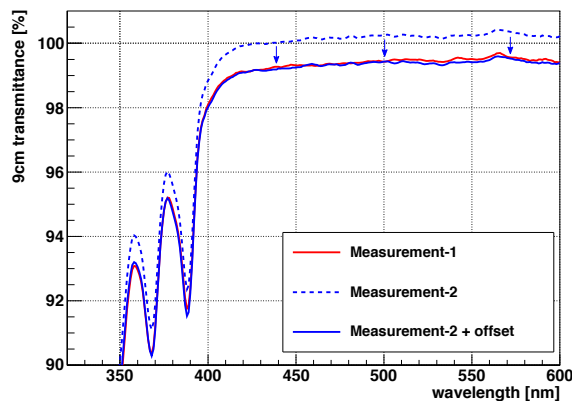


図 4.8 9 cm 透過率測定におけるオフセット補正の例。示したのは共に JX 製 LAB (ロット番号 PC3A1) の 9 cm 透過率だが、測定の間シクロヘキサンの基準線の再測定、セルの洗浄を挟んでいる。赤色実線と青色破線が補正を加えていない測定結果。赤色実線の結果の 600 nm の値に合うように青色破線の結果にオフセットを加えたものが青色実線。

9 cm 透過率測定は、少量の液で有機不純物による吸光量の変化を評価する場合や、§ 4.2.1 の製造メーカー別の LAB 評価のように、ある波長域での透過率の低さを評価する場合に有効である。

その際、たとえば 600 nm 程度の長波長域において比較する試料の透過率が十分に高いことが既知の場合は、片方の 9 cm 透過率測定結果が他方の 600 nm の値に合うように全体にオフセット (off-set) を加える補正をして揃え、比較を行った。この補正を施すことで、9 cm 透過率の絶対値に意味はなくなるが、試料間の相対値の比較について、全体の値が上下する前述の

人的な誤差を相殺できる。このときに付く誤差は装置の系統誤差のみなので、図 4.5 から全波長で 0.05 % と見積もった。

オフセットの補正を加える前後の測定結果の例を図 4.8 に示す。測定 1 (赤色実線) と測定 2 (青色破線) は共に JX 製 LAB (ロット番号 PC3A1) の 9 cm 透過率であるが、主にセルの汚れに由来すると思われる誤差のため、値が上下している。波長 600 nm の値が測定 1 の結果に合うように測定 2 の結果の全波長に一定のオフセットを加えると青色実線のようになる。赤色実線と青色実線を比較すれば、この補正によって 2 つの測定結果がよく合うことが分かる。

4.3.2 放射線源による発光量測定

測定原理

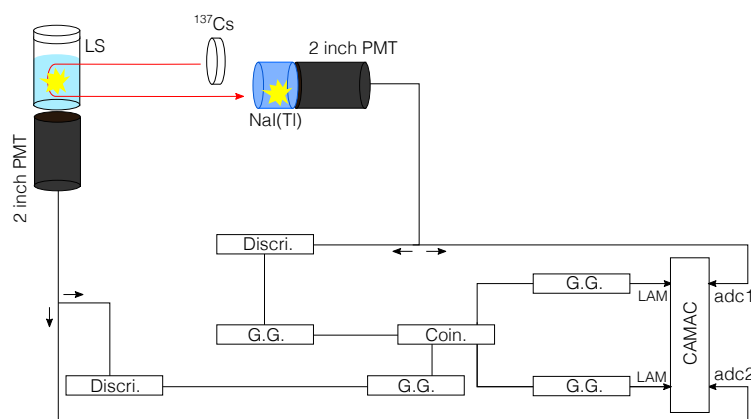


図 4.9 放射線源による発光量測定の概略

液体シンチレータの発光量の測定には、 ^{137}Cs 線源が放出する γ 線 (662 keV) の電子反跳と後方散乱を利用した同時計測方法を用いた。図 4.9 にその概略を示す。

^{137}Cs 線源から放出された 662 keV の γ 線は液体シンチレータ中で電子を反跳し、液体シンチレータが発光する。反跳角度が $\theta = 180^\circ$ の場合、Compton 散乱の式

$$\begin{aligned} E_e &= E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + E_\gamma(1 - \cos\theta)/m_e} \\ &= E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + 2E_\gamma/m_e} \quad (\theta = 180^\circ \text{ のとき}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

より反跳電子の運動エネルギーは最大値 477 keV を取り、後方散乱した γ 線は 185 keV のエネルギーを持つ。

477 keV の電子による液体シンチレータの発光と、185 keV の後方散乱 γ 線による NaI(Tl) シンチレータの発光をそれぞれ別の光電子増倍管で同時計測することで、 ^{137}Cs の γ 線の後方散乱による液体シンチレータの発光以外の事象を除去した。

4.3. 少量の液を用いた溶媒評価のための測定

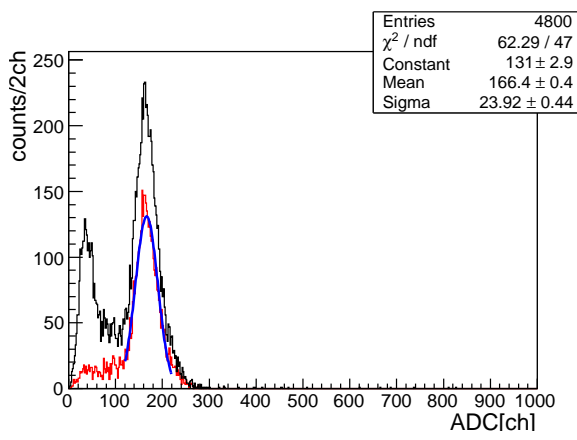


図 4.10 LAB-LS の発光電荷分布。黒ヒストグラムが LS 側 PMT で同時計測された電荷分布、その内、赤ヒストグラムが同時計測された NaI 側 PMT で得られた事象のエネルギーを用いて後方散乱事象を選別したもの、青線が Gauss 関数によるフィット結果。

発光量は液体シンチレータ側の光電子増倍管の電荷数を ADC(analog-to-digital converter) でデジタル・チャンネル数に変換することで測定した。図 4.10 に代表して窒素置換を施した LAB-LS の発光電荷分布とそのフィット結果を示す。

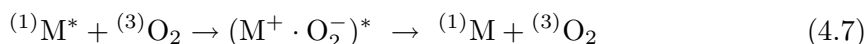
得られた電荷分布を Gauss 関数でフィットし、その中央値 (mean value) の ADC チャンネル値を発光量とした。先行研究によると、測定の系統誤差は 1 % 程度と見積もられている [25]。光電子増倍管に印加する高電圧を揃え、同じ回路、光電子増倍管で測定を行えば、ADC チャンネル値を比較することで試料の発光量の相対値を評価できる。

本研究では特に断らない限り、液体シンチレータ側光電子増倍管には 1800 V、NaI(Tl) シンチレータ側光電子増倍管には 750 V の電圧を印加し、液体シンチレータ量は 100 mL の条件で測定した。また、測定時間は 2 時間とした。

窒素置換

実験室において大気開放で作成した液体シンチレータには、空気中の酸素が多量に溶存する。たとえばベンゼンの液体には常温常圧で 55.43 ppm の酸素が溶存している [32]。

放射線によって液体シンチレータの溶媒分子 M が励起すると、§ 2.1.5 で述べたように、通常は脱励起によって発光溶質分子へとエネルギーが伝搬される。しかし酸素が溶存している場合、酸素は強い電気受容性を持つため、



のような反応を起こし、溶媒分子の励起状態 M^* を失活させる。ここで括弧書きの上付き添え字は励起 1 重項、または励起 3 重項状態を表す。また式 (4.7) 中の $(\text{M}^+ \cdot \text{O}_2^-)^*$ の状態は一時

的に生じる分子化合物であり、エキサイプレックス (exciplex) と呼ばれる。

この反応のため、液体シンチレータ中の酸素は発光量を低下させる消光効果を持つ。これを酸素クエンチング (oxygen quenching) と呼ぶ。酸素クエンチングを防ぐため、液体シンチレータは窒素等の安定な気体で置換し、溶存酸素を脱気する必要がある。

本研究では、発光量測定を行う際には、酸素濃度 0.5 % 以下になるまで窒素で満たしたグローブボックス内で、バイアル中の液体シンチレータ 100 mL につき体積比で約 16 倍にあたる 550 mL/min の流量で液を 3 分間バブリングし、窒素置換を行った。液体と同体積の窒素置換で溶存酸素量が e^{-1} になると考えれば、16 体積分の置換により溶存酸素量は 10^{-7} になると見積もられ、十分に脱気されると考えられる。実際、先行研究では流量 550 mL/min で少なくとも 3 分間窒素置換を行えば、発光量増加が飽和することが明らかになっている [25]。

窒素置換を行う前後での発光量の測定から、LAB-LS の発光量は約 25 % 増加することが分かった。

4.3.3 ガスクロマトグラフィによる成分分析測定

ガスクロマトグラフィ (gas chromatography; GC) は、真空下 ~ 300 °C 以下で気化する液体、固体の成分を分析する測定手法である。

装置に注入された試料は、高温下で気化した後、ヘリウムや窒素等の不活性なキャリアガスが流れるカラムに送られる。気化した試料はカラム中のキャリアガスと共にカラムを移動するが、試料の成分によって固有の移動速度を持つ。これを利用して、カラム終端の検出部に到達するまでの保持時間 (retention time) の違いから、試料中の成分を分離する。

測定によって得られるクロマトグラムは、たとえば図 4.3 のようなものである。クロマトグラムのピーク面積はある成分の量に対応するため、ピーク面積の比から成分比を評価できる。

本研究では、ガスクロマトグラフィ装置にジーエルサイエンス社製 GC353B を、キャリアガスにヘリウムを用いた。一度の測定に必要な試料は 0.3 μ L 程度とごく少量で済む。

4.4 既存の純化方法による除去効率

現在、KamLAND 実験では液体シンチレータ (KL-LS、Xe-LS) を、

- ・ フィルターを用いた濾過法
- ・ 窒素置換法
- ・ 純水を用いた液液抽出法
- ・ 蒸留法

によって純化している。これらは主に液体シンチレータ中の放射性不純物を除去するための純化である。

これに倣って、JX 製 LAB に対して上記の純化を行い、400 nm 以下の波長域で吸光の原因となっている不純物の除去に効果があるか試みた。

4.4.1 フィルターを用いた濾過法

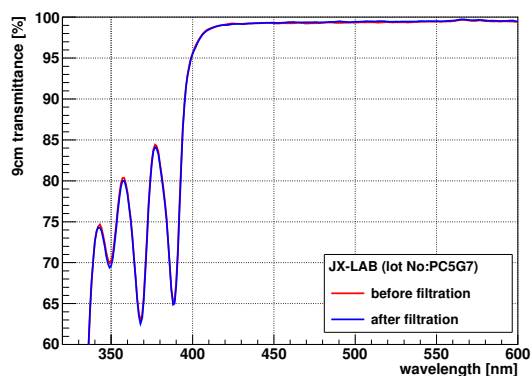


図 4.11 フィルター濾過前後の JX 製 LAB の 9 cm 透過率

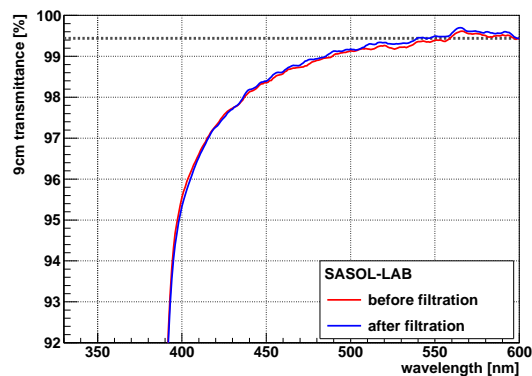


図 4.12 フィルター濾過前後の SASOL 製 LAB の 9 cm 透過率。比較のために 600 nm の値を灰色破線で示した。

本研究では、現在の KamLAND 実験で用いられているものと同等の性能を持つ、PTFE 材質、定格濾過精度 50 nm のフィルター（PALL 社製マイクロ・クリーンチェンジ）を用いて、JX 製 LAB の濾過を行った。結果を図 4.11 に示す。

図 4.11 から、フィルターを用いた濾過では LAB 中の有機不純物は除去されなかった。

また、SASOL 製 LAB に見られた 500 nm 付近からの緩やかな透過率低下（図 4.1）が粒子状の不純物が原因の Rayleigh 散乱によるものと疑い、同様のフィルターを用いて濾過を行った。結果を図 4.12 に示す。

図 4.12 でも、フィルターを用いた濾過では SASOL 製 LAB で見られる緩やかな透過率低下は解消されなかった。この結果から、SASOL 製 LAB で見られる緩やかな透過率低下は、50 nm より小さい不純物による散乱、液体状溶媒分子による散乱、濾過では除去できない有機不純物による吸光等が原因として考えられる。

4.4.2 純水を用いた液液抽出法・窒素置換法

液液抽出 (water extraction) は、強い親水性を持つ物質を分離するための純化方法である。液体シンチレータ等の無極性有機溶剤と水は同一容器内に入れても混ざり合わず 2 層に分かれる。この際、液体シンチレータ中に含まれる親水性を持つ不純物は水層に溶け出す。この 2 層に分かれた有機層と水層を分離することで、有機層中から親水性を持つ不純物を取り除く。

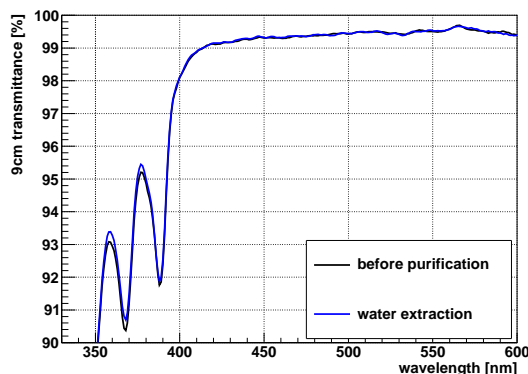


図 4.13 液液抽出と窒素置換を行う前後の LAB の 9 cm 透過率。LAB は JX 製ロット番号 PC3A1 のもの。

一般に金属イオンは有機層よりも水層に $O(10 - 10^3)$ 倍溶解しやすい親水性を持つため、現在の KamLAND 実験では放射性金属不純物の除去に用いられている。

本研究では、実験室でバイアルに同体積の純水と JX 製 LAB を入れてよく振り混ぜ、分離した 2 層から LAB 層のみを取り出す方法で液液抽出を行った。その後、LAB 層に残存した微量の水分を飛ばすためにグローブボックス内での窒素置換（窒素流量 550 mL/min で 3 日間）を行った。ただし、ここで用いた LAB は有機不純物量の少ないロット番号 PC3A1 のものである。

結果を図 4.13 に示す。図 4.13 から、純水を用いた液液抽出、および窒素置換では LAB 中の吸光の原因となる不純物は除去されなかった。この結果から、吸光の原因となる不純物は親水性を持たない有機物であると考えられる。また、窒素置換で除去されなかったことから、不揮発性の物質であると考えられる。

4.4.3 蒸留法

純化原理

蒸留 (distillation) は、沸点の違いを利用して物質を分別する方法である。熱源を用いて試料の温度を上げると、試料中に含まれる沸点の低い物質から順に蒸発し、上昇する。上昇した気体物質はカラム上部で冷やされて凝縮し、液体に戻る。この液体を別のカラムに導いて分離することで、分離先には沸点の低い成分、分離元には沸点の高い成分が残る。

実験系内部を減圧して行う蒸留を真空蒸留を呼ぶ。真空状態で蒸留を行うことで、物質の沸点が下がり、比較的低温で蒸留が行える。また、加熱に伴う酸化物等の生成を防ぐこともできる。

原理から、蒸留は沸点の大きく異なる物質の分離に有効である。現在の KamLAND 実験では、蒸留が液体シンチレータ (KL-LS) 中の放射性金属不純物を $\sim 10^{-5}$ に低減する効果を持つことが分かっている [15]。

実験条件

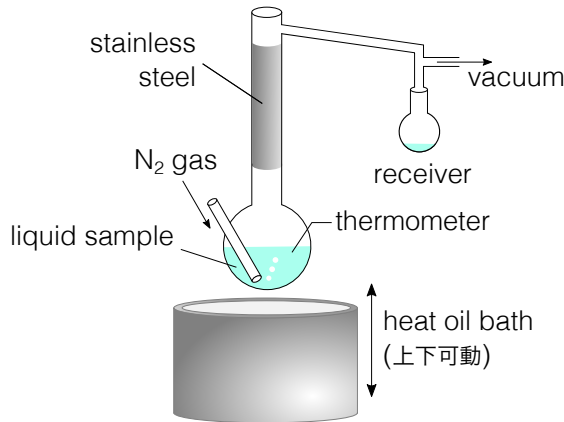


図 4.14 実験室における蒸留純化の概略

本研究で行った実験室における蒸留純化の概略を図 4.14 に示す。

実験は実験室内の排気ドラフト内で行った。蒸留系はガラス器具で構築し、蒸留塔周辺をアルミ箔で断熱した。熱源には、加熱と温度維持が可能なオイルバスとシリコンオイルを用いた。オイルバスはジャッキによって上下可動であり、蒸留終了後は蒸留塔をオイルバスから出すことで速やかに温度を下げる事が出来る。また真空ポンプを用いて系内を減圧し、圧力計で圧力を監視した。また、被蒸留液の入ったフラスコ内の温度を外部から熱電対で監視した。

また、蒸留塔のカラムにはステンレス製ウールを充填した。これは一度蒸発した気体がウール中で一度凝縮し、再び加熱されて蒸発する、という過程を繰り返すことで、実効的な蒸留の回数を増やし、蒸留純化の効率を上げるためである。このような蒸留を分留と呼ぶ。

蒸留された LAB を回収するフラスコは 3 つ用意し、管の向きを切り替えることで切り替えられるようにした。初留は廃液とし、はじめに得られた液を低沸点成分、後に得られた液を高沸点成分として分けて回収した。

先行研究によると、JX 製 LAB を蒸留純化した結果、純化後 LAB で作成した LAB-LS の発光量が 5 – 7 % 程度低下したことが報告されている [25]。この原因を LAB の蒸留に比較的高温が必要なこと（後述）に起因する、僅かな溶存酸素や系の真空漏れからの僅かな混入酸素等による酸化物生成によるものと考え、本研究では被蒸留試料中に系外から窒素を導入する管を設け、蒸留中に系の真空を破らない程度の微量な窒素を流入し続けた。

蒸留法は工業的に広く用いられ、KamLAND 実験でも既に採用されている確立された純化方法である。

しかし、LAB はその沸点の高さ故、従来の液体シンチレータ溶媒よりも高い温度での蒸留が必要である。表 4.5 に、真空に近い減圧環境下での各液体シンチレータ溶媒の沸点を示す。

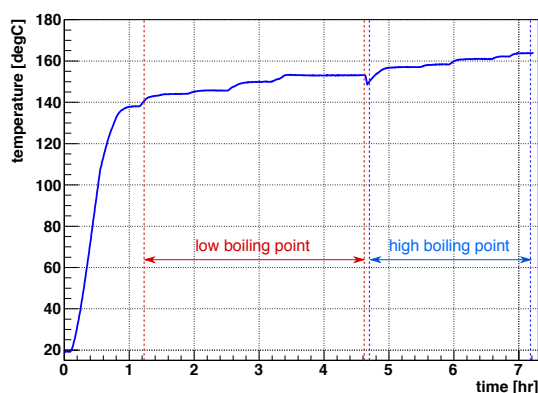
4.4. 既存の純化方法による除去効率

溶媒	沸点 (圧力)	
LAB	~ 150 °C	(0.3 kPa)
ドデカン	65.0 °C	(0.3 kPa)
デカン	32.9 °C	(0.3 kPa)
プソイドクメン	26.6 °C	(0.3 kPa)

表 4.5 減圧下における液体シンチレータ溶媒の沸点 [29]

このため、実験室における LAB の蒸留は長時間を要し、純化液を良い収率で得ることができなかった。また、LAB を既存の KamLAND 実験用蒸留設備で蒸留するためには温度が足りず、仮に LAB を大量に蒸留純化することになった際には蒸留設備の大規模な改造が必要となる等の課題がある。

実験結果と考察



条件	値
蒸留系内圧力	0.24 kPa
蒸留温度	140 – 160 °C
加熱油槽温度	165 - 190 °C
収率	20 %
蒸留時間	~ 7 時間

表 4.6 蒸留条件

図 4.15 蒸留温度の時間変化

被蒸留液の入ったフラスコ内の温度変化を図 4.15 に、蒸留条件を表 4.6 に示す。

蒸留の結果、得られた純化 LAB は、低沸点成分、高沸点成分を合わせて 100 mL 程度であった。はじめに用意した被蒸留液は 500 mL だったので、収率は 20 % 程度であった。

得られた蒸留 JX 製 LAB の低沸点成分、高沸点成分の 9 cm 透過率測定結果を図 4.16 に示す。

この結果から、蒸留は吸光の原因となる不純物を除去する一定の効果があることが分かった。蒸留 LAB の低沸点、高沸点成分について、388 nm の原因となる不純物の除去率はそれぞれ、 0.0163 ± 0.0015 、 0.0265 ± 0.0015 と得られた。ここで除去率 (reduction rate) とは、純化前のある波長 (ここでは 388 nm) の吸光の強さをに対する、純化後の吸光の強さの割合で定義される量である。

蒸留 LAB の低沸点成分、高沸点成分の光透過率を比較すると次の 2 つの事実が読み取れる。

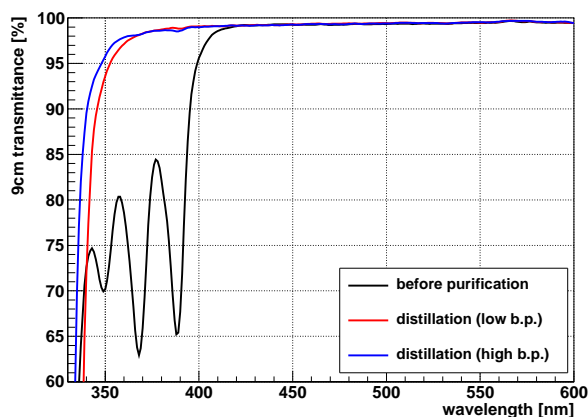


図 4.16 蒸留された JX 製 LAB の 9 cm 透過率。黒色実線が未純化 JX 製 LAB、赤色実線が蒸留 LAB の低沸点成分、青色実線が蒸留 LAB の高沸点成分である。

1. 低沸点成分では純化前に見えていた 349 nm、368 nm、388 nm 付近の吸光ピークがほとんど消滅するまで除去できているのに対し、高沸点成分では特に 368 nm、388 nm 付近に僅かな吸光の兆候が見られる。
2. 低沸点成分は、高沸点成分や未純化 LAB と比較して、360 nm 以下の短波長での光透過率が劣る。

先行研究では、ロット番号 PC3A1 の JX 製 LAB について、本研究の蒸留よりも高い 50 – 60 % の収率で蒸留を試みた結果が報告されている [25]。それによると、上述した第 1、第 2 の事実をより顕著に表す結果が得られており、低沸点成分では除去されていた 368 nm、388 nm 付近の不純物が、高沸点成分には再度混入していたことが分かる。

これらの結果から、JX 製 LAB の不純物と蒸留純化に関して、次のような考察が得られる。

まず第 1 の事実から、349 nm、368 nm、388 nm 付近に吸光を作る不純物は、LAB 溶媒の沸点よりやや高い、近接した沸点を持つことが示唆される。このため、低沸点成分ではこれらの不純物を完全に除去できていたが、蒸留を進めるに従って不純物も蒸発し、高沸点成分に混入したと考えられる。

次に第 2 の事実から、350 nm 以下の波長域に吸光を作る第 4 の不純物^{*1}が存在し、その不純物の沸点は LAB 溶媒よりも低いことが示唆される。この不純物が蒸留によって先に蒸発し、蒸留 LAB の低沸点成分に濃縮されて混入したため、蒸留 LAB の低沸点成分の < 360 nm における光透過率が悪化する原因となったと考えられる。

以上の考察から、蒸留による吸光の原因となる不純物の除去は、低沸点で回収した液に関しては一定の効果が見られるものの、収率を上げるに従って、あるいは $\sim 1^\circ\text{C}$ 単位の温度上昇管理によって不純物が蒸留 LAB に混入し、完全に除去するのが難しいことが分かった。ま

*1 第 4 の不純物の存在は、後述する § 4.8.3 の図 4.35 でも明らかである。

た、350 nm 以下の波長域に吸光を作る第 4 の不純物は蒸留で除去することが難しいことが分かった。

そもそもメーカーの製造工程中でも、LAB の蒸留による精製は行われているはずである。その際の温度管理や収率の微妙な違いによって、§ 4.2.2 で述べたロットによる差異が生じている可能性が推測される。

液体シンチレータ	発光量 (対 KL-LS)	発光量 (対 未純化 LAB-LS)
KL-LS	1	0.949 ± 0.013
LAB-LS (未純化)	1.053 ± 0.013	1
LAB-LS (蒸留後)	1.114 ± 0.013	1.057 ± 0.014

表 4.7 蒸留後 LAB-LS の発光量。全ての LS について窒素置換を施した。

次に、蒸留 JX 製 LAB を溶媒に作成した LAB-LS の発光量を表 4.7 に示す。なお、発光量測定には蒸留 LAB の低沸点成分、高沸点成分を混ぜて作成した LAB-LS を用いた。

この結果から、蒸留後の発光量は純化前よりも 5.7 ± 0.4 % 増加している。すなわち、先述の先行研究で問題となっていた蒸留による発光量の低下は、被蒸留液に窒素を流入して溶存酸素を除去することで解決された。

4.5 吸着純化法による除去効率

4.5.1 吸着法と吸着剤

吸着 (adsorption) とは、液相または気相から分子が固体表面に捕らえられる現象である。この現象を利用して気体または液体から不純物を取り除く吸着純化は広く用いられており、吸着される分子を吸着質 (adsorbate)、吸着質を吸着する物質を吸着剤 (adsorbent) と呼ぶ。

吸着には、主に van der Waals 力に代表される分子と物質表面との電気的な相互作用を利用した物理吸着と、分子と物質表面で生じる水素結合や共有結合等の化学的な相互作用を利用した化学吸着がある。前者は吸着速度が比較的速く吸脱着に可逆性があるのに対して、後者は反応に時間を要し一度吸着された分子の脱離が困難である等の特徴がある。本研究では主に前者の物理吸着を扱う。

物理吸着では主に表面に細孔 (pore) を持つ物質を吸着剤として用いる。van der Waals 力の中でも物理吸着に寄与の大きい London 分散力はおおよそ r^{-6} に比例する短距離引力であるため、吸着質と細孔壁はできるだけ接近している方がよい。すなわち、吸着質の分子径より大きな孔径の細孔の中でも、可能な限り孔径の小さなものが大きな吸着力を有する [37]。

一般に用いられる吸着剤には、活性炭、シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等がある。

以下でこれらの吸着剤の特徴を概説する。

活性炭

活性炭 (activated carbon) は元素組成の 90 – 95 % が炭素からなる吸着剤であり、典型的に 1 – 10 nm の細孔を持つ。

炭素表面は基本的に疎水性であり、無極性分子を選択的に吸着する。そのため、極性分子である水に含まれる無極性有機不純物を除去する等、浄水器や排水処理等によく用いられる。

シリカゲル

シリカゲル (silica gel) は典型的に 1 – 50 nm 程度の細孔を持つ、透明な粒状の吸着剤である。中には塩化コバルトで青色に着色し、水を吸着すると色が変わることを利用して製品寿命を可視化している製品もある。

組成は $\text{SiO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ で表され、親水性の表面を持ち、極性分子を選択的に吸着する。そのため無極性溶媒から水等の極性分子を吸着する乾燥剤として広く用いられる。一般に水に対しては後述の活性アルミナよりも高い吸着能力を持つが、シリカゲル中の金属イオン不純物のため加熱処理で吸着能力が低下するといった欠点もある。

活性アルミナ

活性アルミナ (activated alumina) は典型的に 1 – 100 nm の細孔を持つ、白色の粒状または粉状の吸着剤である。組成は Al_2O_3 で表され、親水性の表面を持ち、極性分子を選択的に吸着する。

また化学的に反応性が低く安定なため、加熱再生によってほぼ完全に吸着能力を回復できる。しかし温度上昇で吸着質が容易に脱離するため、高温下では吸着能力が急激に低下する。

ゼオライト

ゼオライト (zeolite) とは元来、自然に採掘されるアルミノケイ酸塩の粘土鉱物のことだが、現在ではそれと類似した骨格構造を持ち、その構造が吸脱着によって破壊されない吸着剤もゼオライトと呼ばれる。

中でも産業的に用いられる合成ゼオライトは**モレキュラーシーブ** (molecular sieve; MS) と呼ばれ、色は薄い茶色で粉状、粒状、ペレット状のものがある。モレキュラーシーブは一般に $\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成を持つ。ここで M は金属陽イオンであり、M を様々な種類の金属陽イオンで置換することで、M の種類によって大きさの異なる極めて均一な細孔を持たせることができる。

モレキュラーシーブは親水性の表面を持ち、極性分子を選択的に吸着する。その吸着能力はシリカゲルや活性アルミナと比べて高く、高温でも吸着能力が比較的維持される。また、細孔の大きさが極めて均一であるため、汎用性には乏しいが、決まった不純物を選択的に吸着する

種類	M	細孔径	細孔容積	主な吸着質分子
3A	Li	0.3 nm	0.23 mL/g	H ₂ O、NH ₃ 、メタノール
4A	Na	0.4 nm	0.28 mL/g	上記に加え、CH ₄ 、C ₄ H ₆ 、O ₂ 、N ₂ 、CO ₂ …
5A	Ca	0.5 nm	0.28 mL/g	上記に加え、 <i>n</i> -パラフィン、塩素誘導体 …
10X	Ca	0.9 nm	0.30 mL/g	上記に加え、 <i>iso</i> -パラフィン …
13X	Na	1.0 nm	0.34 mL/g	上記に加え、ジブチルアミン …

表 4.8 各種モレキュラーシーブの特徴 [37]

分子ふるいとしての効果を持ち、特に低濃度の不純物の分離吸着剤として用いられる。

表 4.8 に各種モレキュラーシーブの特徴を示す。

4.5.2 吸着法による LAB の純化

先行研究によると、JX 製 LAB に含まれる吸光の原因物質の除去に関して、粒状のシリカゲルと粉状の活性アルミナによる吸着純化が試みられ、一定の除去効果は見られたが、十分な除去率は達成されなかったことが報告されている [22, 25]。本研究ではこれら以外の吸着剤を用いて吸着純化を試みた。

吸着剤	メーカー	形状	寸法	購入単位
活性アルミナ	住友化学	球	2 - 4 mm ϕ	ペール缶
モレキュラーシーブ 13X 1/16	関東化学	ペレット	1.6 mm ϕ	PE 製容器
モレキュラーシーブ 13X 1/8	ユニオン昭和	ペレット	3.2 mm ϕ	ペール缶

表 4.9 実験で用いた吸着剤



図 4.17 実験で用いた吸着剤の外観。左から順に、活性アルミナ、モレキュラーシーブ 13X 1/16、モレキュラーシーブ 13X 1/8 である。

本研究では、球状の活性アルミナ、ペレット状のモレキュラーシーブ 13X を使用して、JX 製 LAB の透過率改善のための純化を試みた。用いた吸着剤の詳細を表 4.9 に示す。また吸着剤の外観を図 4.17 に示す。モレキュラーシーブ 13X の 1/16 および 1/8 はそれぞれペレット

径を表す。モレキュラーシーブについて、細孔径が 1.0 nm の 13X を選択したのは、§ 4.8 で後述する吸光の原因となる不純物の候補が、およそ 0.5 – 1 nm 程度の分子径を持つと見積もられたためである。

実験室での吸着純化では粉状の吸着剤を用いることが多いが、工業的に大量の液体を処理する場合にはむしろ球状やペレット状の吸着剤がよく用いられる。工業的には、設計上、吸着塔の振動が想定される場合には球状、そうでない場合にはペレット状のものが選択される。

実験室での吸着剤の性能評価には静置法と呼ばれる手法を用いた。静置法は、容器に一定量の吸着剤と液体を入れ、軽く振って攪拌した後に静置する方法である。この方法は、特別な吸着装置を必要とすることなく、簡便な方法で多種の吸着剤の純化効率を比較できるという利点がある。

本研究では、ガラス容器に一定量の JX 製 LAB と吸着剤を入れ、蓋で密栓してから軽く攪拌し、室温環境下で 1 日以上静置することで純化を行った。その後、液と吸着剤を分け、濾紙 (5 種 C、保留粒子径 1 μm) または 50 nm の PTFE 製フィルターで濾過することで液中に残存した粉塵状の吸着剤を除去した。

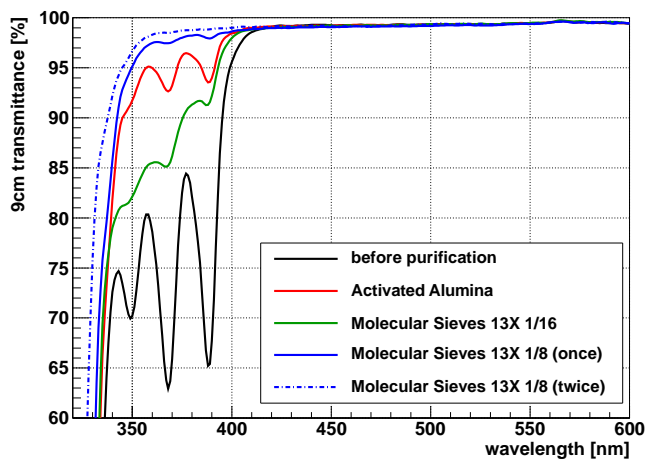


図 4.18 JX 製 LAB を液と同体積の吸着剤を用いて静置純化した前後の 9 cm 透過率。黒実線が未純化の LAB、赤、緑、青実線が各吸着剤を用いて 1 回静置純化した結果、青破実線がモレキュラーシーブ 13X 1/8 に関して一度静置純化した液を再度、同量の吸着剤を用いて静置純化した結果である。

まず、表 4.9 に示した吸着剤の純化能力を測るため、純化される LAB の液量と同体積の吸着剤を用い、静置法で純化を行った。100 mL の体積に相当する吸着剤の質量は、それぞれ、(a) 活性アルミナ : 61.3 g、(b) モレキュラーシーブ 13X 1/16 : 63.1 g、(c) モレキュラーシーブ 13X 1/8 : 65.9 g である。

この純化後の JX 製 LAB について 9 cm 透過率を測定して比較した。結果を図 4.18 に実線で示す。また、表 4.10 に、図 4.18 の結果から得られた各吸着剤による 388 nm に吸光を作る原因物質の除去率をまとめて示す。

吸着剤	除去率 (388 nm)
活性アルミナ	0.172 ± 0.002
モレキュラーシーブ 13X 1/16	0.238 ± 0.002
モレキュラーシーブ 13X 1/8 (1 回)	0.0430 ± 0.0015
モレキュラーシーブ 13X 1/8 (2 回)	0.0143 ± 0.0015

表 4.10 吸着剤ごとの 388 nm の吸光原因物質の除去率

この結果から、モレキュラーシーブ 13X 1/8 が JX 製 LAB 中の吸光の原因となる不純物に対して、非常によい純化効率を持つことが分かった。一方、活性アルミナやモレキュラーシーブ 13X 1/16 も吸光原因物質をある程度除去することは出来たが、十分な除去率は得られなかった。モレキュラーシーブ 13X 1/16 に関しては、3 つの吸光ピークを作るそれぞれの不純物に対して除去効率が異なることも分かったが、これは次小節 (§ 4.5.3) で後述するように、吸着剤の活性化によって改善した。

次に、モレキュラーシーブ 13X 1/8 を用いて上記の静置純化を 1 回行った液に対して、再び同じ量のモレキュラーシーブ 13X 1/8 を用い、2 回目の静置純化を行った。結果を図 4.18 に青色の実破線で示す。

この結果、モレキュラーシーブ 13X 1/8 を用いて静置純化を 2 度繰り返すことで、JX 製 LAB に含まれる吸光の原因となる不純物をほぼ完全に除去できた。

また、モレキュラーシーブ 13X 1/8 を用いて静置純化を 2 度繰り返す純化では、他と比べて 340 nm 以下の波長域での光透過率が改善しており、§ 4.4.3 の蒸留純化で除去できずに存在が示唆された < 350 nm に吸光を作る第 4 の不純物も効果的に除去されたことが分かった。

4.5.3 吸着剤の活性化

一般にシリカゲルや活性アルミナ、モレキュラーシーブ等の吸着剤は大気開放下では空気中の水分を吸着する。

吸着剤は種類によって細孔容積が決まっており、水分を吸着した吸着剤はその分だけ吸着能力が低下する。活性アルミナやモレキュラーシーブは加熱することで吸着質を脱着させ、吸着能力を回復させることが出来る。これを活性化 (activate) と呼ぶ。

§ 4.5.2 で先述したように、特にモレキュラーシーブ 13X 1/16 の吸着能力が、同種のモレキュラーシーブ 13X 1/8 に劣ったのを受け、活性アルミナ、モレキュラーシーブ 13X 1/16、モレキュラーシーブ 13X 1/8 について次の方法で活性化を試みた。

未使用の吸着剤を耐熱性バイアルに入れ、500 W の電子レンジで 1 分間加熱した。次にそれを取り出し、脱着した水分を飛ばすために大気中で 2 分間振って攪拌した後、電子レンジに入れて再度 1 分間加熱した。その後、取り出したバイアルを素早く密栓し、酸素濃度 < 0.5 %

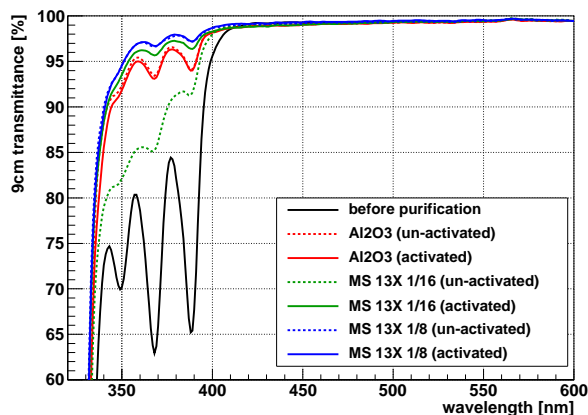


図 4.19 活性化した吸着剤で純化した JX 製 LAB の 9 cm 透過率。実線は活性化した吸着剤によるもの、破線は同じ吸着剤を活性化せずに使用し純化したもの。

になるまで窒素で満たしたグローブボックス内に入れて 30 分放冷した。

以上の方法で活性化した吸着剤は、そのままグローブボックス内で JX 製 LAB と混合してからグローブボックス外に取り出し、軽く攪拌してから 48 時間程度静置した。また同時に、活性化していない吸着剤でも同条件で静置純化を行って両者の 9 cm 透過率を測定し、活性化の有無で不純物の除去率に差が生じるか比較した。結果を図 4.19 に示す。

この結果、モレキュラーシーブ 13X 1/16 は活性化によって吸着能力が上昇した。一方、活性アルミナとモレキュラーシーブ 13X 1/8 は活性化の有無で吸着能力に差は生じなかった。

吸着剤は、製造時の環境や梱包、保存の方法によって大気中の水分の吸着度が異なる。本研究で用いた吸着剤では、モレキュラーシーブ 13X 1/16 が製造・保存時に水分を吸着しており、これが原因で活性化無しでは吸着能力が低下していたと考えられる。

しかし、活性化したモレキュラーシーブ 13X 1/16 でも、同 1/8 よりもやや吸着能力は劣る。これがペレットの大きさによるものなのか、吸着剤製造メーカーによるものなのかは定かでないが、これ以降では活性化無しで最も大きな効果が見られた、モレキュラーシーブ 13X 1/8 (ユニオン昭和社製) を用いた純化について実験した。以後、特に断らない限り、「モレキュラーシーブ」とはモレキュラーシーブ 13X 1/8 (ユニオン昭和社製) のことを指す。

4.5.4 モレキュラーシーブの吸着特性

§ 4.5.2 の測定から、少なくとも 2 度、液と同程度の体積のモレキュラーシーブ ($613[\text{g/L}] \times 2 = 1318 [\text{g/L}]$) を用いて静置純化を行えば、JX 製 LAB の吸光の原因となる不純物を 1/100 程度に除去できることが分かった。1 回目と 2 回目の除去率を比べると、2 回目の静置純化では除去率が飽和しており、吸着剤量を増やして同様の作業を繰り返しても除去率はこれ以上改善しない下限まで達していると考えられる。

この結果を元に、モレキュラーシーブを用いた静置純化について、いくつかの補足的な実験

を行った。

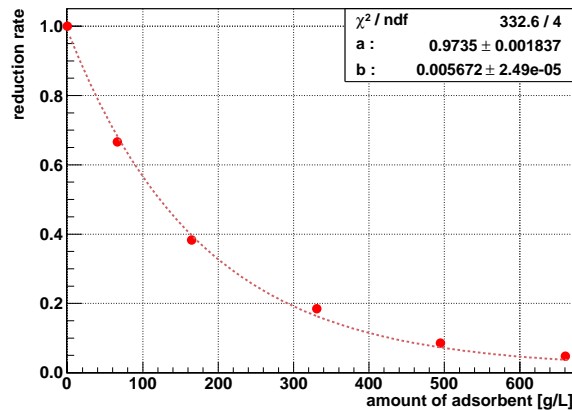


図 4.20 388 nm の吸光原因物質の除去率と吸着剤量の関係。破線は $R = a \exp(-bM) + c$ (c は固定) の関数でフィッティングした結果。

まず、LAB の液量 100 mL に対するモレキュラーシーブの量が、6.6 g (体積比 1/10)、16.5 (1/4)、33 g (1/2)、49.5 g (3/4)、66 g (1/1; 同体積) と異なる試料を用意して静置純化を行い、それぞれの不純物除去率を測定した。結果を図 4.20 に示す。

図 4.20 から、吸光原因物質の除去率 R と吸着剤量 M [g/L] にはおよそ指数関数的な減少関係が見られた。この結果を関数 $R = a \exp(-bM) + c$ (c は飽和除去率 $c = 0.0143$ で固定) でフィッティングする^{*2}と、パラメータ a, b は、 $a = 0.9735 \pm 0.0018$ 、 $b = (5.67 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ と得られた。これより、たとえば除去率を $R = 0.02$ とするには、

$$0.02 > R = a \exp(-bM) + c$$

$$M > \frac{1}{b} \ln \left(\frac{a}{0.0057} \right) \simeq 906 \text{ [g/L]} \quad (4.9)$$

より、液の収率を 100 % と仮定すれば、1 L の純化 LAB を得るには約 906 g のモレキュラーシーブを用いればよい^{*3}と見積もられた。

静置法では、液量に対して同体積以上の吸着剤を用いても、容器内で液が浸からない吸着剤が生じてしまう。そのため、静置純化の場合は、合計の吸着剤使用量が 906 g/L となるよう複数回に分けて純化を行う必要がある。

ただし実際には液中の不純物濃度が下がると吸着能力が低下する効果のため、吸着剤量は見積もりよりもやや多く必要であると考えられる。このことから、静置法で JX 製 LAB の吸光の原因となる不純物を飽和に達するまで除去するには、 $1000 \lesssim M < 1318$ [g/L] の吸着剤が必要であるが見積もった。

^{*2} 実際は液中の不純物濃度が下がると吸着能力が低下する効果があるが、ここでは無視した。

^{*3} 実際は LAB 自身も吸着剤に吸着されるため液の収率は 100 % 未満であり、1 L の純化 LAB を得るにはモレキュラーシーブは 906 g より多くの量が必要である。

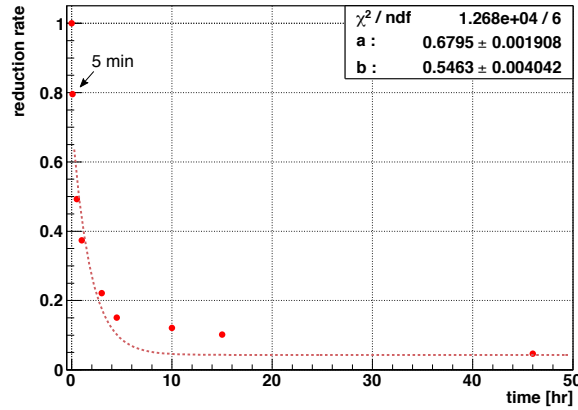


図 4.21 静置法での 388 nm の吸光原因物質の除去率と吸着時間の関係。液体と同体積のモレキュラーシーブを用いて静置純化したもの。破線は $R = a \exp(-bt) + c$ (c は固定) の関数でフィッティングした結果。

次に、LAB の液量 100 mL に対してモレキュラーシーブを 66 g (同体積) 用い、それぞれの試料について吸着時間を、5 分、30 分、60 分、3 時間、4.5 時間、10 時間、15 時間、46 時間として静置純化を行い、それぞれの不純物除去率を測定した。結果を図 4.21 に示す。

結果を関数 $R = a \exp(-bt) + c$ (c は 46 時間吸着の除去率 0.043 で固定) でフィッティングすると、除去率ははじめの数時間は概ね指数関数的な減少を示すが、次第に時間あたりの除去率が落ちることが分かった。これは、液の不純物濃度が下がると吸着能力が落ちる効果があること、また静置法では定常的に液を攪拌していないため吸着の進行にムラが生じてしまうこと等によるものと考えられる。

この結果から、指数関数的に吸着が進む状況では 10 時間程度で吸着剤の飽和に達するが、静置法では飽和に達するまでそれ以上に長く、30 時間程度の時間が必要であると見積もられた。また、同じ吸着剤を使い続ける限り、除去率は 2 時間程度で e^{-1} 程度まで達し、その後の除去率は緩やかに減少していくことが分かった。

4.5.5 純化 JX 製 LAB と KL-LS の 9 cm 透過率と発光量の比較

液体シンチレータ	発光量 (相対値)
KL-LS	1
LAB-LS (未純化)	1.053 ± 0.013
LAB-LS (モレキュラーシーブ純化後)	1.102 ± 0.013

表 4.11 モレキュラーシーブで純化した JX 製 LAB-LS の発光量。KL-LS を 1 とした相対値。いずれも窒素置換を施した。

モレキュラーシーブによる静置吸着法で純化した JX 製 LAB と、実験室で作成した KL-LS

を少量の試料を用いて比較した。

まず、モレキュラーシーブ純化前後の発光量を測定した。結果を表 4.11 に示す。この結果から、モレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB は KL-LS に比べて約 10 % 大きい発光量を持つことが分かった。また、純化前と比べると 4.7 ± 0.4 % の発光量改善が見られた。

化合物	全強度 (相対値)	化学 [%]	色 [%]
ニトロベンゼン	52	56	44
<i>o</i> -ニトロフェノール	225	5	95
<i>o</i> -ジニトロベンゼン	83	37	63
<i>o</i> -ニトロトルエン	65	23	77

表 4.12 クエンチャとなる化合物の全クエンチング強度 (相対値) とそれに占める化学クエンチング、色クエンチングの割合 [32]

この純化前後での発光量改善は、不純物による紫外域での吸光が PPO の発光 (発光中央値 370 nm) を阻害することによる色クエンチング、励起した溶媒分子が発光以前に電子受容体の不純物によって失活させられる化学クエンチング^{*4}による影響が、不純物除去によって低減したことによるものと考えられる。

JX 製 LAB 中の不純物による色クエンチング、化学クエンチングの定量的な影響は未知であるが、参考のため、吸光の原因物質の候補 (§ 4.8 で後述) に似た構造を持つクエンチャ化合物の色クエンチング、化学クエンチングの文献値を表 4.12 に示す。

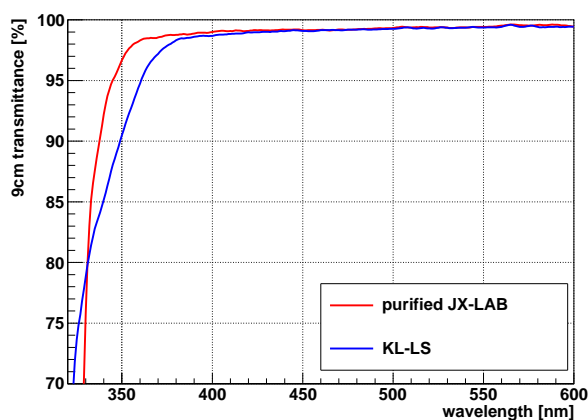


図 4.22 モレキュラーシーブで純化した JX 製 LAB と KL-LS 溶媒の 9 cm 透過率。いずれも発光溶質は含んでいない。

次に、双方の 9 cm 透過率測定結果を図 4.22 に示す。この結果から、不純物による吸光を除去した後の JX 製 LAB は 380 nm 以下の短波長では JX 製 LAB が KL-LS を大きく上回

^{*4} § 4.3.2 で述べた酸素クエンチングも化学クエンチングの一種と考えることができる。

4.6. パイプとコーナーキューブを用いた液体の減衰長測定

る透過率を持つことが分かった。また、KamLAND 検出器で最も重要である 400 nm での透過率も JX 製 LAB が僅かに上回っていることが分かった。

以上の結果から、吸光の原因となる不純物を除去した JX 製 LAB は、現行の KL-LS を上回る性能を持ちうるということが分かった。

しかし、特に光透過率に関しては、§ 4.3.1 で問題点を述べたように、少量の試料を用いた測定では実際の KamLAND 検出器のような大型検出器での性能を評価するのは難しく、以上の結果だけでは定量的な判断が出来ない。

そこで、本研究では JX 製 LAB と KL-LS の光透過率に関する評価をパイプを用いた長距離測定に基づいて行った。この測定方法と結果に関しては次節 (§ 4.6) で述べる。

4.6 パイプとコーナーキューブを用いた液体の減衰長測定

4.6.1 測定原理

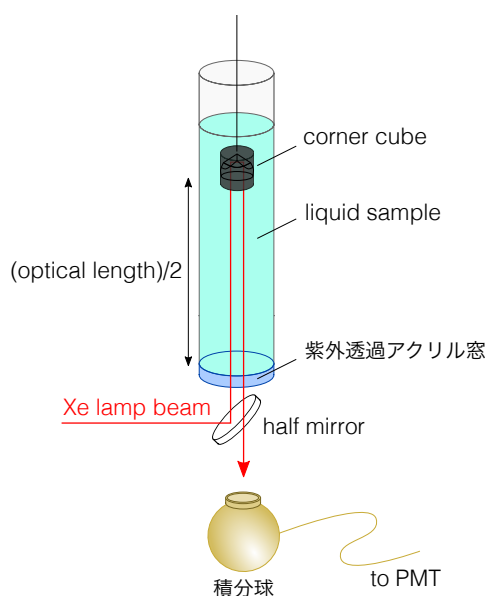


図 4.23 キセノンランプとパイプ、コーナーキューブを用いた減衰長測定の概略

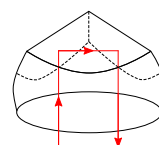


図 4.24
コーナーキューブの再帰反射の原理

§ 4.3.1 で述べた分光光度計とセルを用いた 9 cm 透過率測定では、9 cm という短い光路長での光減衰を用いて透過率を評価していたため、 $O(10)$ m の減衰長に換算した際に大きな誤差が生じていた。

本節では、パイプを用いて実際の KamLAND 検出器に比較的近い数 m の光路長で光減衰を測定し、試料の減衰長の絶対値を小さい誤差で測定するための方法と、その測定結果について述べる。

4.6. パイプとコーナーキューブを用いた液体の減衰長測定

図 4.23 に測定の概略を示す。実験に用いた主な装置は、内径 38 mm、長さ 1.7 m のステンレス製パイプ、コーナーキューブ (25.4 mm ϕ)、ハーフミラー、積分球、キセノンランプ (浜松ホトニクス製)、分光器 (島津製作所製 SPG-120UV シリーズ)、ロックインアンプ (島津製作所製 AT-120AP)、光電子増倍管 (浜松ホトニクス製 R928-09) である。

光源のキセノンランプ光を回折格子を用いて 1 nm 単位で分光し、2 枚のレンズおよび 2 枚の絞りによる光学系で直径 18 mm の単色光ビームを作り、ハーフミラーを用いてビームの向きを鉛直方向に反射させた。

鉛直に向かったビームの先には、底面に紫外透過アクリルを用いたステンレスパイプ容器があり、アクリル窓からパイプ内に入射したビームは、パイプ内に糸で吊られたコーナーキューブによって反射され、入射光路を逆に辿って鉛直下向きに向かう。再びアクリル窓を透過してパイプ外に出たビームは、ハーフミラーを透過し、その下に設置された積分球を用いて収集される。積分球は光学ファイバーで光電子増倍管と接続されており、光電子増倍管の出力電圧から積分球に入射した光強度を得た。

コーナーキューブ (corner cube) とは、3 枚の反射面を組み合わせたプリズムである。図 4.24 にその反射原理を示す。プリズムの底面から入射した光は、プリズム内からプリズム外間の境界で 2 度反射し、入射方向に平行な向きに底面から出射する。このような反射を再帰反射と呼ぶ。1 枚の反射板だけでは、反射板に対して垂直な方向で入射した場合のみ再帰反射が起こるが、コーナーキューブでは入射角度が一定未満である光は全て再帰反射される。

空気中で用いるコーナーキューブは、プリズム内と外の境界での全反射を利用することで、100 % の反射率で再帰反射することができる。しかし今回は空気よりも屈折率の大きい液体中で用いるため、プリズムの反射面表面に銀コートを塗布したコーナーキューブを用いた。

ビームが通る光路になるパイプ内を試料液体で満たせば、それを透過する間、ビームは液体による吸収、散乱の影響を受けて減衰する。ここで、コーナーキューブの高さを様々に変えて測定を行えば、液中を透過する際の光路長を変えることができる。光路長 x [m] と検出された光強度 I を、

$$I = A \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \quad (4.10)$$

の関数を用い、 A と L をパラメータとしてフィッティングすることで、試料の減衰長 L [m] が得られる。この測定を各波長について行うことで、波長に対する減衰長のスペクトルが得られる。本研究では、このフィッティングの誤差を減衰長の誤差とした。

類似の測定系を用いて KL-LS の測定を行った先行研究 [38] では、必要以上に原因不明の光減衰が見られ、それに補正を施して結果を得ていた。本研究ではこの原因がビームの広がりにあると考え、ハーフミラーに入射する直前で絞りをを用い、ビーム径を 0.8 mm に絞った。また、この先行研究では測定に 7.5 L 程度の液量を必要としていたが、本研究では用いるパイプを検討し、2.2 L 程度の液量で測定できるようにした。

4.6.2 系統誤差と妥当性の評価

光源の時間安定性

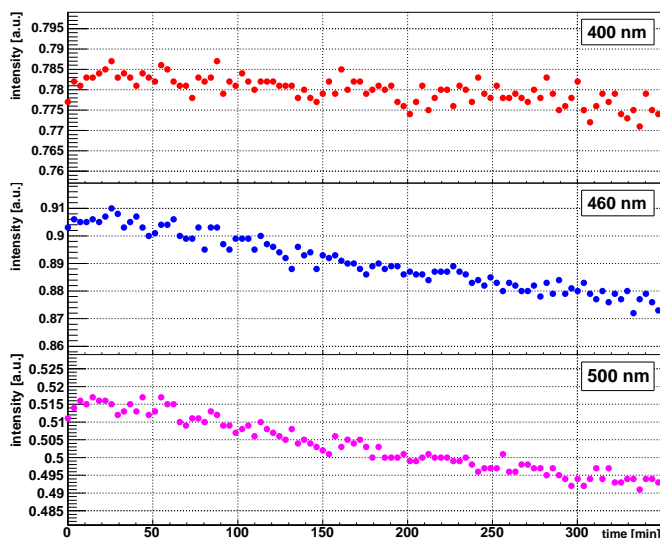


図 4.25 キセノンランプの時間安定性。上から順に、ランプの電源を入れてからの時間と 400 nm、460 nm、500 nm の光強度の関係を示したもの。

キセノンランプ光源の光強度は室温に依存するため、暗室内は冷風機で冷やし、室温を 15 °C 程度に保った。

この環境条件下で光源の時間安定性を評価するために、単色光ビームを直接積分球に入射させ、長時間繰り返し測定を行った。結果を図 4.25 に示す。

この結果、約 6 時間の測定で光強度の様な減少が見られた。また、電源を入れてから 1 時間程度は光源強度がばらつくことが分かった。

実際の試料の測定に掛かる時間は 40 分程度である。図 4.25 から最も光強度減衰の大きい 460 nm 前後の波長領域でも、ある 40 分間あたりの光強度減衰とばらつきは 1 % 程度であった。この光源の時間安定性が誤差の最大の原因であると考え、1 つの測定点について系統誤差を 1 % と見積もった。

また、光源のばらつきが収まるのを待つため、測定は光源の電源を入れてから 1 時間以上待ってから行った。

空気中での測定

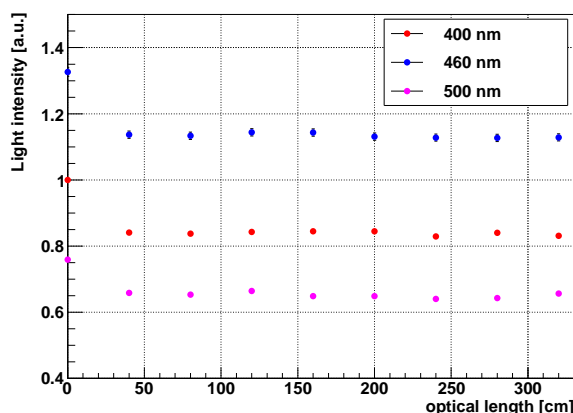


図 4.26 空気中での光路長と光強度の関係

まず、パイプにアクリル窓を取り付け、パイプ内を空にした状態で測定を行った。この状態では空気の減衰長を測定していることになり、理想的には無限大の減衰長が得られる。

図 4.26 に、それぞれ 400 nm、460 nm、500 nm の光について、光路長と得られた光強度の関係を示す。結果から、光路長 0 cm の点のみが特異的に大きな光強度を示しており、それ以外の点は概ね誤差の範囲で一定であることが分かった。

光路長 0 cm での特異点は、空気 ($n = 1$) とアクリル ($n \simeq 1.5$) の間で反射が生じ、二次以上の反射光が積分球に入射していたと考えられる。

この結果から、空気中での減衰長は誤差の範囲で無限大に無矛盾であり、測定に原因不明の減衰等が生じていないことを確認した。光路長 0 cm での特異点については、実際に試料液体を入れればアクリルとの屈折率差が小さくなり、二次以上の反射光の影響は小さくなると考えられる。そのため、測定する試料に応じて、光路長 0 cm をフィッティングの範囲に含めない等の対応を取ることにした。

KamLAND 外部検出器用純水の測定

パイプに液体を入れた状態での測定の妥当性を確認するために、光透過率に優れることがある程度既知の液体として、KamLAND 外部検出器で使用している純水 (OD 水) を現地から輸送して測定を行った。

測定で得られた波長に対する OD 水の減衰長を図 4.27 に示す。付記した赤色の星印は、KamLAND 実験で用いられている Geant4 ベースのモンテカルロ・シミュレーションで仮定された OD 水の減衰長パラメータである。

まず、水の減衰長は近紫外領域では Rayleigh 散乱^{*5}によって、近赤外領域では水分子の吸

*5 光の波長 λ よりも十分小さい粒子による散乱で、散乱強度は λ^{-4} に比例する。

4.6. パイプとコーナーキューブを用いた液体の減衰長測定

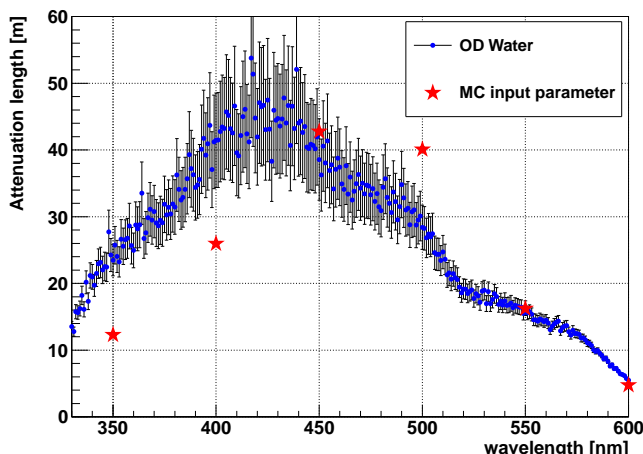


図 4.27 KamLAND 外部検出器用純水の減衰長

取^{*6}によって低下することが知られており、図 4.27 の波長依存性はその事実と定性的に一致する。

また、モンテカルロ・シミュレーションで仮定された減衰長パラメータとは、450 nm、550 nm、600 nm ではよく一致しているが、他の波長では 2 から 3 標準偏差程度の差が生じている。ただ、モンテカルロ・シミュレーションのパラメータは、実際の観測データと合うように調律された値であり、実測されていない液体シンチレータの吸収再発光パラメータ等と相互依存関係にあるため、厳密に正しい OD 水の減衰長を表しているとは限らない。

そのため、測定結果は妥当な OD 水の減衰長を表していると考えられ、この測定方法が O(10) m 程度の長い減衰長を測る能力を持つことを確認した。

その他の系統誤差

本測定に限らず、長距離測定での減衰長評価には系統誤差が付き纏う。

系統誤差の原因には、光学系のずれ、試料液体中に混入した粉塵、液投入の際に生じた気泡や対流、パイプ内に残存していた前回測定時の試料の汚染等が想定され、それらは基本的に減衰長を低下させる方向にはたらく。

本研究では、これらの影響を見積もるために、以上の本小節で述べてきた方法で評価を行った。また、パイプ内の汚れの残存による試料液体の汚染を防ぐため、測定の度にパイプ内表面を洗浄した。

これらの操作で系統誤差が排除されたことを確認するため、各試料について測定は複数回行い、結果が再現するか、また過去に同類の試料を測定した経験があった場合には過去の結果と無矛盾であるかを検証することとした。

^{*6} 別の測定では純水の吸収長は波長 550 nm で $14.3^{+0.7}_{-0.6}$ [m] と得られている [39]。本研究の結果 (図 4.27) では、波長 550 nm における減衰長は 16.3 ± 1.1 [m] であり、これにほぼ一致する。

4.6.3 JX 製 LAB の減衰長の測定

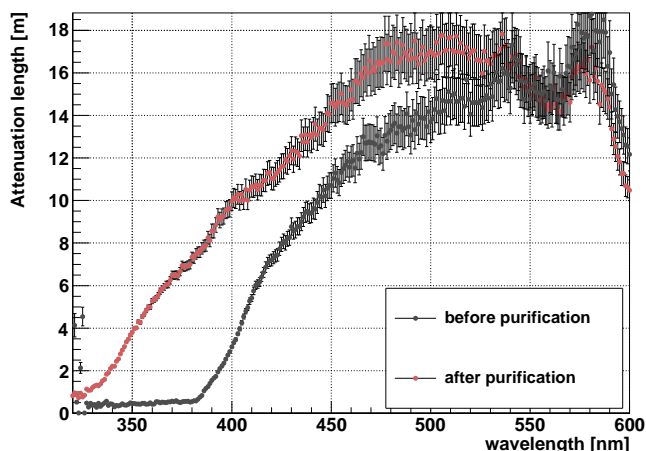
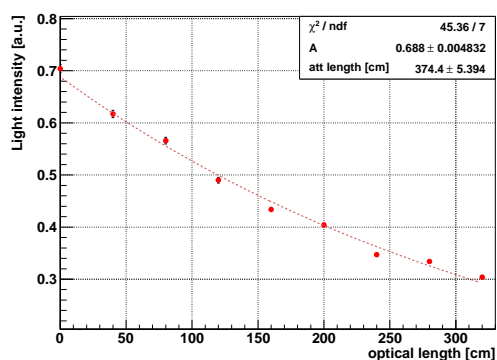


図 4.28 モレキュラーシープ純化前後の JX 製 LAB の減衰長

図 4.29 モレキュラーシープ純化後の JX 製 LAB 中の光路長と光強度 (350 nm)。赤色破線は関数 $I = A \exp(-x/L)$ でフィッティングした結果。

パイプとコーナーキューブを用いた測定方法によって、JX 製 LAB、および § 4.5.2 で述べたモレキュラーシープを合計 845 g/L 以上用いて静置純化した JX 製 LAB の減衰長を測定した。

測定結果の減衰長と波長の関係を図 4.28 に示す。また参考のため、純化後 LAB の光路長と光強度の関係を式 (4.10) でフィッティングした結果について、代表的に 350 nm の波長のものを図 4.29 に示す。

この結果から、吸着純化による不純物除去によって、主に短波長で減衰長が改善されたことが長距離測定で確かめられた。たとえば波長 400 nm における減衰長は、純化前の 3.12 ± 0.06 [m] から純化後は 10.0 ± 0.4 [m] に改善した。

しかし、他実験での報告 [27, 28] のような、長波長側で減衰長 20 m を超えるような非常に

優れた光透過率は再現されず、500 nm 付近を頂点に、長波長側で光透過率減少に転じる結果が得られた。

4.6.4 純化 JX 製 LAB と KL-LS の減衰長の比較

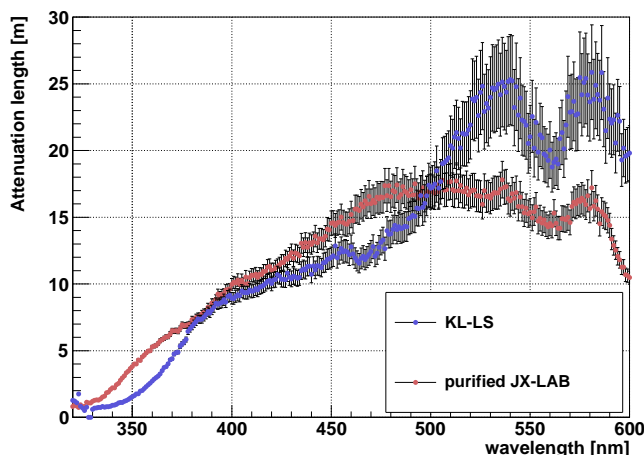


図 4.30 モレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB と KL-LS 溶媒の減衰長。発光溶質は含んでいない。

次に、この測定方法によって KL-LS 溶媒（発光溶質 PPO は含んでいない）の減衰長を測定した。測定結果の減衰長と波長の関係を図 4.30 に示す。§ 4.6.3 で測定したモレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB の減衰長も共に示してある。

測定の結果、波長 400 nm における減衰長は純化後 JX 製 LAB が 10.0 ± 0.4 [m] であるのに対し、KL-LS 溶媒は 8.9 ± 0.4 [m] であった。同様に、波長 380 nm では、純化後 JX 製 LAB が 7.3 ± 0.2 [m] であるのに対し、KL-LS が 6.8 ± 0.3 [m]、波長 550 nm では、純化後 JX 製 LAB が 15.4 ± 1.0 [m] であるのに対し、KL-LS が 21 ± 2 [m] であった。

この結果から、500 nm 以上では逆転するものの、500 nm 以下の波長域では純化後 JX 製 LAB の方が KL-LS よりも大きな減衰長を持つことが分かった。特に 380 nm 以下の紫外領域ではこの差が顕著である。これは図 4.22 の分光光度計による 9 cm 透過率の比較結果と矛盾ない。

また、過去の他の測定では、KL-LS の減衰長は波長 406 nm で 10.7 ± 1.4 [m] と測定されている [40]。図 4.30 の結果では 9.4 ± 0.5 [m] (406 nm) であり、この結果と一致する。

4.7 純化による集光量改善の見積もり

4.7.1 KamLAND 実験における集光量

液体シンチレータの光透過率が KamLAND 実験での集光量に及ぼす影響は、次のように見積もられる。

簡単のため、KamLAND 検出器中心での発光を考える。シンチレーション光は図 2.3 の PPO の発光スペクトルのような波長依存性を持ち、液体シンチレータ中を伝搬する。内部検出器内面の光電子増倍管に到達するまでの 6.5 m の光路長を伝搬する際には、液体シンチレータの光透過率に従い、光強度が $T_{6.5m}(\lambda) = \exp[-6.5/L(\lambda)]$ に減衰する。この過程を経て光電子増倍管に到達した光は、図 2.2 の光電子増倍管の量子効率に従って検出される。

このため、KamLAND 検出器中心での発光を仮定すると、KamLAND 検出器での集光量 Y は、PPO の発光スペクトル \mathcal{E}_{PPO} 、液体シンチレータの 6.5 m 透過率 $T_{6.5m}(\lambda) = \exp[-6.5/L(\lambda)]$ 、光電子増倍管の量子効率 Q_{PMT} を用いて、

$$\begin{aligned} Y(\lambda) &= \mathcal{E}_{\text{PPO}}(\lambda) \cdot T_{6.5m}(\lambda) \cdot Q_{\text{PMT}}(\lambda) \\ &= \mathcal{E}_{\text{PPO}}(\lambda) \cdot \exp\left(-\frac{6.5}{L(\lambda)}\right) \cdot Q_{\text{PMT}}(\lambda) \end{aligned} \quad (4.11)$$

で与えられる。

PPO の発光スペクトル \mathcal{E}_{PPO} の絶対値を用いなければ集光量 Y の絶対値は議論できないが、液体シンチレータの減衰長を様々に取ったときの式 (4.11) の左辺の比を取ることによって、液体シンチレータの種類による KamLAND 実験での集光量の変化を見積もり、評価できる。

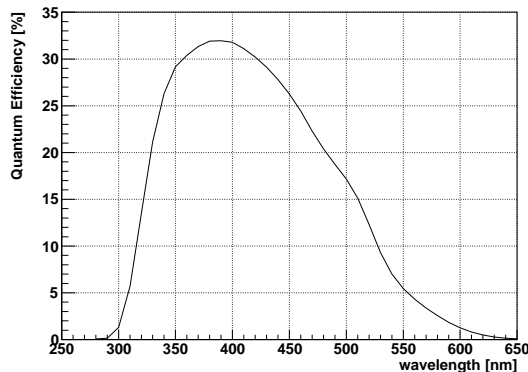


図 4.31 高量子効率 PMT (浜松ホトニクス製 R12860) の量子効率の波長依存性

KamLAND2-Zen 実験では内部検出器に改良型高量子効率の光電子増倍管 (浜松ホトニクス製 R12860) を用いる計画があるため、見積もりには図 4.31 の量子効率を用いた。

4.7.2 LAB-LS での集光量の見積もり

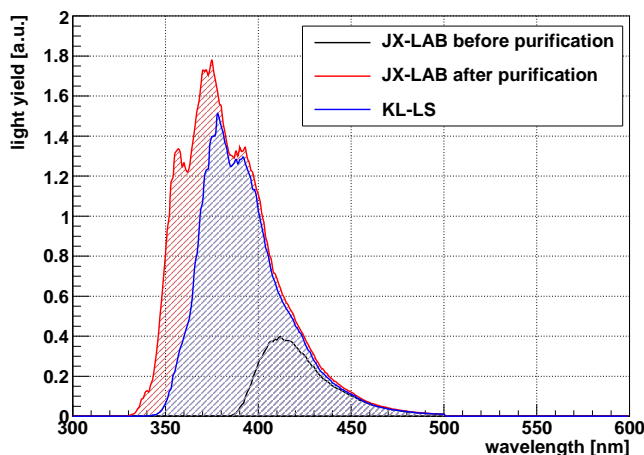


図 4.32 KamLAND 検出器で LAB-LS、KL-LS を用いた際の KamLAND 検出器での集光量と波長の関係。それぞれ黒色網掛けが未純化の JX 製 LAB、赤色網掛けがモレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB、青色網掛けが KL-LS 溶媒を溶媒として用いたときのもの。この図は各々の減衰長の違いのみによって比較したものであり、発光量変化は考慮していない。

§ 4.6.3 および § 4.6.4 で述べた、パイプとコーナキューブを用いた方法で測定されたモレキュラーシーブ純化前後の JX 製 LAB、および KL-LS 溶媒の減衰長 (図 4.30) を元に、式 (4.11) を用いて、各液体シンチレータ溶媒を使用した際の KamLAND 検出器における集光量を見積もった。

図 4.32 に、PPO の発光スペクトルを図 2.3 のもので共通とし、液体シンチレータ溶媒の光透過率を図 4.28 および図 4.30 のそれぞれのもので見積もった集光量の波長依存性を示す。

この結果から、未純化 JX 製 LAB では現行の KL-LS にも大きく劣っていた集光量が、モレキュラーシーブを用いた純化によって大きく改善したことが分かった。また、純化後 JX 製 LAB は KL-LS に比べ、光透過率が短波長領域で勝るため、特に 380 nm 以下の波長域で集光量に優れることが分かった。

液体シンチレータ溶媒	光透過率による改善	発光量による改善	相対集光量
KL-LS	1	1	1
JX 製 LAB (未純化)	0.237 ± 0.012	1.053 ± 0.013	0.250 ± 0.013
JX 製 LAB (MS 純化後)	1.38 ± 0.07	1.102 ± 0.013	1.52 ± 0.07

表 4.13 KamLAND 検出器で LAB-LS、KL-LS を用いた際の相対集光量

図 4.32 を波長で積分した量の比を取ることによって得られる光透過率による改善に加え、液体シンチレータ溶媒ごとの発光量の改善 (表 4.11) を考慮した、KamLAND 検出器における KL-LS と LAB-LS の相対集光量を表 4.13 に示す。

この結果から、モレキュラーシーブを用いた純化によって吸光の原因となる不純物を除去した JX-LAB を液体シンチレータ溶媒として採用した場合、集光量は、現行の KL-LS からの減衰長改善の効果だけを考慮しても 1.38 ± 0.07 倍、発光量増加を加味すれば 1.52 ± 0.07 倍に改善することが分かった。

4.8 吸光の原因となる有機不純物の推定

4.8.1 吸光原因物質の候補

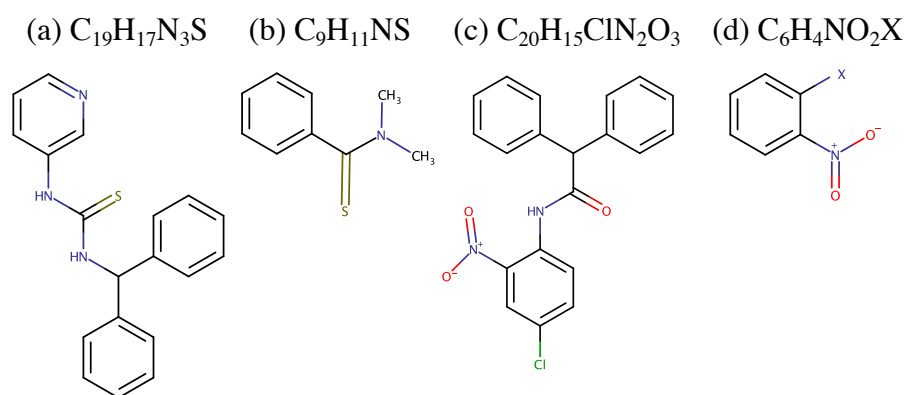


図 4.33 吸光の原因となる有機不純物候補の構造式

工業的に生産された LAB には製造上の有機不純物が含まれる。

大型液体シンチレータ検出器実験に LAB を用いる計画がある他実験の報告 [41] によると、吸光の原因となる原因物質の候補として図 4.33 に示した (a) および (b) のチオカルボニル化合物、(c) および (d) のニトロベンゼン誘導体が挙げられている。

この報告では、時間依存密度汎関数理論 (time dependent density functional theory; TD-DFT) の理論計算で得られる有機物の各種溶媒中における吸収波長と振動子強度 (oscillator strength) f 、測定で得られた吸収波長が示されている。それらの中で $f > 0.01$ のものを表 4.14 にまとめる。

振動子強度 f とは、分子の吸光の強さを表す無次元量である。励起電子を一次元振動子とする近似を採用すると、 f は、モル吸光係数 (molar extinction coefficient) ε [$\text{cm}^{-1} \cdot (\text{mol/L})^{-1}$] と吸収波長の波数 $\kappa = \lambda^{-1}$ [cm^{-1}] を用いて、

$$f \simeq (4.32 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{cm}^2/\text{L}]) \times \int \varepsilon(\kappa) d\kappa \quad (4.12)$$

分子式	理論吸収波長	振動子強度	実験吸収波長 (溶媒)
$C_{19}H_{17}N_3S$	358 nm	0.0185	–
$C_9H_{11}NS$	398 nm	0.0145	–
$C_{20}H_{15}ClN_2O_3$	412 nm	0.0867	–
$C_6H_4NO_2NH_2$	393 nm	0.126	395 nm (トルエン)
$C_6H_4NO_2NHCH_3$	410 nm	0.154	429 nm (エタノール)
$C_6H_4NO_2N(CH_3)_2$	439 nm	0.879	415 nm (エタノール)
$C_6H_4NO_2OH$	337 nm	0.0857	356 nm(トルエン) 347 nm(エタノール)
$C_6H_4NO_2OCH_3$	347 nm	0.0917	320 nm(トルエン) 323 nm(エタノール)

表 4.14 吸収の原因となる有機不純物の候補。[41] より一部を抜粋した。理論吸収波長は溶媒が LAB のときのものである。

で与えられる [41]。

また、モル吸光係数 ε はその定義から、モル濃度 c [mol/L] を用いて、減衰長 L 、および吸光係数 (absorption coefficient) α [cm^{-1}] と、

$$L = \frac{1}{\alpha} = \frac{\log_{10} e}{c\varepsilon} \simeq \frac{0.4343}{c\varepsilon} \text{ [cm]} \quad (4.13)$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon c}{\log_{10} e} \simeq \frac{\varepsilon c}{0.4343} \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (4.14)$$

の関係で結ばれる。

式 (4.12) および式 (4.14) から、振動子強度はモル濃度、吸光係数、波長 λ [cm] を用いて、

$$\begin{aligned} f &\simeq (4.32 \times 10^{-9} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^2/\text{L]}) \times \frac{0.4343}{c} \int \alpha(\kappa) d\kappa \\ &= (4.32 \times 10^{-9} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^2/\text{L]}) \times \frac{0.4343}{c} \int \frac{\alpha(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\approx (4.32 \times 10^{-9} \text{ [mol} \cdot \text{cm}^2/\text{L]}) \times \frac{0.4343}{c} \times \frac{\alpha_{\max}}{\lambda_{\max}^2} \Delta\lambda_{1/2} \quad (4.16)$$

と表される。ただし最後の等号では吸光係数の最大値および $\alpha(\lambda)/\lambda^2$ の半値幅を用いて三角近似した。

吸光の原因物質の量を ~ 1 ppm 程度、吸光波長を $\lambda \sim 400$ [nm] = 4×10^{-5} [cm]、吸光ピークの半値幅を $\Delta\lambda_{1/2} \sim 10$ [nm] = 10^{-6} [cm] 程度と仮定し、 $L \sim 10$ [cm] ($T_{9cm} \sim 40$ [%]) となる振動子強度を概算すると、式 (4.13) および式 (4.16) から、少なくとも $f \gtrsim 0.01$ 程度が必要である。

4.8.2 オルトニトロアニリン

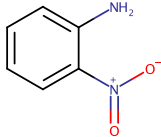
化学構造式	
分子式	$C_6H_4NO_2NH_2$
分子量	138.1 g/mol
常温形体	赤黄色結晶 (固体)
相転移温度 (常圧)	71 - 72 °C (融点)、284 °C (沸点)
溶解性	水にほとんど不溶、エタノールに可溶

表 4.15 オルトニトロアニリンの物性 [42]

KamLAND 実験における液体シンチレータの発光スペクトル、光電子増倍管の量子効率等を考えると、有効な波長領域は 400 nm 前後である。そのため、図 4.2 で示した JX 製 LAB に含まれる吸光不純物の中でも、388 nm 付近に吸収ピークを持つ物質が特に深刻な影響を与える。表 4.14 の候補から 388 nm に吸光を作るこの原因物質を推定し、分子式 $C_6H_4NO_2NH_2$ の**オルトニトロアニリン** (*ortho*-nitroaniline, 2-nitroaniline) に注目した。

表 4.15 にオルトニトロアニリンの主な物性を示す。オルトニトロアニリンに注目したのは次のような事実による。

1. JX 製 LAB の吸光波長が理論計算と概ね一致する

表 4.14 で示した理論計算結果によると、LAB 溶媒中でオルトニトロアニリンが持つ吸収波長は 393 nm であり、JX 製 LAB 中の吸光 388 nm に近い。

2. 親水性に乏しく、親油性に富む

水にほとんど不溶であり、エタノール等の有機物に可溶という物性は、純水を用いた液液抽出で除去できなかったという実験事実 (§ 4.4.2) に一致する。

3. 常温で固体である

常温で安定な固体であるという物性は、窒素置換で除去できない不揮発性の物質であるという実験事実 (§ 4.4.2) に一致する。

4. 比較的単純な分子構造を持つ

オルトニトロアニリンはベンゼン環にニトロ基、アミノ基が結合した芳香族化合物で

4.8. 吸光の原因となる有機不純物の推定

あり、同じくベンゼン環を基礎とした LAB の製造過程で生成されてもおかしくない。組成中の窒素原子 N も空気中から容易に混入しうる。

5. 沸点が LAB と近い

減圧下におけるオルトニトロアニリンの蒸気圧は 104.6 °C (0.1 kPa)、135.7 °C (0.7 kPa)、150.4 °C (1.3 kPa) であり [29]、LAB の沸点 ~ 140 °C (0.3 kPa) に近い。これは真空蒸留で完全に除去ができなかったという実験事実 (§ 4.4.3) に一致する。

6. 極性がある官能基を持つ

オルトニトロアニリンに結合したニトロ基 $-NO_2$ は窒素原子と酸素原子で電氣的に分極しており、極性を持つ。これは極性分子を選択的に吸着するモレキュラーシーブや活性アルミナによって除去されたという実験事実 (§ 4.5.2) に一致する。

7. 分子径が ~ 6.5 Å である

オルトニトロアニリンの分子径はおおよそ $6.5 \text{ \AA} = 0.65 \text{ nm}$ である。これは 1 nm 径の細孔を持つモレキュラーシーブ 13X によって最も効率的に除去されたという実験事実 (§ 4.5.2) に一致する。

以上の理由から、オルトニトロアニリンは JX 製 LAB で 388 nm 付近に吸光を生じさせる不純物の有力な候補である。

4.8.3 吸光原因物質の間接的検証と定量推定

JX 製 LAB が含む有機不純物を特定するためには、二次元ガスクロマトグラフィや質量分析計等の高分解能な分析装置を用いて直接的に検証することが最も手早い、実験装置や実験環境の都合上、本研究ではそれに至っていない。

本小節では、オルトニトロアニリン試薬を用い、吸光の原因となる不純物について行った、間接的な検証について述べる。実験に用いた試薬は、Sigma-Aldrich 社製オルトニトロアニリン試薬 (純度 $\geq 99.0 \%$) である。

まず、モレキュラーシーブを用いて吸光の原因となる不純物を除去した JX 製 LAB に、オルトニトロアニリン試薬を乳鉢で粉末状に砕いて濃度 ~ 1 mg/L 程度で溶解させ、9 cm 透過率を測定した。比較のため、未純化 JX 製 LAB の 9 cm 透過率を付記して、結果を図 4.34 に示す。

この結果から、LAB 中に溶解した試薬のオルトニトロアニリンの吸光の最大値を取る波長は、JX 製 LAB が元来含有している不純物による 388 nm 付近の吸光波長とほぼ一致した。

しかし、図 4.34 から分かるように、試薬のオルトニトロアニリンの吸光の方が幅広い吸光

4.8. 吸光の原因となる有機不純物の推定

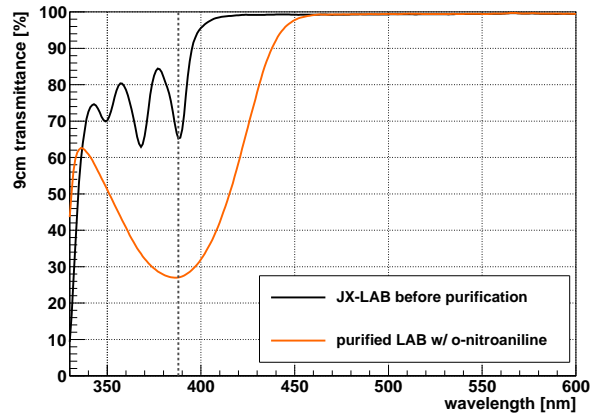


図 4.34 オルトニトロアニリン 1 mg/L 溶解純化後 LAB の 9 cm 透過率。黒色実線は未純化 JX 製 LAB の 9 cm 透過率。灰色破線は 388 nm の波長を示したものの。

スペクトルを示した。この原因には、オルトニトロアニリン濃度の違い、試薬に含まれる 1% 以下の不純物の影響、JX 製 LAB の製造時に含有する不純物と後から固体として溶解させた不純物で吸光の機構が異なる等の仮説が考えられるが、判然としていない。

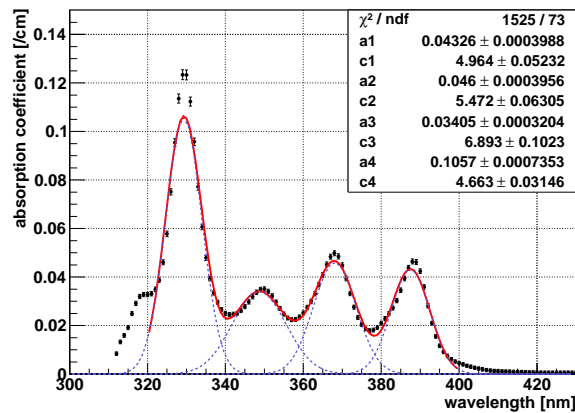


図 4.35 JX 製 LAB に含まれる不純物による吸光の吸光係数。黒色プロットが測定点、赤色実線がフィッティング結果、青色破線がフィッティング関数の各 Gauss 関数成分。

吸光波長の一致から、JX 製 LAB 中で 388 nm 付近に吸光を作る不純物がオルトニトロアニリンであると仮定して、この不純物量を次のように見積もった。

吸光係数 α は、その定義から、分光光度計で測定された 9 cm 透過率 $T_{9\text{cm}}$ と、

$$\alpha = -\frac{\ln T_{9\text{cm}}}{9} [\text{cm}^{-1}] \quad (4.17)$$

の関係で結ばれる。

モレキュラーシーブを用いた純化によって JX 製 LAB の吸光の原因となる不純物はほぼ完全に除去されたことから、未純化 LAB の 9 cm 透過率とモレキュラーシーブ純化 LAB の 9

cm 透過率を元に、JX 製 LAB 自身の吸収の影響を差し引き、不純物が作っていた吸光の吸光係数 $\alpha(\lambda)$ を見積もった。得られた吸光係数を図 4.35 に示す。

図 4.35 から、JX 製 LAB で不純物が作っていた吸光は 4 つあったことが分かった。これを 4 成分の Gauss 関数の和でフィッティングし、388 nm に吸光を作る不純物の吸光係数を波長 λ [nm] の関数として求めたところ、

$$\alpha(\lambda) = 0.043(3) \times \exp \left[-\frac{(\lambda - 387.(5))^2}{(2 \times 4.9(6))^2} \right] \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (4.18)$$

と得られた。

この不純物がオルトニトロアニリンであるとして、オルトニトロアニリンの振動子強度 $f = 0.126$ 、分子量 $M = 138.1$ [g/mol] を仮定し、式 (4.18) の吸光係数を用いると、式 (4.15) から、JX 製 LAB に始めから含まれるオルトニトロアニリン不純物の濃度は、 $c = 7.0 \times 10^{-2}$ [mg/L] = 6.1×10^{-2} [ppm] と見積もられる。

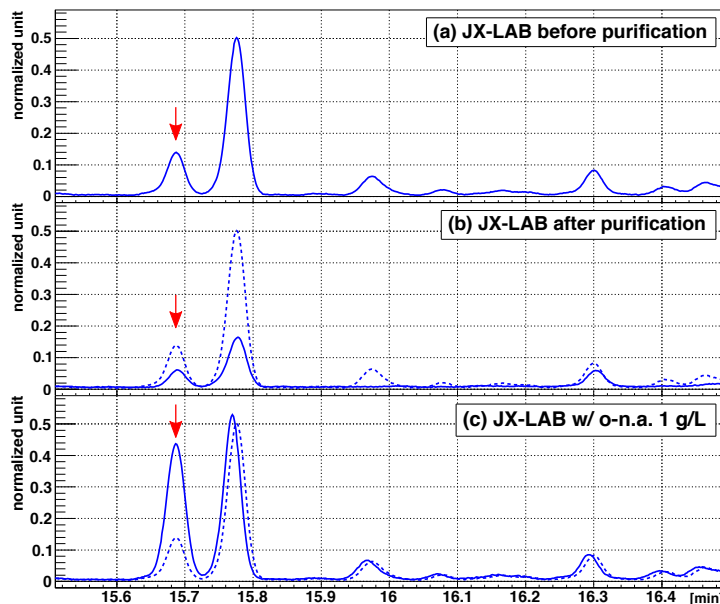


図 4.36 JX 製 LAB のガスクロマトグラム。ピーク高は全面積で規格化した。上から順に、(a) 未純化、(b) モレキュラーシーブ純化後、(c) 未純化のものにオルトニトロアニリン試薬を 1 g/L 溶解させたもの。(b) と (c) の破線は、比較のため (a) の未純化を示したものである。赤色矢印で示したピークにオルトニトロアニリンの成分が含まれると考えられる。

次に、オルトニトロアニリンの成分をガスクロマトグラフィを用いて測定し、分析した。得られたクロマトグラムを図 4.36 に示す。測定したのは、(a) 未純化の JX 製 LAB、(b) モレキュラーシーブで純化した JX 製 LAB、(c) 未純化の JX 製 LAB にオルトニトロアニリン試薬を 1.03(0) g/L 溶解させたものである。

(a) と (c) のクロマトグラムから、全ピークの中で赤色矢印で示したピークが最も増加して

おり、これがオルトニトロアニリンの成分を含む信号であると考えられる。一方、(b)を見ると、赤色矢印のピークを含む複数のピークが減少、または消滅している。これは JX 製 LAB に微量含まれていた主成分の異性体や不純物がモレキュラーシーブによる吸着で除去されたものと考えられる。

ガスクロマトグラフィの測定結果から、JX 製 LAB に含まれるオルトニトロアニリン不純物量を次のように見積もった。

赤色矢印で示したピークを Gauss 関数でフィッティングし、その面積を求めたところ、(a)、(b)、(c) の赤色矢印のピーク面積をそれぞれ $S_{(a)}$ 、 $S_{(b)}$ 、 $S_{(c)}$ とすると、

$$\begin{cases} S_{(a)} = 0.8578 \pm 0.0002 \\ S_{(b)} = 0.3710 \pm 0.0003 \\ S_{(c)} = 2.7389 \pm 0.0006 \end{cases} \quad (4.19)$$

と得られた (単位は全て共通の任意単位)。

モレキュラーシーブ純化によって減少した赤色矢印のピークが全てオルトニトロアニリンであったと仮定し、(b) 減少したピーク的面積と (c) で増加したピーク的面積の比が、モレキュラーシーブで除去されたオルトニトロアニリン不純物と (c) で溶解させたオルトニトロアニリン試薬濃度の比に等しいと考えると、

$$\frac{S_{(a)} - S_{(b)}}{S_{(c)} - S_{(a)}} = \frac{c \text{ [g/L]}}{1.03(0) \text{ [g/L]}} \quad (4.20)$$

より、JX 製 LAB に始めから含まれるオルトニトロアニリン不純物の濃度 c は、 $c = 0.26(7) \text{ [g/L]} = 310 \text{ [ppm]}$ と見積もられるが、これは上述した吸光係数から求めた濃度 $c = 6.1 \times 10^{-2} \text{ [ppm]}$ と比べて多すぎる。

このガスクロマトグラフィ測定結果から見積もった JX 製 LAB が含有するオルトニトロアニリン不純物量の矛盾から、ガスクロマトグラフィ測定に関して次のような仮説が立てられる。すなわち、用いたガスクロマトグラフィの分解能により、赤色矢印のピークは、オルトニトロアニリンを含む複数の物質を成分として現れているとする仮説である。

赤色矢印のピークを作っている成分には、オルトニトロアニリンの他に、LAB の異性体や、吸光に関わらない他の不純物が存在すると考える。モレキュラーシーブによってピークが減少したのは、オルトニトロアニリンが減少したのに加えて、他の成分も同時に減少していた、と考えれば、オルトニトロアニリン不純物濃度の矛盾は解決される。

吸光係数から求めた濃度 $c = 6.1 \times 10^{-2} \text{ [ppm]}$ が真実であると仮定し、(a) と (c) のクロマトグラムにおける赤色矢印のピークの増加分を元に、(a) 中のオルトニトロアニリンが全て除去されたときに (a) の赤色矢印のピークがどの程度減少するかを概算すると、15 % 程度の減少となる。

つまり、この仮説が正しいとすれば、赤色矢印のピークは 15 % がオルトニトロアニリン成分であり、残りの 85 % が他の成分から成っていると考えられる。

第 5 章

結論と展望

本研究によって、KamLAND2-Zen 実験に向けた新しい液体シンチレータ溶媒候補の LAB から吸光の原因となる有機不純物の除去が可能になった。その結果、純化 LAB を用いた LAB-LS は、現行の KL-LS を上回る能力を持つことが明らかになった。第 5 章では本研究の成果と今後の展望をまとめる。§ 5.1 では本研究で得られた結果をまとめ、結論付ける。§ 5.2 では本研究の成果を元に、今後実際に大型検出器向けの純化を行うにあたって取り組むべき課題と展望を述べる。

5.1 有機不純物除去のまとめ

純化方法	効果	収率	除去率 (388 nm)
濾過	×	–	–
窒素置換	×	–	–
液液抽出	×	–	–
蒸留 (低沸点)	○	×	0.0163 ± 0.0015
蒸留 (高沸点)	○	×	0.0265 ± 0.0015
吸着 (活性アルミナ)	△	○	0.172 ± 0.002
吸着 (モレキュラーシーブ 13X 1/16)	△	○	0.0887 ± 0.0015
吸着 (モレキュラーシーブ 13X 1/8)	◎	○	0.0143 ± 0.0015

表 5.1 吸光の原因となる不純物除去のための純化方法のまとめ。ただし MS 13X 1/16 は活性化を施したものの、MS 13X 1/8 は純化を 2 度繰り返したものである。

前章で述べたように、JX 製 LAB に含まれる吸光の原因となる不純物の除去には、モレキュラーシーブ 13X 1/8 を用いた吸着純化法が最も効果的であり、不純物量を 1/100 程度まで除

去できた。表 5.1 に、本章で述べた吸光の原因となる不純物除去のための純化方法、およびその除去率をまとめる。

モレキュラーシーブを用いた吸着純化によって、近紫外を含む短波長領域における JX 製 LAB の光透過率が増加した。その結果、波長 400 nm における JX 製 LAB の減衰長は、純化前の 3.12 ± 0.06 [m] から 10.0 ± 0.4 [m] に改善した。これは、現行の液体シンチレータである KL-LS 溶媒の 8.9 ± 0.4 [m] よりも優れた値である。

液体シンチレータ	発光量 (相対値)
KL-LS	1
LAB-LS (窒素置換無し)	0.840 ± 0.017
LAB-LS (純化前)	1.053 ± 0.013
LAB-LS (蒸留後)	1.114 ± 0.013
LAB-LS (モレキュラーシーブ純化後)	1.102 ± 0.013

表 5.2 純化前後の LAB-LS の発光量のまとめ。実験室で作成した KL-LS との相対値。LAB-LS の溶媒は全て JX 製 LAB (ロット番号 PC5G7) である。「LAB-LS (窒素置換無し)」以外は全て窒素置換を施してある。

また、この純化によって、LAB-LS の発光量にも改善が見られた。これは LAB 溶媒中の有機不純物が除去されたことにより、化学クエンチングが低減されたためであると考えられる。KL-LS の発光量を 1 とした純化前後の LAB-LS の相対発光量を表 5.2 にまとめる。

モレキュラーシーブを用いた吸着純化によって、吸光の原因となる不純物が除去され、溶媒の近紫外領域での光透過率が改善した。溶媒の光透過率と発光量の違いに基づき、液体シンチレータ溶媒ごとに KamLAND 検出器における集光量を見積もった。その結果、JX 製 LAB を溶媒とした LAB-LS を KamLAND 検出器で用いれば、集光量は現在の 1.52 ± 0.07 倍に改善すると見積もられた。この見積もりから、KamLAND2-Zen 実験で用いる新しい液体シンチレータの集光量を現行の液体シンチレータの ~ 1.4 倍にするという目標が達成され、KamLAND2-Zen 実験に向けた LAB 溶媒液体シンチレータがより現実的なものになったと結論付けられる。

本研究における液体シンチレータの集光量改善 (集光量 1.5 倍) に加え、光電子増倍管の集光ミラー (集光量 1.8 倍) や改良型高量子効率の光電子増倍管 (集光量 2.1 倍) を使用することにより、KamLAND2-Zen 実験では ^{136}Xe の二重ベータ崩壊 Q 値 2.46 MeV におけるエネルギー分解能は約 0.42 倍に改善し、現在の 4.0 % から 1.7 % 程度になると期待される。

これにより、ニュートリノレス二重ベータ崩壊観測の不可避なバックグラウンドである $2\nu 2\beta$ 信号の関心領域への染み出し事象は、式 (3.2) を用いれば、約 1/150 に低減される。

このエネルギー分解能の下で～1トンのキセノンを用い、5年間観測することで、検出感度はニュートリノ Majorana 質量にして $\langle m_{\beta\beta} \rangle = 20$ meV に達し、質量階層構造の逆階層領域を網羅することを目指す。

5.2 今後の課題

現在、KamLAND2-Zen 実験に向けた JX 製 LAB の光学的な純化とそれを用いた新しい液体シンチレータの評価には、以下のような課題が残る。

LAB の減衰長

§ 4.6.3 の測定結果から、純化前後共に JX 製 LAB の減衰長は最大で 18 m 程度であり、他実験が報告している 20 m という減衰長は再現されなかった。また、純化前後共に長波長側で減衰長が低下し始める傾向が見られた。

この原因が、モレキュラーシーブで除去できない不純物によるものなのか、JX 製 LAB そのものが持つ光学特性なのかは分かっていない。

これを検証するためには、他社製 LAB を純化し、減衰長を測定する必要がある。その上で、長波長側が改善した場合は、PPO の発光波長付近である 400 nm 前後の波長域にもそれが影響するかを評価しなければならず、今後の課題である。

より厳密な集光量の見積もり

本研究では § 4.7 で、KamLAND 検出器中心での PPO 発光を仮定し、液体シンチレータ溶媒の光透過率によって集光量がどれだけ変化するかを見積もった。

より現実に近い集光量を見積もるには、KamLAND 検出器全体で発光事象を発生させるシミュレーションを行う必要がある。そのためには、LAB-LS や KL-LS が、一度放出したシンチレーション光を再び吸収して発光することで実効的な減衰長や発光量が増加する、吸収・再発光現象のパラメータを実験的に測定しなければならない。

吸着剤の選定

本研究により、吸着剤モレキュラーシーブ 13X 1/8 による吸着法が JX 製 LAB の純化に効果的であることが分かった。

この規格のモレキュラーシーブを製造しているメーカーは多数存在し、製造元によって吸着能力に差がないか確認する必要がある。また、吸着剤自身が放射性不純物を多分に含んでいた場合、実際の KamLAND2-Zen 実験で使用するには支障がある可能性があり、吸着剤自身の含有放射性元素量を ICP-MS 等によって分析し、製造元ごとに比較して検証する必要がある。

吸着剤量の最適化・吸着剤の再生

本研究から、モレキュラーシーブが JX 製 LAB の吸光の原因となる不純物除去により効果を示すことが分かった。しかし、不純物を 1/100 程度に除去するのに必要な $\sim 1 \text{ kg/L}$ という吸着剤量は実際の KamLAND 検出器で用いる 1,000 トンの LAB を純化するためには多すぎる。

本研究では静置法による吸着純化で吸着剤の能力を評価した。物理吸着では、静置法よりも吸着剤を充填したカラムに流量を調節した液体を流すカラム法の方が効率的に吸着が行われる場合がある。カラム法による吸着純化の場合、吸着剤量に加え、カラムの長さ、液の流量の最適化が必要である。その下で目標の水準に達するのに必要な吸着剤量が静置法に比べて少なくて済むかどうか検討しなければならない。

また、本研究によって吸光の原因となる不純物除去にある程度の限られた効果が得られることが分かった蒸留法の収率を改善することができれば、蒸留純化と吸着純化を組み合わせることで、必要な吸着剤量を削減できる可能性がある。

これとは別に、吸着剤を使い捨てにせず、再生して吸着能力を回復させて再利用することで、要する吸着剤量を削減するという方法もある。一般にモレキュラーシーブは、 $200 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度に加熱乾燥することで、その吸着能力がほぼ完全に回復し、再生可能であることが知られている。可燃性の LAB の純化に使用したモレキュラーシーブも同様の方法で再生できるかは未知であり、検証が必要である。

付録 A

放射性核種崩壊系列図

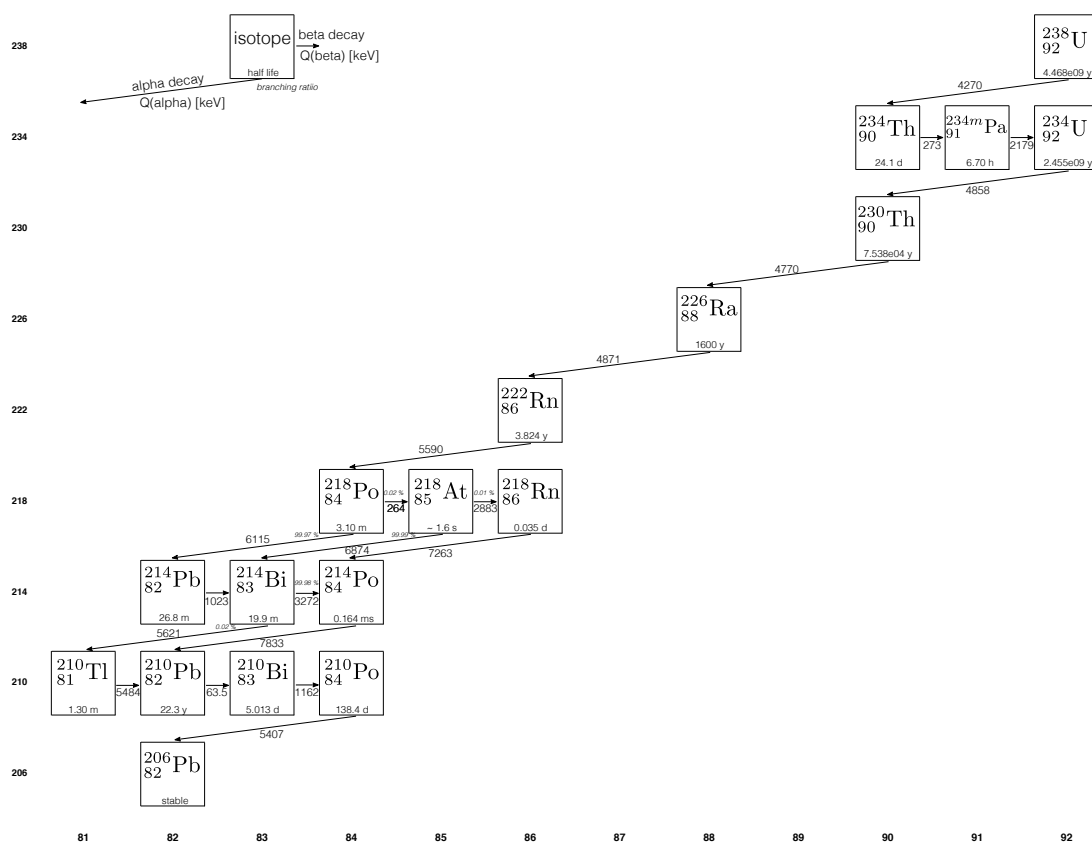


図 A.1 ^{238}U 崩壊系列

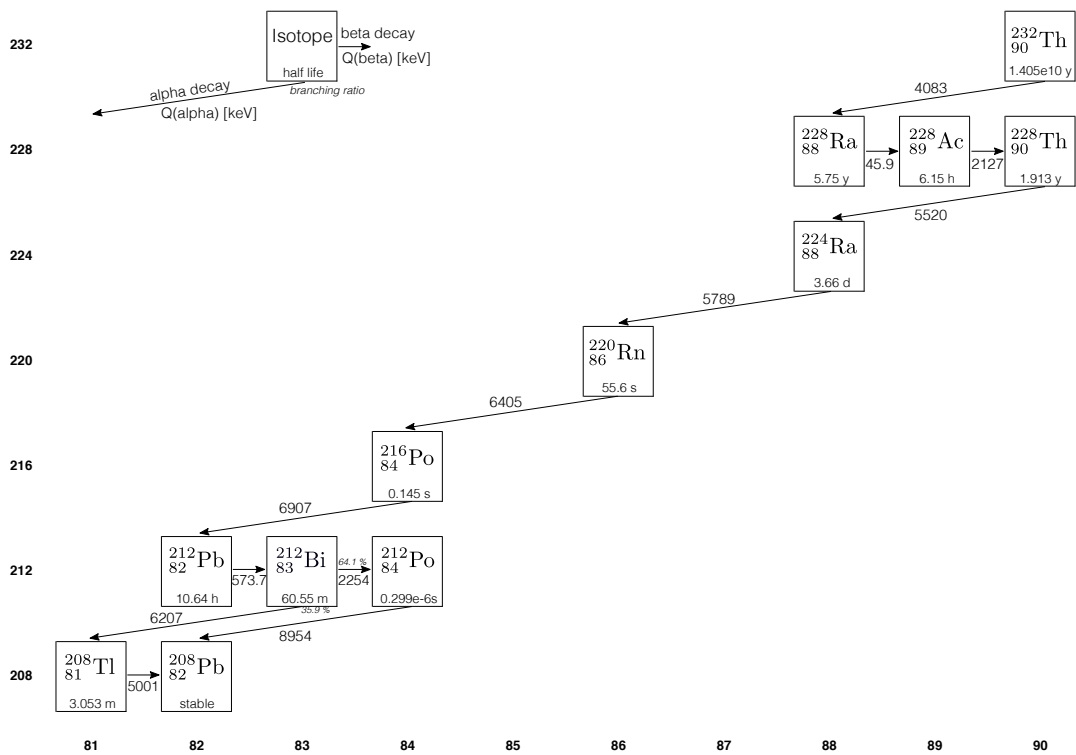


图 A.2 ^{232}Th 崩壞系列

謝辞

本論文を執筆するにあたり、東北大学ニュートリノ科学研究センターの先生方、およびスタッフの皆様にご指導やご助言を頂きました。

井上 邦雄先生には、定例のミーティングをはじめ、研究の進捗報告のたびに的確なご指摘を頂きました。豊富な知識とあらゆる分野に精通する慧眼、そして何よりいつも温和な人柄によって KamLAND 実験という大きなプロジェクトを引導する先生の姿から、リーダーたるもの斯くあるべしということを教えられたように思います。

白井 淳平先生は、お仕事でお忙しい中、研究発表の準備の際にいつもコメントをくださいました。先生からのご指摘はいつも頷かされるものばかりでした。また、様々な実験や分野に大きな熱意と尽きない興味をお持ちの先生の姿を拝見していると、溢れ出る好奇心・探究心こそ研究者として不可欠な素質なのだと改めて感じさせられました。

清水 格先生は、研究を直接指導して頂き、また日本語/英語での発表練習や論文の添削等、全く未熟な学生だった私を一から丁寧に鍛えてくださいました。先生の研究に対する真摯な姿勢を前にすると、いつも襟を正さずにはいられませんでした。実験結果を持って先生の居室を訪ね、議論した時間は、私の学生生活の中でも指折りの有意義なものであったと思います。

実験に際しては、技術職員の高山 知明様、中嶋 隆様、根本 憲一様、鈴木 貴士様に大変お世話になりました。実験装置の設計や器具の手配の際、皆様の豊富な経験に基づくアイデアがなければ、本研究は成功に至らなかったかもしれません。

紙面の都合上、割愛せざるを得ませんでした。他にも全ての先生方、スタッフの皆様からのご支援があり、本論文を完成させることができました。本当にありがとうございました。

また、同センターに所属した学生の皆さんも、研究に取り組む上でなくてはならない存在でした。先輩方から後輩達まで皆優秀な学生ばかりで、いつもよい刺激を受けていました。

特に配属同期の白旗 豊君、蜂谷 尊彦君とは学部 4 年生の頃から 3 年間ともに勉強しました。私はアカデミックの道を離れますが、博士後期課程に進学する 2 人が今後の素粒子物理学を牽引する研究者になることを、草葉の陰から（ではないけれども）楽しみにしていようと思います。

そして最後に、大学生生活 6 年間で支えてくれた全ての友人と家族に感謝します。

目次

1.1	$2\nu 2\beta$ の Feynman 図	10
1.2	$0\nu 2\beta$ の Feynman 図	10
1.3	二重ベータ崩壊で期待されるエネルギースペクトルのイメージ	11
1.4	ニュートリノ Majorana 有効質量と他実験で得られるニュートリノ質量	13
2.1	KamLAND 検出器	16
2.2	17 inch PMT の量子効率	16
2.3	PPO の発光スペクトル	19
2.4	$e^- - \nu$ 弾性散乱 (CC 反応)	20
2.5	$e^- - \nu$ 弾性散乱 (NC 反応)	20
2.6	逆ベータ崩壊反応の遅延同時計測	21
2.7	KamLAND 実験で得られた原子炉 $\bar{\nu}_e$ の生存確率	24
3.1	KamLAND-Zen 実験時の KamLAND 検出器	28
3.2	^{214}Bi の親核と娘核	29
3.3	$^{212}\text{Bi} - ^{212}\text{Po}$ の連続崩壊	31
3.4	^{10}C 崩壊事象	32
3.5	KamLAND2-Zen 実験のイメージ	34
3.6	KamLAND-Zen 実験の時系列	35
4.1	LAB の製造メーカー別光透過率の波長依存性	38
4.2	JX 製 LAB のロット別光透過率の波長依存性	40
4.3	JX 製 LAB のロット別ガスクロマトグラフィの測定結果	41
4.4	分光光度計による 9 cm 透過率測定の概略	42
4.5	9 cm 透過率測定の誤差の見積もり	43
4.6	LAB の誤差付き 9 cm 透過率	44
4.7	9 cm 透過率から換算した LAB の減衰長	44
4.8	9 cm 透過率測定におけるオフセット補正の例	45

4.9	放射線源による発光量測定の概略	46
4.10	LAB-LS の発光電荷分布	47
4.11	フィルター濾過前後の JX 製 LAB の 9 cm 透過率	49
4.12	フィルター濾過前後の SASOL 製 LAB の 9 cm 透過率	49
4.13	液液抽出と窒素置換を行う前後の LAB の 9 cm 透過率	50
4.14	実験室における蒸留純化の概略	51
4.15	蒸留温度の時間変化	52
4.16	蒸留された JX 製 LAB の 9 cm 透過率	53
4.17	実験で用いた吸着剤の外観	56
4.18	LAB を液と同体積の吸着剤を用いて静置純化した前後の 9 cm 透過率	57
4.19	活性化した吸着剤で純化した JX 製 LAB の 9 cm 透過率	59
4.20	388 nm の吸光原因物質の除去率と吸着剤量の関係	60
4.21	388 nm の吸光原因物質の除去率と吸着時間の関係	61
4.22	モレキュラーシーブで純化した JX 製 LAB と KL-LS 溶媒の 9 cm 透過率	62
4.23	キセノンランプとパイプ、コーナーキューブを用いた減衰長測定 of 概略	63
4.24	コーナーキューブの再帰反射の原理	63
4.25	キセノンランプの時間安定性	65
4.26	空気中での光路長と光強度の関係	66
4.27	KamLAND 外部検出器用純水の減衰長	67
4.28	モレキュラーシーブ純化前後の JX 製 LAB の減衰長	68
4.29	モレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB 中の光路長と光強度 (350 nm)	68
4.30	モレキュラーシーブ純化後の JX 製 LAB と KL-LS 溶媒の減衰長	69
4.31	高量子効率 PMT (浜松ホトニクス製 R12860) の量子効率の波長依存性	70
4.32	KamLAND 検出器で LAB-LS、KL-LS を用いた際の集光量と波長の関係	71
4.33	吸光の原因となる有機不純物候補の構造式	72
4.34	オルトニトロアニリン 1 mg/L 溶解純化後 LAB の 9 cm 透過率	76
4.35	JX 製 LAB に含まれる不純物による吸光の吸光係数	76
4.36	JX 製 LAB のガスクロマトグラム	77
A.1	^{238}U 崩壊系列	83
A.2	^{232}Th 崩壊系列	84

表目次

1.1	標準模型のフェルミオン	1
1.2	レプトンの量子数	2
1.3	ニュートリノ振動パラメータの測定値	7
1.4	二重ベータ崩壊核種	10
2.1	現在の KamLAND の液体シンチレータ (KL-LS) の組成	18
3.1	現在のキセノン含有液体シンチレータ (Xe-LS) の組成	27
4.1	液体シンチレータ溶媒の物性比較	37
4.2	製造メーカー別 LAB 製品	38
4.3	LAB-LS の溶媒製造メーカー別発光量	39
4.4	LAB-LS の溶媒ロット別発光量	40
4.5	減圧下における液体シンチレータ溶媒の沸点	52
4.6	蒸留条件	52
4.7	蒸留後 LAB-LS の発光量	54
4.8	各種モレキュラーシーブの特徴	56
4.9	実験で用いた吸着剤	56
4.10	吸着剤ごとの 388 nm の吸光原因物質の除去率	58
4.11	モレキュラーシーブで純化した JX 製 LAB-LS の発光量	61
4.12	クエンチャとなる化合物の全クエンチング強度 (相対値) とそれに占める化学クエンチング、色クエンチングの割合	62
4.13	KamLAND 検出器で LAB-LS、KL-LS を用いた際の相対集光量	71
4.14	吸光の原因となる有機不純物の候補	73
4.15	オルトニトロアニリンの物性	74
5.1	吸光の原因となる不純物除去のための純化方法のまとめ	79
5.2	純化前後の LAB-LS の発光量のまとめ	80

参考文献

- [1] C. S. Wu *et al.*, “Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay”, *Phys. Rev.*, Vol. 105, pp. 1413–1415 (1957).
- [2] K. A. Olive *et al.*, Particle Data Group, “Review of Particle Physics”, *Chin. Phys. C*, Vol. C38, p. 090001 (2014).
- [3] A. Gurtu *et al.*, “Precision electroweak measurements on the Z resonance”, *Physics Reports*, Vol. 427, No. 5-6, pp. 257–454 (2006).
- [4] K. Zuber, *Neutrino Physics, Second Edition*, Series in High Energy Physics, Cosmology and Gravitation, CRC Press, 2 edition (2011).
- [5] J. Gomez-Cadenas *et al.*, “The search for neutrinoless double beta decay”, *arXiv:1109.5515* (2011).
- [6] W. Haxton and G. Stephenson, “Double beta decay”, *Prog. Part. Nucl. Phys.*, Vol. 12, pp. 409 – 479 (1984).
- [7] J. Schechter and J. W. F. Valle, “Neutrinoless double- β decay in $SU(2)\times U(1)$ theories”, *Phys. Rev. D*, Vol. 25, pp. 2951–2954 (1982).
- [8] P. Ade *et al.*, “Planck 2013 results. XVI. Cosmological parameters”, *Astronomy and Astrophysics*, Vol. 571, p. A16 (2014).
- [9] V. N. Aseev *et al.*, “Upper limit on the electron antineutrino mass from the Troitsk experiment”, *Phys. Rev. D*, Vol. 84, p. 112003 (2011).
- [10] Klapdor-Kleingrothaus *et al.*, “The evidence for the observation of $0\nu\beta\beta$ decay: The identification of $0\nu\beta\beta$ events from the full spectra”, *Mod. Phys. Lett. A*, Vol. 21, No. 20, pp. 1547–1566 (2006).
- [11] A. Gando *et al.* (The KamLAND-Zen Collaboration), “Limit on Neutrinoless $\beta\beta$ Decay of ^{136}Xe from the First Phase of KamLAND-Zen and Comparison with the Positive Claim in ^{76}Ge ”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, p. 062502 (2013).
- [12] S. Prahl, “Biomedical Optics in Portland”, Oregon Medical Laser Center, <http://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/020.html>, accessed in Nov 2015.
- [13] O. Tajima, “Measurement of Electron Anti-Neutrino Oscillation Parameters with a

- Large Volume Liquid Scintillator Detector, KamLAND”, Ph.D. thesis, Tohoku univ. (2003).
- [14] A. Gando *et al.* (The KamLAND Collaboration), “Reactor on-off antineutrino measurement with KamLAND”, *Phys. Rev. D*, Vol. 88, No. 3, p. 033001 (2013).
- [15] 竹内 慎, “ ^7Be 太陽ニュートリノ検出のための KamLAND 液体シンチレータの蒸留精製法の開発研究”, 修士論文, 東北大学 (2005).
- [16] S. Abe *et al.* (The KamLAND Collaboration), “Precision measurement of neutrino oscillation parameters with KamLAND”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, No. 22, p. 221803 (2008).
- [17] H. Yoshida, “Limit on Majorana Neutrino Mass with Neutrinoless Double Beta Decay from KamLAND-Zen”, Ph.D. thesis, Tohoku univ. (2014).
- [18] 小原 脩平, “KamLAND-Zen 実験における ^{214}Bi バックグラウンド除去のための発光性バルーンフィルムの開発研究”, 修士論文, 東北大学 (2015).
- [19] K. Asakura *et al.* (The KamLAND-Zen Collaboration), “Results from KamLAND-Zen”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1666, p. 170003 (2015).
- [20] S. Abe *et al.* (The KamLAND Collaboration), “Production of radioactive isotopes through cosmic muon spallation in KamLAND”, *Phys. Rev. C*, Vol. 81, p. 025807 (2010).
- [21] K. Harigaya, M. Ibe, and T. T. Yanagida, “Seesaw mechanism with Occam’s razor”, *Phys. Rev. D*, Vol. 86, No. 1, p. 013002 (2012).
- [22] 立花 創, “KamLAND2-Zen 実験のための集光ミラーの研究開発”, 修士論文, 東北大学 (2015).
- [23] 朝倉 康太, “KamLAND-Zen 次期計画へ向けた新型 PMT の性能研究”, 修士論文, 東北大学 (2015).
- [24] 石尾 昌平, “KamLAND-Zen 高感度化のための粒子識別用イメージ検出装置の開発”, 修士論文, 東北大学 (2015).
- [25] 小畑 旭, “Xe を用いた二重ベータ崩壊実験のための集光ミラーと大光量液体シンチレータの開発”, 修士論文, 東北大学 (2012).
- [26] M. C. Chen, “Geo-neutrinos in SNO+”, *Earth, Moon, and Planets*, Vol. 99, No. 1-4, pp. 221–228 (2006).
- [27] G. Long *et al.*, “Attenuation length measurements of a liquid scintillator with LabVIEW and reliability evaluation of the device”, *Chin. Phys. C*, Vol. 37, No. 7, p. 076001 (2013).
- [28] M. Wurm *et al.*, “The next-generation liquid-scintillator neutrino observatory LENA”, *Astroparticle Physics*, Vol. 35, No. 11, pp. 685–732 (2012).
- [29] 日本化学会 (編), 化学便覧 基礎編, 丸善, 改訂 4 版 (1993).

- [30] 浅原 照三 他 (編), 溶剤ハンドブック, 講談社 (1976).
- [31] M. Wurm, “Cosmic background discrimination for the rare neutrino event search in Borexino and LENA”, Ph.D. thesis, Technische Universität München (2009).
- [32] 石河 寛昭, 最新液体シンチレーション測定法, 南山堂 (1992).
- [33] JX 日鉱日石エネルギー, “ENEOS Products Guide / Alkyl Benzene(LAB)”, web catalog, http://www.noe.jx-group.co.jp/english/products/petrochemicals/pdf/prd_gud_alkyl_benzene.pdf, accessed in Nov 2015.
- [34] PETRESA CANADA, “Linear Alkylbenzene Material Safety Data Sheet”, web catalog, http://cepsa.ca/client/documents/petrelab_550q-en.pdf, accessed in Nov 2015.
- [35] Sasol Olefins & Surfactants, “SASOLAB C11 H Sales specification”, web catalog, <http://www.sasoltechdata.com/tds/SasoLAB.C11H.pdf>, accessed in Nov 2015.
- [36] J. L. Berna *et al.* “Growth and Developments in Linear Alkylbenzene Technologies: Thirty Years of Innovation and More to Come”, *Proceedings of the Third World Conference on Detergents: Global Perspectives* (1994).
- [37] 近藤 精一 他, 吸着の科学, 丸善, 第 2 版 (2001).
- [38] 藪本 洋, “ニュートリノレス二重 β 崩壊探索のためのキセノン含有液体シンチレータの特性研究”, 修士論文, 東北大学 (2010).
- [39] F. M. Sogandares and E. S. Fry, “Absorption spectrum (340–640 nm) of pure water. I. Photothermal Measurements”, *Appl. Opt.*, Vol. 36, pp. 8699–8709 (1997).
- [40] O. Tajima, “Development of Liquid Scintillator for A Large Size Neutrino Detector”, Master Thesis, Tohoku univ. (2000).
- [41] P. W. Huang *et al.*, “Theoretical study of UV-Vis light absorption of some impurities in alkylbenzene type liquid scintillator solvents”, *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 129, No. 2, pp. 229–234 (2011).
- [42] 鈴木 仁美, 窒素酸化物の事典, 丸善 (2008).