

修士論文

KamLAND2-Zenのための波長変換剤に対する ゾーンメルティング等の純化方法の研究と ICP質量分析器による 極微量放射性元素の高感度測定

東北大学大学院 理学研究科
物理学専攻

千葉 健太郎

2024年

概要

宇宙物質優勢の謎やニュートリノの軽い質量の起源に迫るために、ニュートリノのマヨラナ性の検証が素粒子物理学において重要な課題の一つになっている。現状、ニュートリノのマヨラナ性の唯一の実験的探索手法としてニュートリノを伴わない二重ベータ ($0\nu\beta\beta$) 崩壊探索が挙げられる。KamLAND-Zen 実験では液体シンチレータ中に ^{136}Xe を溶かし込み、その崩壊事象を利用することで $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索を行っている。現状として KamLAND-Zen 800 実験が世界最高感度で探索が行われてきたが、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊は発見されなかった。そこで更なる背景事象の低減と高感度化を目指した KamLAND2-Zen 実験が計画されている。バックグラウンド低減のための発光性 PEN フィルム製ミニバルーンの導入、検出光量増加のための集光ミラーの導入、高量子効率 PMT への交換、Xe 量の増加などがある。

このうち PEN フィルム製ミニバルーンを導入するにあたり、ミニバルーン内部の Xe 含有液体シンチレータの発光が外側の PMT へ到達するためには波長変換剤である Bis-MSB も導入する必要がある。しかし、先行研究の結果から Bis-MSB に含まれる放射線不純物である ^{238}U 、 ^{232}Th の放射性不純物量の測定結果にばらつきがあった。またその絶対値を決定するために用いる回収率も 60% 程度であり、測定プロセスの途中で ^{238}U 、 ^{232}Th が散逸した可能性があった。加えて、Bis-MSB 中の放射性不純物量はばらつきのある測定結果の中でも要求値 (^{238}U :10 ppt、 ^{232}Th :30 ppt) と比べて有意に高いことがわかっていたものの、その純化手法については未だ有効なものが見つかっていなかった。

そこで本研究では、はじめに環境中からの ^{238}U 、 ^{232}Th 汚染量を評価することで、 ^{238}U の検出下限値が 0.660 ppt、 ^{232}Th が 1.24 ppt であることを測定した。ここから、本研究の目標レベルである ^{238}U :10 ppt、 ^{232}Th :30 ppt に問題ない環境、手法であることを確かめた。また、広い濃度範囲に適応できる回収率の測定を行った後、Bis-MSB の形状の異なる (粉末状、鱗片状) ロットごとの放射性不純物濃度の絶対値を測定し、どちらも目標値 (^{238}U :10 ppt、 ^{232}Th :30 ppt) に達していないことがわかった。また純化手法として Bis-MSB に対して試料の一部を加熱・溶解し、固液相転移の際に不純物が液相側に濃縮される偏析現象を利用した純化手法であるゾーンメルティングを行うことで、最終的に純化前の試料と比べて最も純化できたところは ^{238}U は約 150 分の 1、 ^{232}Th は約 72 分の 1 に低減することに成功し、試料全体の放射性不純物の分布も調べることに成功した。目標値に対して、最も純化された部分で ^{238}U は 94.1 ppt ともう 1 桁の純化が必要であった。一方、 ^{232}Th は最も純化された部分で 16.6 ppt と目標値 30 ppt 以下に順化することに成功した。

また、この純化手順によって Bis-MSB の発光特性が変化していないかの測定を行った。純化前後の発光特性の変化について、まず発光量については一度目と二度目の純化で若干の差はあったが誤差の範囲内で一致していた。蛍光スペクトルの測定はスペクトルの形に大きな変化はなかったので発光の特性は損なわれていないと言える。透過率は二度目の純化で 9 cm の透過率の測定結果に対して 5~10% の減少が見られた。これは実際の検出器のサイズにすると大きな検出光量の損失になるため、純化の回数は可能な限り少なくする必要があることが示唆された。

目次

第1章	ニュートリノ物理学	1
1.1	標準理論とニュートリノ	1
1.2	ニュートリノ振動	2
1.2.1	太陽ニュートリノ問題	2
1.2.2	大気ニュートリノ異常	3
1.2.3	ニュートリノ振動	4
1.3	ニュートリノの質量と階層構造	8
1.4	ニュートリノのマヨラナ性	9
1.4.1	ディラック質量	9
1.4.2	マヨラナ質量	10
1.4.3	シーソー機構	11
1.5	ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊	12
第2章	KamLAND2-Zen 実験	15
2.1	KamLAND 実験	15
2.1.1	外部検出器 (Outer Detector)	15
2.1.2	内部検出器 (Inner Detector)	15
2.2	KamLAND-Zen 実験	19
2.2.1	KamLAND-Zen 400 実験	20
2.2.2	KamLAND-Zen 800 実験	21
2.3	KamLAND-Zen 実験の背景事象	22
2.3.1	^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象	22
2.3.2	^{10}C の崩壊事象	23
2.3.3	^{214}Bi の崩壊事象	23
2.3.4	^{212}Bi と ^{212}Po のパイルアップ事象	24
2.3.5	^8B 太陽ニュートリノ + ^{136}Cs (solar ν)	24
2.4	KamLAND2-Zen 実験	25
2.5	放射線不純物量の要求値	28
第3章	放射線不純物量の測定方法	30
3.1	ICP-MS	30
3.1.1	動作原理	30

3.1.2	測定条件	35
3.2	ICP-MS の測定下限	36
3.3	有機材料の前処理方法	36
3.4	実験環境	36
3.4.1	東北大学のクリーンルーム	38
3.4.2	筑波大学の実験環境	39
第 4 章	Bis-MSB の純化方法	44
4.1	ゾーンメルティング	44
4.2	本研究でのゾーンメルティング手順	45
4.3	一度目の純化後の試料	48
4.4	二度目の純化後の試料	48
第 5 章	Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定	50
5.1	純化前の Bis-MSB に関する測定	50
5.1.1	測定手順	50
5.1.2	環境由来の汚染量 (操作ブランク) の測定	51
5.1.3	添加回収実験	52
	実験手順	53
	測定結果	53
5.1.4	ロット依存性の確認	55
	実験手順	55
5.2	純化後の Bis-MSB に関する測定	59
5.2.1	一度目の純化後の測定	59
	測定結果	60
5.2.2	石英管に付着した Bis-MSB と ^{238}U 、 ^{232}Th の洗い出し	64
	測定結果	64
	各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量と、純化前後の量的関係	66
	一度目の純化に対する考察	68
5.2.3	二度目の純化後の測定	70
	測定結果	71
	各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量と、一度目の純化と二度目の純化後の量的関係	73
	二度目の純化に対する考察	73
第 6 章	Bis-MSB の純化後の発光性能の測定	76
6.1	発光量測定	76
6.2	蛍光スペクトル測定	82
6.3	透過率測定	84
6.4	発光特性全体に関する考察	85

第7章 結論・今後の展望	88
謝辞	90
参考文献	92

図目次

1.1	標準理論における素粒子の分類 [1]	1
1.2	SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノフラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス [2]	6
1.3	T2K 実験で観測された電子ニュートリノの出現 [3]。横軸に ν_e と原子核が相互作用することで生じた e^- の運動量、縦軸に e^- の天頂角分布を示す。	6
1.4	KamLAND による原子炉ニュートリノ振動の観測結果 [4]	7
1.5	ニュートリノの質量階層構造。左側が順階層、右側が逆階層を示している。	9
1.6	二重ベータ崩壊 (左) とニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 (右)[5]	13
1.7	二重ベータ崩壊のエネルギースペクトル	13
1.8	KamLAND-Zen800 実験でのマヨラナ有効質量への制限 [6]	14
2.1	KamLAND 検出器の概略図	16
2.2	PMT の一般的な構造 [7]	17
2.3	17 インチ PMT(左図) と 20PMT(右図) の概略図	18
2.4	KamLAND-Zen 実験の概略図	19
2.5	インナーバルーンの構成。左図はインナーバルーンの全体図、右図は各部品の形状。	20
2.6	KamLAND-Zen400 実験のエネルギースペクトル [8][9]	21
2.7	KamLAND-Zen800 実験で得られたエネルギースペクトル [6]。上図：シングルデータセット、下図：宇宙線による原子核破碎事象 (long lived product) データセット。	22
2.8	^{238}U 系列の崩壊図 [10]	23
2.9	^{232}Th 系列の崩壊図 [10]	24
2.10	ミニバルーンにおける ^{214}Bi バックグラウンド事象を除去するイメージ図	26
2.11	PEN の構造式 (上) と Bis-MSB の構造式 (下)	27
2.12	PEN の透過率、Bis-MSB の有無による LS の蛍光スペクトルの違い [10]	27
2.13	KamLAND-Zen800 実験で得られた U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレート [11]	28
3.1	本研究で使用した ICP-MS(Agilent8800)	30
3.2	ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成 [12]	31

3.3	ICP-MS の試料導入部。オートサンプラーにセットされた試料溶液にニードルが挿入され、ペリスタルティックポンプによって吸い上げられネブライザー、スプレーチャンバーに導入される。	32
3.4	ICP-MS の試料導入部に対応するスプレーチャンバー、イオン化部に対応するプラズマトーチの写真	33
3.5	インターフェース部の概略図 [13]。正電荷イオンが抽出されて加速される。	33
3.6	S-lens(左) と X-lens(右)	34
3.7	灰化炉の写真と概念図	37
3.8	東北大学に整備したクリーンルームの写真とレイアウト	38
3.9	(左) 試料の輸送に用いたチャック付きポリ袋(ユニパック) と (右) 樹脂製角型容器(ハイパック)	39
3.10	筑波大学のクリーンルームの概略図。①から⑤までの数字は表 3.4 の測定場所に対応する。	40
3.11	筑波大学のクリーンルーム	41
3.12	筑波大学のクリーンルームに設置されているクリーンベンチ(左)とドラフト(右)	42
3.13	(上) ビーカーを硝酸に浸して加熱洗浄している様子。(下) ビーカーを超純水に浸している様子。	43
4.1	ゾーンメルティング 1 サイクルの概念図	44
4.2	寸法を示したゾーンメルティングの図	45
4.3	純化前の Bis-MSB	46
4.4	試料の取り出しに用いた金属棒(上)と試料の切り出しに用いたメス(下)	46
4.5	純化後の試料の取り出しの概念図	47
4.6	切り出しの写真。下には薬包紙をつなげたものを敷いている。	47
4.7	一度目の純化後の Bis-MSB	48
4.8	切り出した後の試料の断面	48
4.9	二度目の純化後の試料(下)と断面図(上)	49
5.1	Bis-MSB 測定の手順	51
5.2	ビーカーが灰化炉の中に設置されている様子	51
5.3	Bis-MSB 添加回収実験の ^{238}U (上) と ^{232}Th (下) の測定結果	54
5.4	ロット違いの Bis-MSB。粉末状(左)と鱗片状(右)を用いた。	55
5.5	Lot1(上)と Lot2(下)の ^{238}U 量の測定結果	56
5.6	Lot1(上)と Lot2(下)の ^{232}Th 量の測定結果	58
5.7	サンプルの領域分け。内側と外側は便宜上色分けしているが、実際のサンプルは見かけ上色が変わっているものの上部、下部のような変色とは異なる。	59
5.8	純化後のサンプルにおける領域ごとのグループ分け	60

5.9	ゾーンメルティング後の各部位の ^{238}U 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{238}U 濃度を表す。赤い点は最も ^{238}U 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。	61
5.10	ゾーンメルティング後の各部位の ^{232}Th 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{232}Th 濃度を表す。赤い点は最も ^{232}Th 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。	63
5.11	本実験で試料を入れていた石英管。使用前 (左)、一度目の純化試料と取り出した後 (中央)、二度目の純化試料を取り出した後 (右)。	64
5.12	プソイドクメンでの洗い出しの際の概念図と実際のセットアップ	65
5.13	プソイドクメンをドライアップしている様子 (左) とドライアップした後の写真 (右)。ホットプレート上の温度ムラによる偏りを防ぐために定期的に位置を入れ替えた。	65
5.14	プソイドクメンで洗い出した後の試料中の ^{238}U 量 (左) と ^{232}Th 量 (右)	65
5.15	硝酸で洗い出した後の試料中の ^{238}U 量 (左) と ^{232}Th 量 (右)	66
5.16	各部位の ^{238}U 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、オレンジ色の数字はその点での累積割合の値を示している。	67
5.17	各部位の ^{232}Th 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、オレンジ色の数字はその点での累積割合の値を示している。	68
5.18	一度目の石英管を洗い出した後の写真。黒く見えるのが焦げついて残っている Bis-MSB	69
5.19	二度目の純化試料の領域分け	70
5.20	二度目の純化後試料における領域ごとのグループ分け	70
5.21	ゾーンメルティング後の各部位の ^{238}U 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は一度目の純化後の ^{238}U 濃度を表す。赤い点は最も ^{238}U 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。	71
5.22	ゾーンメルティング後の各部位の ^{232}Th 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{232}Th 濃度を表す。赤い点は最も ^{232}Th 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。	72
5.23	各部位の ^{238}U 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、水色の数字はその点での累積割合の値を示している。	74
5.24	各部位の ^{232}Th 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、水色の数字はその点での累積割合の値を示している。	74
6.1	バイアルを超音波洗浄している様子	77
6.2	試料を攪拌している様子 (左) と窒素バブリングしている様子 (右)	77

6.3	発光量測定概念図	78
6.4	発光量測定のセットアップ。NaI 側の光電子増倍管には-1700 V、液体シンチレータ (LS) 側には-1800 V の電圧を印加している。	78
6.5	発光量の測定結果。上から順に純化前、一度目の純化後、二度目の純化後、鱗片状の Bis-MSB を含んだ液体シンチレータ。左側は液体シンチレータ側。黒線は全イベントで、赤線は NaI 側のイベントカットによるもの。右側は NaI 側。黒線は全イベントで、赤線は反跳電子のイベントピークをガウシアンでフィッティングしたもの。	80
6.6	表 6.1 を誤差付きでプロットしたもの	81
6.7	蛍光スペクトル測定概念図	82
6.8	蛍光スペクトル測定に用いる機器、器具。左図：蛍光高度計 F-2700、右図：石英セル (蓋付き)	83
6.9	蛍光スペクトルの測定結果。励起波長は 300 nm としており、右図の結果は面積で規格化したものを表示している。	83
6.10	分光光度計による 9 cm 透過率測定概略図	84
6.11	透過率測定結果	85
6.12	透過率測定結果を透過率 95% から 101% を拡大したもの	86

第1章 ニュートリノ物理学

1.1 標準理論とニュートリノ

この世界には多種多様な物質が存在しているが、それらを構成する最小単位は素粒子であることが知られている。現在の素粒子物理学の理論では、素粒子同士の間働く 4 つの基本相互作用のうち重力相互作用以外の強い相互作用・弱い相互作用・電磁相互作用の 3 つの相互作用で素粒子の性質や反応を記述しており、これは標準理論とよばれている。この標準理論によってほぼすべての素粒子実験の結果を説明することができている。この標準模型によれば、素粒子はボソンという相互作用を媒介する粒子とフェルミオンという物質を構成する粒子の大きく二つに分けることができる。さらにフェルミオンは受ける相互作用の種類によってクォークとレプトンに分けられる。図 1.1 に標準理論における素粒子の分類を示す。

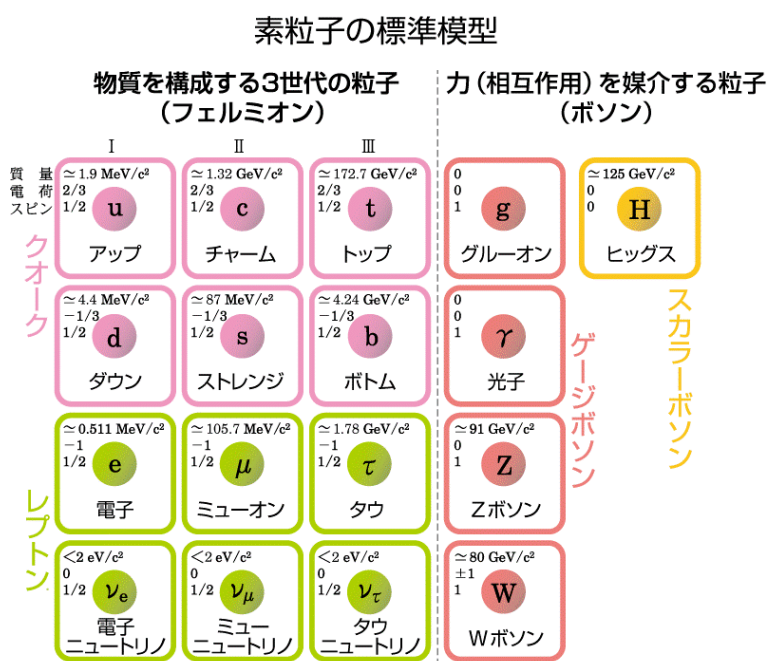


図 1.1: 標準理論における素粒子の分類 [1]

レプトンは電荷の有無によってさらに荷電レプトンと中性レプトンに分けることができ、この中性レプトンがニュートリノである。ニュートリノはスピン 1/2 をもち、弱い相互作用によってのみ反応する素粒子である。また、ニュートリノは電子ニュートリノ ν_e 、ミューニュ

トリノ ν_μ 、タウニュートリノ ν_τ の 3 種類があり、この種類の違いは世代あるいはフレーバーと呼ばれる。ニュートリノの存在は、1930 年に Wolfgang Pauli によって β 崩壊によって放出される電子のエネルギーが連続成分であることを説明するために考えられ、これにより β 崩壊は

$$n \longrightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \quad (1.1)$$

という反応で、エネルギーと角運動量が保存していると予言された。実際にニュートリノの存在が確かめられたのは予言から 20 年以上経過した 1956 年の Clyde L. Cowan と Frederic Reines の原子炉ニュートリノを用いた実験によってであった。このニュートリノの初観測以降、様々な実験が行われ、ニュートリノのヘリシティーは左巻きのみ、反ニュートリノのヘリシティーは右巻きのみが観測されることが確認された。この実験事実からニュートリノは光速で移動する、つまりその質量が 0 である粒子であると仮定され、標準理論へ組み込まれた。

1.2 ニュートリノ振動

ニュートリノ振動とは、ニュートリノのフレーバーが時間発展によって周期的に変化する現象である。これはニュートリノのフレーバー固有状態と質量固有状態が異なり、それぞれが別々の時間発展をすることに起因している。つまり、ニュートリノの質量が有限値でなければ起こり得ないが、標準理論ではニュートリノの質量が 0 であると仮定されているため、ニュートリノ振動は起こり得ない。しかし、太陽ニュートリノや大気ニュートリノの観測からニュートリノ振動の存在を示唆するような結果が与えられた。

1.2.1 太陽ニュートリノ問題

太陽の中心付近では、高温高圧で核融合反応が起こり、さまざまなプロセスを経るが、最終的には以下の式 1.2 のような反応で電子ニュートリノが発生している。

$$4p^+ + 2e^- \longrightarrow {}^4\text{He} + 2\nu_e (E \sim 0.6 \text{ MeV}) + 26.1 \text{ MeV} \quad (1.2)$$

この反応では、4つの陽子が融合して1つのヘリウム4原子核が作られる際に核融合エネルギーが放出され、その一部がニュートリノに与えられる。この反応によって生成されるニュートリノを太陽ニュートリノと呼び、13 MeV のエネルギー発生あたり ν_e が平均 1 個生じる。この式を利用すると太陽が放出するエネルギーの観測値から、地球で観測可能な太陽ニュートリノの量を推定できる。これによれば地球に降り注ぐ太陽ニュートリノのフラックスは 6.6×10^{10} 個/cm²/s となる。この太陽ニュートリノの最初の検出は、Davis らによって行われた Homestake 実験 [14] である。この実験ではテトラクロロエチレン C₂Cl₄ による以下の反応によって生成される ³⁷Ar の量を測定することで太陽ニュートリノフラックスの測定を行った。

$$\nu_e + {}^{37}\text{Cl} \longrightarrow {}^{37}\text{Ar} + e^- \quad (1.3)$$

^{37}Ar は放射性同位体であり、半減期 35 日で軌道電子捕獲を起こして ^{37}Cl に戻る。この際に放出されるオージェ電子を比例計数管で検出することで太陽ニュートリノの観測を行った。その結果、実際に測定された太陽ニュートリノのフラックスは理論の予測値と比べ、約 30% 程度しか観測されなかった。この理論値と測定値のズレは「太陽ニュートリノ問題」と呼ばれている。(理論値: $8.46^{+0.87}_{-0.88}$ SNU、観測値: $2.56 \pm 0.16 \pm 0.16$ SNU、SNU: Solar Neutrino Unit、 10^{36} 個の標的原子核あたり毎秒 1 個のニュートリノ捕獲反応が起こることに相当するニュートリノのフラックス)

その後ニュートリノ量がモデルの詳細に依存しない pp ニュートリノの検出が行われた。これは ^{37}Cl の代わりに ^{71}Ga を用いた反応



を用いて測定が行われており、代表的な実験として Gallex、GNO、SAGE[15][16] がある。これらの実験の結果においても理論値 ($127.9^{+8.1}_{-8.2}$ SNU) と比べて観測値 (Gallex/GNO: $69.3 \pm 4.1 \pm 3.6$ SNU、SAGE: $65.4^{+33.1+2.8}_{-3.0-2.8}$ SNU) と大きな違いが見られた。

さらに、カミオカンデ実験では約 3,000 トンの純水中の電子とニュートリノの弾性散乱



で放出されるチェレンコフ光を光電子増倍管 (PMT: Photomultiplier Tube) で検出し、ニュートリノの到来方向も含んだ情報を得られる実験を行った。この実験をアップグレードした実験として約 50,000 トンの純水を使ったスーパーカミオカンデ実験も行われた [17][18]。これら複数の実験結果から、太陽から降り注ぐ電子ニュートリノが地球に到達して検出する時には別のフレーバーのニュートリノに変化しているニュートリノ振動の存在が示唆された。

1.2.2 大気ニュートリノ異常

大気ニュートリノとは、宇宙から地球に降り注ぐ宇宙線（主に陽子）が大気中の窒素や酸素の原子核と衝突してできるパイ中間子や K 中間子がミューオンへの崩壊を経由し、その後ミューオンが崩壊することで生じるニュートリノである。まず宇宙線と大気中の原子と反応し中間子を生じる反応は



である。ここで生成された中間子は順に崩壊していき



となり、電子ニュートリノとミューニュートリノを生成する。この $\pi \rightarrow \mu \rightarrow e$ の反応ではミューニュートリノが 2 つと電子ニュートリノが 1 つ生じるため、個数比が 2:1 になるはずである。しかし、カミオカンデ実験やスーパーカミオカンデ実験において上空から降り注

ぐニュートリノに比べて、地球内部を通過して飛来するニュートリノが減っていることが示唆された。この現象は大気ニュートリノ異常と呼ばれ、1998年にスーパーカミオカンデ実験によって観測された大気ニュートリノ振動によって、ミューニュートリノがタウニュートリノに変化していることでうまく説明できる [19]。

1.2.3 ニュートリノ振動

先述した通り、ニュートリノにはフレーバー固有状態と質量固有状態があり、フレーバー固有状態 $|\nu_\alpha\rangle$ ($\alpha = e, \mu, \tau$) は質量固有状態 $|\nu_i\rangle$ ($i = 1, 2, 3$) の重ね合わせで記述され

$$|\nu_\alpha\rangle = \sum_i U_{\alpha i}^* |\nu_i\rangle \quad (1.9)$$

と表せる。このうち $U_{\alpha i}^*$ は牧-中川-坂田 (MNS) 混合行列と呼ばれ以下のようなユニタリ行列に書き下せる。

$$\begin{aligned} U_{\alpha i}^* &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & c_{23} & s_{23} \\ 0 & -s_{23} & c_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{13} & 0 & s_{13}e^{-i\delta} \\ 0 & 1 & 0 \\ -s_{13}e^{-i\delta} & 0 & c_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{12} & s_{12} & 0 \\ -s_{12} & c_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_{12}c_{13} & s_{12}c_{13} & s_{13}e^{-i\delta} \\ -c_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} - s_{12}c_{23} & -s_{12}s_{23}s_{13}e^{i\delta} + c_{12}c_{23} & s_{23}c_{13} \\ -c_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} + s_{12}s_{23} & -s_{12}c_{23}s_{13}e^{i\delta} - c_{12}s_{23} & c_{23}c_{13} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.10)$$

ここでは質量固有値 m_i および m_j を持つ状態の混合角 θ_{ij} として、 $s_{ij} \equiv \sin\theta_{ij}$ 、 $c_{ij} \equiv \cos\theta_{ij}$ である。また δ は CP 位相と呼ばれ、CP 対称性の破れを表す。ここで質量固有状態の時間発展はシュレディンガー方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t} |\nu_i\rangle = E_i |\nu_i\rangle = -\frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial t^2} |\nu_i\rangle \quad (1.11)$$

を解いて次のような表式を得ることができる。

$$|\nu_i(\tau_i)\rangle = e^{-im_i\tau_i} |\nu_i(0)\rangle \quad (1.12)$$

ここで τ_i は静止系での ν_i の時間を表す。実験室系に書き換えると

$$e^{-im_i\tau_i} = e^{-i(E_i t - p_i L)} \quad (1.13)$$

となる。ここで、 t_i 、 L は実験室系での時間と距離であり、 E_i 、 p_i は ν_i のエネルギーと運動量を表す。ニュートリノの質量は十分小さく光速に近い速度で運動するので相対論的近似により

$$E_i = \sqrt{m_i^2 + p_i^2} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2p_i} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2E} \quad (1.14)$$

となる。自然単位系では $t \simeq L$ となるため

$$e^{-i(E_i t - p_i L)} \simeq e^{-i(E_i - p_i)L} \simeq e^{-i \frac{m_i^2}{2E} L} \quad (1.15)$$

したがって、フレーバー α が距離 L を伝播した後フレーバー β に変化する確率は

$$\begin{aligned} P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= |\langle \nu_\beta | \nu_\alpha(L) \rangle|^2 \\ &= \left| \sum_i U_{\alpha i}^* U_{\beta i} e^{-i \frac{m_i^2}{2E} L} \right|^2 \\ &= \sum_{i,j} U_{\alpha i}^* U_{\beta i} U_{\alpha j} U_{\beta j}^* \exp \left(-i \frac{\Delta m_{ij}^2}{2E} L \right) \end{aligned} \quad (1.16)$$

となる。ここで $\Delta m_{ij}^2 \equiv m_i^2 - m_j^2$ は質量の二乗差である。以降簡単のため 2 成分でニュートリノ振動を考えると

$$U_{\alpha i} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

と表され、振動の確率は

$$\begin{aligned} P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= 2\cos^2 \theta \sin^2 \theta + 2\text{Re} \cos^2 \theta \sin^2 \theta \exp \left(-i \frac{\Delta m_{12}^2}{2E} L \right) \\ &= \sin^2 2\theta \sin^2 \left(\frac{\Delta m_{12}^2}{4E} L \right) \\ &= \sin^2 2\theta \sin^2 \left(1.27 \frac{\Delta m_{12}^2 [\text{eV}^2]}{E [\text{GeV}]} L [\text{km}] \right) \end{aligned} \quad (1.18)$$

と書ける。このようにニュートリノ振動の式が導かれ、その後の実験でその存在も確認されてきた。2002 年の SNO 実験 [2][20] では重水を用いて以下の 3 つの反応による測定を行った。($x = e, \mu, \tau$)

$$\nu_x + e^- \longrightarrow \nu_x + e^- (\text{ES}) \quad (1.19)$$

$$\nu_e + d \longrightarrow p + p + e^- - 1.442 \text{ MeV} (\text{CC}) \quad (1.20)$$

$$\nu_x + d \longrightarrow p + n + \nu_x - 2.224 \text{ MeV} (\text{NC}) \quad (1.21)$$

この 3 つの反応に対して観測を行い、ニュートリノフラックス全体とそれに占める ν_e の成分の割合の同時測定を行った。図 1.2 に SNO 実験で測定された太陽ニュートリノのフラックスを示す。この結果からフラックス総量は標準太陽模型での理論値と一致したが、 ν_e の総量は減少しており、 ν_e が別のフレーバーに変化していることが確認された。

加速器を用いた実験では、T2K(Tokai to Kamioka) 実験がある。この実験では、茨城県東海村にある J-PARC から高エネルギーのニュートリノビームを岐阜県神岡鉱山内にあるスーパーカミオカンデで測定し、ニュートリノ振動の存在を確認した。この実験では、ビーム幅が極短いパルス状なのでビーム以外のバックグラウンドをほぼ取り除ける。加速器によって生成

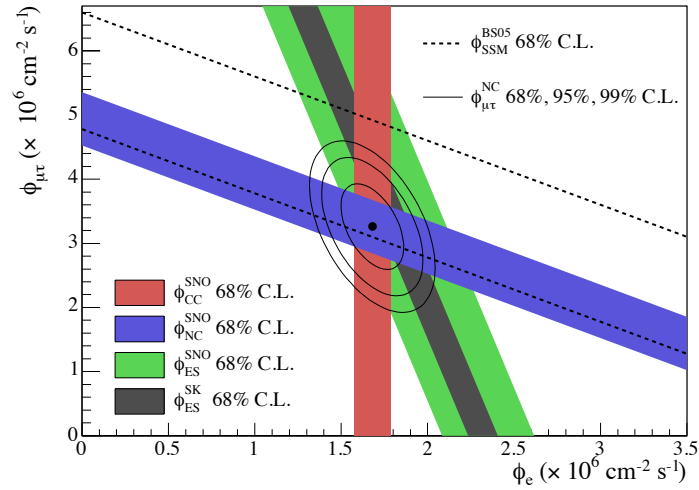


図 1.2: SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノフラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス [2]

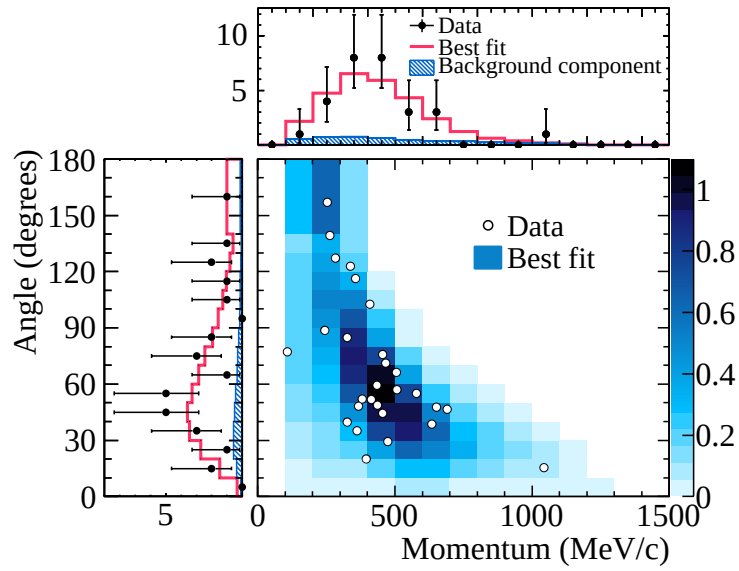


図 1.3: T2K 実験で観測された電子ニュートリノの出現 [3]。横軸に ν_e と原子核が相互作用することで生じた e^- の運動量、縦軸に e^- の天頂角分布を示す。

された ν_μ の消失から ν_e の出現を測定し、混合角 θ_{13} に対して $\sin^2 2\theta_{13} = 0.140^{+0.038}_{-0.032}$ (順階層)、 $0.170^{+0.045}_{-0.037}$ (逆階層) という結果が得られた [3]。

また、KamKAND 実験では原子炉からのニュートリノを測定する実験が行われた。検出器がある岐阜県神岡鉱山を中心に半径約 180 km の距離にある原子炉から飛来する反電子ニュートリノの観測を行った。ここでは逆ベータ崩壊

$$\bar{\nu}_e + p \longrightarrow e^+ + n \quad (1.22)$$

を遅延同時計測することで、背景事象を削減している。この実験では2周期分の測定を行っているため、質量に二乗差に対して高い感度を持ち、特に Δm_{12}^2 を最も精密に測定した。これから Δm_{12}^2 と θ パラメータの最適な値が大混合角 (Large Mixing Angle: LMA) と呼ばれるパラメータ領域であることが明らかになり、 $\Delta m_{12}^2 = 7.54^{+0.092}_{-0.18} \times 10^{-5} \text{ eV}^2$ 、 $\tan^2 \theta_{12} = 0.481^{+0.092}_{-0.080}$ という結果を得ている。

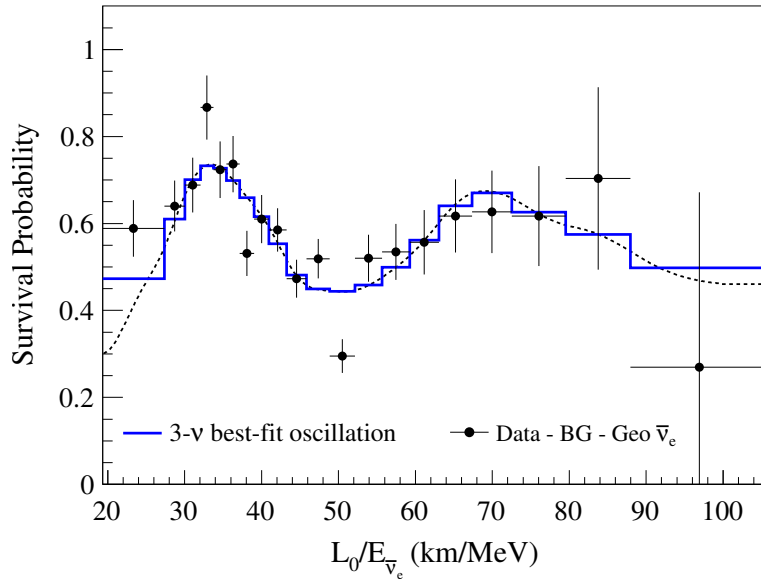


図 1.4: KamLAND による原子炉ニュートリノ振動の観測結果 [4]

1.3 ニュートリノの質量と階層構造

前述の太陽ニュートリノ問題や大気ニュートリノ異常に対する実験や、加速器を用いた T2K 実験、KamLAND による原子炉ニュートリノの測定など様々な実験が行われ、ニュートリノの振動パラメータが決定された。

表 1.1: ニュートリノ振動のパラメータの測定値 [21]

Parameter	best-fit $\pm 1\sigma$	
	順階層	逆階層
$\sin^2\theta_{12}$	$0.320^{+0.020}_{-0.016}$	$0.320^{+0.020}_{-0.016}$
$\sin^2\theta_{23}$	$0.547^{+0.020}_{-0.030}$	$0.551^{+0.018}_{-0.030}$
$\sin^2\theta_{13}$	$0.02160^{+0.00083}_{-0.00069}$	$0.02220^{+0.00074}_{-0.00076}$
$\Delta m_{21}^2 [10^{-5}\text{eV}^2]$	$7.55^{+0.20}_{-0.16}$	$7.55^{+0.20}_{-0.16}$
$ \Delta m_{31}^2 [10^{-5}\text{eV}^2]$	2.50 ± 0.03	$2.42^{+0.03}_{-0.04}$
δ_{CP}/π	$1.32^{+0.21}_{-0.15}$	$1.56^{+0.13}_{-0.15}$

これらの実験結果から、ニュートリノが有限の質量を持っていることがわかったが、実際に測定できるのは質量の二乗差である。そのため、2つの質量 m_1 、 m_2 の大小関係は、太陽内部など高密度環境で発生した電子ニュートリノが弱い相互作用のポテンシャルを感じて振動のパターンが変化する MSW(Mikheyev-Smirnov-Wolfenstein) 効果によって $m_1 < m_2$ とわかっているが、 m_3 との大小関係やそれぞれの質量の絶対値はまだわかっていない。ニュートリノの質量階層構造は次ページの図に示す3つのモデルが考えられる。

順階層構造 (Normal Ordering, NO) $m_1 < m_2 < m_3$

逆階層構造 (Inverted Ordering, IO) $m_3 < m_1 < m_2$

縮退構造 $m_1 \approx m_2 \approx m_3$

この質量階層構造を決定するために、ニュートリノを伴わない二重ベータ ($0\nu\beta\beta$) 崩壊観測実験、大気ニュートリノの精密測定、加速器を用いた長基線ニュートリノ振動実験などが行われている。それとは別に、ニュートリノの質量の絶対値を直接測定しようという試みも行われている。KATRIN(Karlsruher Tritium Neutrino Experiment) では、以下のような Q 値が 18.6 keV であるトリチウムの β 崩壊のエネルギースペクトルを測定している。これは、スペクトルの Q 値付近の形状がニュートリノ質量の絶対値によって変化することを利用した測定である。

$${}^3\text{H} \longrightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e \quad (1.23)$$

現在、

$$m_\nu < 0.8 \text{ eV}/c^2 \quad (90\% \text{ C.L.}) \quad (1.24)$$

という制限を与えられている。

このほかに、ニュートリノの質量に制限を与える方法として宇宙背景放射などの宇宙構造に対する測定がある。ミューニュートリノが有限の質量を持つことによって宇宙膨張や宇宙

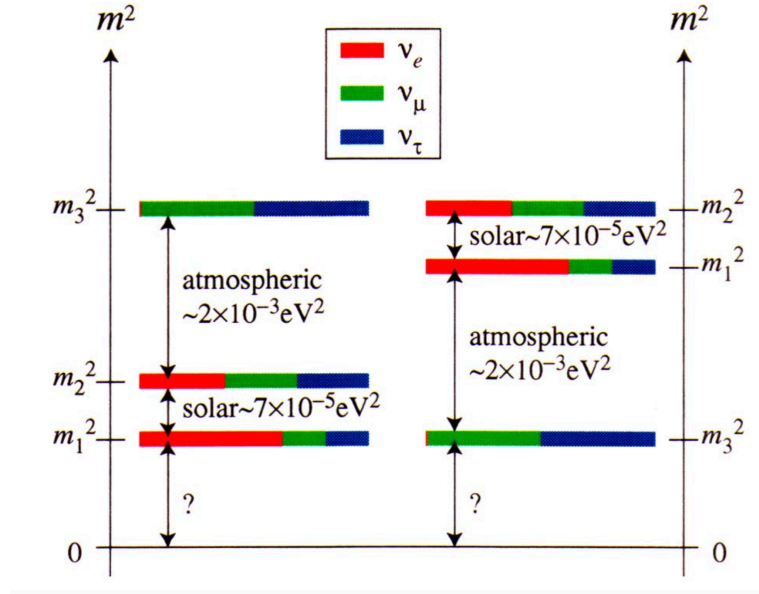


図 1.5: ニュートリノの質量階層構造。左側が順階層、右側が逆階層を示している。

の大規模構造へ影響を与えることを考慮すると質量に制限をつけることができる。ニュートリノの質量和に対して

$$\sum m_\nu < 0.16 \text{ eV}/c^2 \quad (90\% \text{ C.L.}) \quad (1.25)$$

という制限が与えられている。

1.4 ニュートリノのマヨラナ性

粒子と反粒子が同一である性質をマヨラナ性といい、このような性質を持つ粒子をマヨラナ粒子という。電氣的に中性であるニュートリノはマヨラナ粒子である可能性があり、その場合ディラック方程式にマヨラナ質量項を導入できるようになる。そうすると、シーソー機構によってニュートリノの質量が電子の質量の 100 万分の 1 未満という、極端に小さい理由を説明できるようになる。

1.4.1 ディラック質量

ある粒子がマヨラナ粒子であるためには、ディラック方程式を満たし、粒子と反粒子は同一であることが条件である。ディラック方程式は m_D をディラック質量項として

$$(i\gamma_\mu \partial^\mu - m_D)\psi = 0 \quad (1.26)$$

と書ける。これに対応するラグランジアン密度は

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_D)\psi \quad (1.27)$$

である。第一項が運動エネルギーに対応し、第二項はディラック質量項に対応している。ディラック質量項のみを取り出すと

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}m_D\psi \quad (1.28)$$

である。ここでカイラリティの射影演算子 P_R, P_L を用いると、波動関数 ψ は

$$\psi = P_R\psi + P_L\psi = \psi_R + \psi_L \quad \left(P_R = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5), P_L = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5) \right) \quad (1.29)$$

とスピノルによって書き表すことができる。ここで以下の条件

$$P_LP_R = 0, \quad \bar{\psi}_R\psi_R = \bar{\psi}P_LP_R\psi = 0, \quad \bar{\psi}_L\psi_L = 0 \quad (1.30)$$

を用いてディラック質量項 (1.28) を書き直すと

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_D &= m_D(\bar{\psi}_R + \bar{\psi}_L)(\psi_R + \psi_L) \\ &= m_D(\bar{\psi}_R\psi_R + \bar{\psi}_L\psi_L + \bar{\psi}_R\psi_L + \bar{\psi}_L\psi_R) \\ &= m_D(\bar{\psi}_R\psi_L + \bar{\psi}_L\psi_R) \end{aligned} \quad (1.31)$$

となる。この式から、右巻きニュートリノと左巻きのニュートリノが結びつくことでディラック質量が得られる。つまり、どちらかのカイラリティ状態が存在しない場合はディラック質量が0になる。

1.4.2 マヨラナ質量

どちらか一方のカイラリティが0であった場合も、波動関数に対し、

$$\psi = \psi^C \quad (1.32)$$

なるマヨラナ条件を課すことでディラック質量項とは別の質量項を導入することができる。ここで、 ψ^C は ψ の荷電共役であり、この条件ではディラック質量で用いたスカラー $\bar{\psi}\psi$ だけでなく $\bar{\psi}^C\psi$ 、 $\bar{\psi}\psi^C$ も考えることができる。

これらの条件から式 (1.28)(1.31) 質量項を計算し直すと

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= m_M\bar{\psi}^C\psi + m'_M\bar{\psi}\psi^C \\ &= m_M(\bar{\psi}_R^C\psi_L + \bar{\psi}_L^C\psi_R) + m'_M(\bar{\psi}_R\psi_L^C + \bar{\psi}_L\psi_R^C) \end{aligned} \quad (1.33)$$

と表すことができる。スピノルの荷電共役は

$$\begin{aligned} \psi_R^C &= (\psi_L)^C \\ \psi_L^C &= (\psi_R)^C \end{aligned} \quad (1.34)$$

なので、式(1.33)は左巻きカイラリティ成分と右巻きカイラリティ成分の項にそれぞれまとめることができる。つまり、

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_M &= \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ \mathcal{L}_R &= m_R \bar{\psi}_R \psi_R \\ \mathcal{L}_L &= m_R \bar{\psi}_L \psi_L\end{aligned}\tag{1.35}$$

と書ける。

以上から、マヨラナ質量項の場合は右巻きの粒子と左巻きの粒子で独立の質量を持たせることができる。波動関数 ψ と荷電共役 ψ^C は電荷の符号を反転させた方程式に従う。そのため電荷を持つ粒子の場合はマヨラナ条件を課すと粒子の波動関数が方程式を満たさなくなる。そのため、電荷が0のニュートリノのみマヨラナ粒子であることが許容される。

1.4.3 シーソー機構

ディラック質量項とマヨラナ質量項をまとめると、ニュートリノのラグランジアンは以下のよう表すことができる。

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{mass} &= \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ &= m_D \bar{\psi}_L \psi_R + m_D \bar{\psi}_L^C \psi_R^C + m_L \bar{\psi}_L \psi_R^C + m_R \bar{\psi}_L^C \psi_R + h.c. \\ &= \begin{pmatrix} \bar{\psi}_L & \bar{\psi}_L^C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_R^C \\ \psi_R \end{pmatrix} + h.c.\end{aligned}\tag{1.36}$$

ここで、質量行列 M

$$M = \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix}\tag{1.37}$$

を対角化すると、

$$\begin{aligned}M &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(m_R + m_L) - \frac{1}{2}\sqrt{4m_D^2 + (m_R - m_L)^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(m_R + m_L) + \frac{1}{2}\sqrt{4m_D^2 + (m_R - m_L)^2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{1.38}$$

と書ける。ここで質量を正とするため m_1 に負符号をつけた。現在右巻きのニュートリノは観測されていないが、これは右巻きニュートリノが非常に重い粒子であると考えれば、検証が不可能なほど高エネルギー領域での物理が関係しているからであると説明できる。また右巻きニュートリノが非常に重いため、現在観測できている左巻きニュートリノが非常に軽い理由も同時に説明できる。

このニュートリノのマヨラナ性を検証する有効な方法は一つしかなく、それが次節で述べるニュートリノを伴わない二重 β 崩壊である。

1.5 ニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊

放射性崩壊の一つである β 崩壊は、以下の式に示すように中性子が崩壊して電子と反電子ニュートリノを放出する反応である。

$$n \longrightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}_e \quad (1.39)$$

この β 崩壊は様々な原子核に対してみられる現象ではあるが、ごく稀にこの β 崩壊が同時に 2 回起こることがある。これを二重 β 崩壊 (Double Beta Decay) と呼ばれ、後述のニュートリノを伴わない二重 β 崩壊と区別して $2\nu\beta\beta$ とも呼ばれる。

$$2n \longrightarrow 2p^+ + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (1.40)$$

この反応自体は弱い相互作用の二次的なプロセスであり非常に稀な現象ではあるものの、標準理論の枠組みの中で起こるものなので、反応の前後でレプトン数が保存されている。またこの崩壊寿命は長く、半減期は 10^{19} 年程度である。

一方でニュートリノがマヨラナ粒子であった場合、ニュートリノと反ニュートリノが原子核という非常に狭い領域内で消失し、結果としてニュートリノが放出されず 2 個の電子のみが放出されるニュートリノを伴わない二重 β 崩壊 (Neutrinoless Double Beta Decay : $0\nu\beta\beta$)

$$2n \longrightarrow 2p^+ + 2e^- \quad (1.41)$$

も起こりうる。

一般に、二重 β 崩壊の測定は、放出される電子の合計エネルギーを測定する。この時、崩壊時のエネルギーの一部がニュートリノによって持ち出されるために図 1.7 に示すように連続的な分布になる。一方で $0\nu\beta\beta$ の場合、ほぼ全てのエネルギーを 2 つの電子が持ち去るために Q 値での線スペクトルになる。この $0\nu\beta\beta$ 事象を発見することができればニュートリノのマヨラナ性を証明するだけでなく、ニュートリノの質量に関する情報も得ることができる。 $0\nu\beta\beta$ の半減期を $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta}$ とニュートリノの有効マヨラナ質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ との間には、

$$\frac{1}{T_{1/2}^{0\nu\beta\beta}} = G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \quad (1.42)$$

$$|\langle m_{\beta\beta} \rangle| \equiv ||U_{e1}^L|^2 m_1 + |U_{e2}^L|^2 m_2 e^{i\phi_2} + |U_{e3}^L|^2 m_3 e^{i\phi_3}|$$

ここで、 $G^{0\nu}$ は位相空間因子、 $M^{0\nu}$ は核行列要素、 $e^{i\phi_2}$ 、 $e^{i\phi_3}$ はマヨラナ位相、 U_{ei}^L ($i=1,2,3$) は混合行列要素である。 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ はニュートリノの質量の絶対値の情報を含んでいる物理量であり、ニュートリノの質量階層構造からその予測される値の範囲は異なる。

図 1.7 に示したエネルギースペクトルを実際に得ることは非常に難しい。理由としては、検出器のエネルギー分解能によって $0\nu\beta\beta$ モードのピークも広がりを持つことや、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期が非常に長いために信号数が少ないことなどが挙げられる。この半減期に対する感度の指標として

$$T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} \propto (\ln 2) \eta \epsilon \frac{N_A}{A} \sqrt{\frac{MT}{b\Delta E}} \quad (1.43)$$

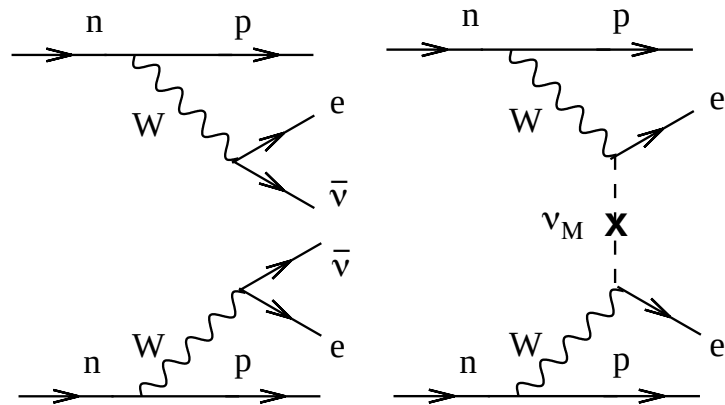


図 1.6: 二重ベータ崩壊 (左) とニュートリノを伴わない二重ベータ崩壊 (右)[5]

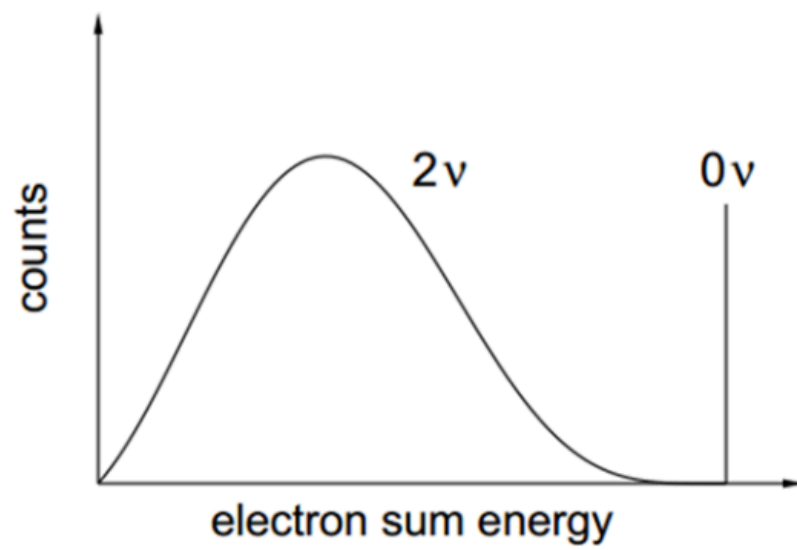


図 1.7: 二重ベータ崩壊のエネルギースペクトル

- η : 観測対象の物質に占める二重 β 崩壊核の割合
- ϵ : 検出効率
- N_A : アボガドロ数
- A : 標的物質の原子量
- M : 標的物質の質量 [kg]
- T : 観測時間 [year]
- ΔE : エネルギー分解能 [keV]
- b : バックグラウンド事象のイベントレート [$\text{kg}^{-1}\text{keV}^{-1}\text{yr}^{-1}$]

が用いられる。この式 1.43 から、 $0\nu\beta\beta$ 観測実験を行うにあたっては、二重 β 崩壊核が大量にあること、極低バックグラウンド環境であること、エネルギー分解能が優れていることなどが必要である。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験の例としては、後述する KamLAND-Zen800 実験 [6] 実験が挙げられる。KamLAND-Zen800 実験では、液体シンチレータの中に二重 β 崩壊核種の ^{136}Xe を溶かすことで $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 3.6 \times 10^{26} \text{ yr}$ (90% C.L.) という制限を与え、マヨラナ有効質量に対しても $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28-122) \text{ meV}$ という現在最も厳しい制限を与えている (図 1.8)。

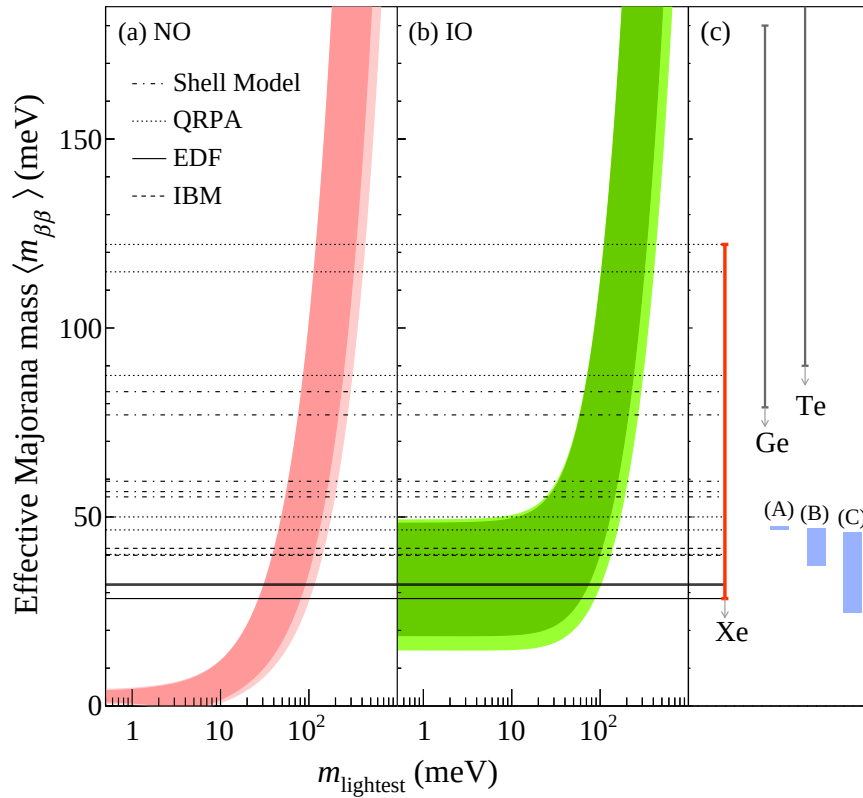


図 1.8: KamLAND-Zen800 実験でのマヨラナ有効質量への制限 [6]

第2章 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験は、KamLAND 検出器を用いた $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験である。二重 β 崩壊核として ^{136}Xe を用いた液体シンチレータ型の検出器を用いて行われている。実験は2011年から行われており、世界最高感度での観測を行っていた。この将来計画として KamLAND2-Zen 実験が現在開始に向けて準備が行われている。

2.1 KamLAND 実験

KamLAND(Kamioka Liquid-scintillator Anti-Neutrino Detector) 検出器は、岐阜県飛騨市神岡鉱山内部にある液体シンチレータ型の反ニュートリノ検出器である。図 2.1 に検出器概略図を示す。この検出器は池の山山頂約 1,000 m の地下深くに設置されているため、宇宙線ミュオンによる事象は地表の約 10 万分の 1 に低減される。KamLAND 実験では液体シンチレータの大光量を生かした 0.3 MeV の閾値と、シンチレータ中のウラン (^{238}U) とトリウム (^{232}Th) 量が $10^{-17}\sim 10^{-18}$ g/g という極低放射能環境を活かして、特に原子炉ニュートリノ観測や地球ニュートリノ観測に対して成果を上げてきた。

KamLAND 検出器は外部検出器と内部検出器の二つに大別することができる。

2.1.1 外部検出器 (Outer Detector)

外部検出器は、高さ・直径が共に約 20 m の円筒状の空洞で約 3.2 kt の純水で満たされている。この純水は外部岩盤由来の高速中性子や β 線、 γ 線を遮蔽する役割がある。また、宇宙線ミュオンが通過した際に発するチェレンコフ光を検出するための PMT も設置されており、宇宙線由来の背景事象を取り除くことに用いられている。

2.1.2 内部検出器 (Inner Detector)

内部検出器は、直径約 18 m のステンレス製球状タンクの内側部分を指す。タンクは無発光性の鉱物油であるバフファオイルで満たされており、直径 13 m のバルーンが吊り下げられている。このバルーン内は液体シンチレータ (KamLS) で満たされている。球状タンクの壁面には、1879 本の PMT が設置されており、液体シンチレータ中で起きる物理現象のシンチレーション光をこの PMT によって検出している。

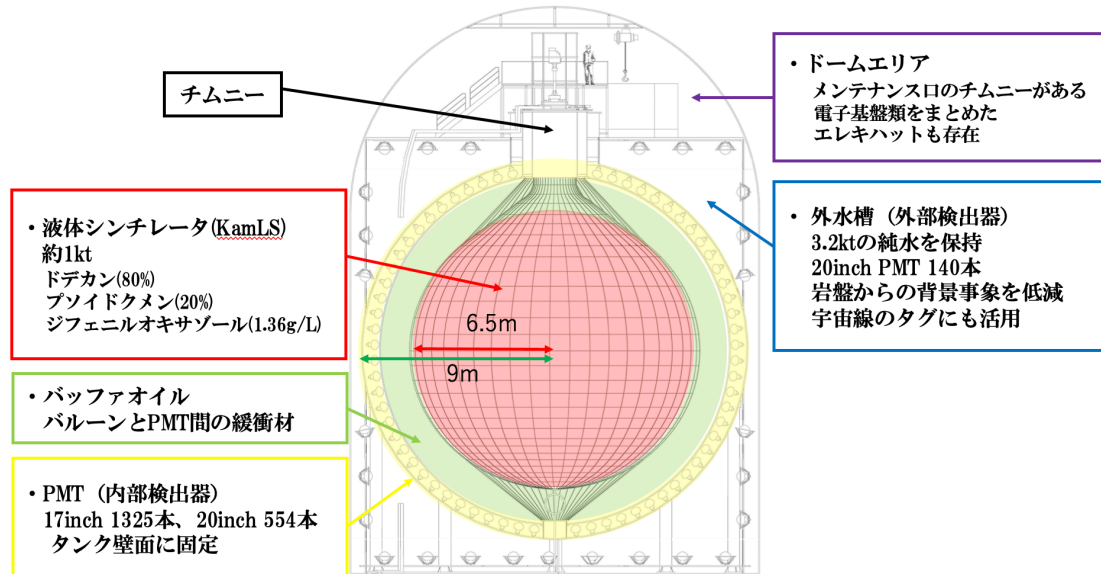


図 2.1: KamLAND 検出器の概略図

液体シンチレータ (KamLS)

シンチレータとは荷電粒子が通過した際に発光する物質の総称である。シンチレータ内に荷電粒子が通過するとその荷電粒子が持つエネルギーの一部を受け取ることでシンチレータ中の物質を励起し、その後基底状態に戻るときにそのエネルギーの差分をシンチレーション光として等方的に放出される。シンチレータ物質には固体・液体・気体や有機・無機などさまざまな形態がある。KamLAND 実験では、大規模化ができることや純化の簡便さを考慮して有機化合物である液体シンチレータ (Liquid Scintillator: LS) を約 1 kt バルーン内に入れて用いている。その成分は以下の表 2.1 に示す通りで、有機溶媒として 1,2,4-トリメチルベンゼン (プソイドクメン: PC)、発光溶質として 2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO) を用いている。ドデカン (N12) は発光過程には関係しない物質ではあるが、密度調整や透過率の低下を防ぐために配合されている。この組成の液体シンチレータは KamLAND-LS や KamLS と呼ばれている。

表 2.1: KamLS の組成

成分	分子式	密度 [g/cm ³]	比率
ドデカン (N12)	C ₁₂ H ₂₆	0.749	80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C ₉ H ₁₂	0.875	20%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	C ₁₅ H ₁₁ NO	-	1.36g/L
KamLS	-	0.77721	-

バッファオイル

バルーン外側から PMT までの空間はバッファオイル (Buffer Oil: BO) で満たされており、ドデカンとイソパラフィンが KamLS に近い密度になるように混合されている。組成は以下の表 2.2 のようになっている、バルーンにかかる荷重の調整や検出器外部から侵入する γ 線を吸収する役割を担っている。

表 2.2: バッファオイルの組成

成分	分子式	密度 [g/cm ³]	比率
ドデカン (N12)	C ₁₂ H ₂₆	0.749	53%
イソパラフィン	C _n H _{2n+2}	0.795	47%
バッファオイル	-	0.77690	-

アウターバルーン

内部検出器内の液体シンチレータを保持しているバルーンはアウターバルーン (Outer Balloon: OB) と呼び、直径 13 m のナイロンとエチレン-ビニルアルコール共重合体を材質とした五層のフィルムで作られている。このバルーンは 44 本のケプラーロープで吊るされている。

光電子増倍管 (Photomultiplier Tube: PMT)

光電子増倍管 (PMT) は 1 光子程度の微弱な光も検出し、電気信号に変換する検出器であり、一般的な構造は以下の図 2.2 のようになっている。PMT の光電面にシンチレーション光が入射すると光電効果により光電子が放出される。その光電子が電子増倍部で収束電極によって加速されダイノードへ導かれ、ダイノードで衝突し二次電子を放出するという過程を繰り返す、最終的には 10^7 倍程度まで増幅される。

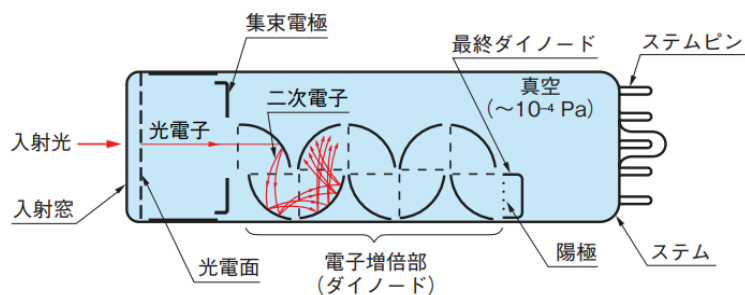


図 2.2: PMT の一般的な構造 [7]

KamLAND 実験では、内部検出器の内壁に 20 インチの PMT が 554 本、17 インチの PMT が 1325 本設置されている。また前述の通り外部検出器にも 20 インチの PMT が 140 本設置されている。実際に使用されている PMT の概略図を図 2.3 に、性能を表 2.3 に示す。

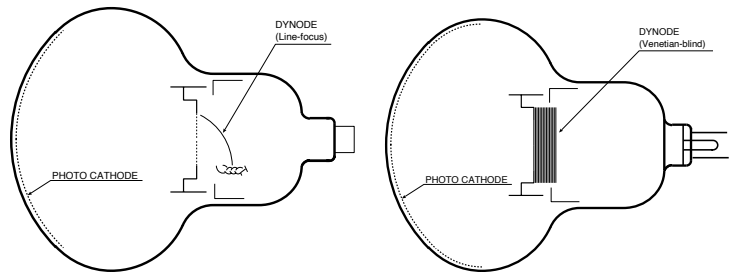


図 2.3: 17 インチ PMT(左図) と 20PMT(右図) の概略図

表 2.3: 内部検出器の 17 インチ PMT と 20 インチ PMT の性能。 λ は入射光の波長を表す。

パラメータ	17 インチ PMT	20 インチ PMT
有効光電面 (ϕ [mm])	430	460
ダイノード	ボックスライン (10 段)	ベネシアンブラインド (13 段)
量子効率 ($\lambda = 390 \text{ nm}$)	22%	23%
電子走行時間	110 ns	90 ns
電子走行時間の広がり	3.5 ns	7.7 ns
PV 比	3	1.5
ダークレート	22 kHz	40 kHz

また、外部検出器の PMT には改修工事が行われており、新しい 20 インチの PMT(Hamamatsu R3600-06MOD) が使用されている。

2.2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験 (KamLAND Zero-neutrino double beta decay search) とは KamLAND 検出器を用いた $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験である。概略図を図 2.4 に示す。アウターバルーンの内側にさらにミニバルーンを導入し、その中を二重 β 崩壊核種である ^{136}Xe を溶かした液体シンチレータで満たしている。

KamLAND-Zen 実験は 2011 年から行われており、Xe の量から実験期間が区別されており、Zen-400 期間と Zen-800 期間に分けられている。

Xe 含有液体シンチレータ

KamLAND-Zen 実験では、遠心分離によって ^{136}Xe の同位体比約 91% にまで濃縮されたキセノンを溶かした液体シンチレータが使用されており、これは Xe-LS と呼ばれている。組成は以下の表 2.4 に示す。Xe を溶かし込む際に生じる液体シンチレータの密度増加を調整するために組成を KamLS で使用されているドデカンではなくデカンへ変更した。また、Xe を溶解することによって生じる液体シンチレータの発光量の低下 (クエンチング) を補うために PPO の量を KamLS の約 2 倍の 2.7 g/L に増加している。

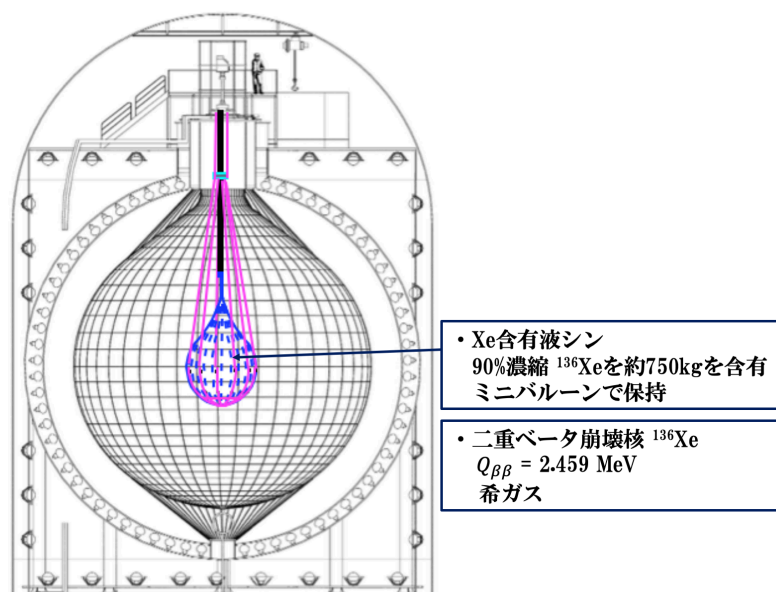


図 2.4: KamLAND-Zen 実験の概略図

表 2.4: Xe-LS の組成

成分	分子式	密度 [g/cm ³]	比率
デカン (N10)	C ₁₀ H ₂₂	0.735	82.3%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C ₉ H ₁₂	0.875	17.7%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	C ₁₅ H ₁₁ NO	-	2.7 g/L
Xe	-	-	3.13wt%
Xe-LS	-	0.777	-

インナーバルーン

先述の Xe-LS は KamLAND 検出機を中心部にあるインナーバルーン (Inner Balloon: IB) 内に満たされている。このバルーンはミニバルーンとも呼ばれており、強度や透過率等の観点から厚さ 25 μm のナイロンフィルムが用いられている。このインナーバルーンの構成を以下の図 2.5 に示す。Zen-400 実験で IB に含まれる U 系列の ^{214}Bi が $0\nu\beta\beta$ 探索の主要バックグラウンドの一つであったため [9]、Zen-800 実験ではクラス 1 (ISO 14644-1) のスーパークリーンルーム内で新しい洗浄方法、溶着方法も導入し、Zen-400 の IB から一桁以上 ^{238}U 量の低減に成功している [22]。ここで、ISO 14644-1 クラス 1 とは一立方メートル中に粒径 0.1 μm の微粒子の数が 10 個以下、0.2 μm の微粒子の数が 2 個以下であることを示している。

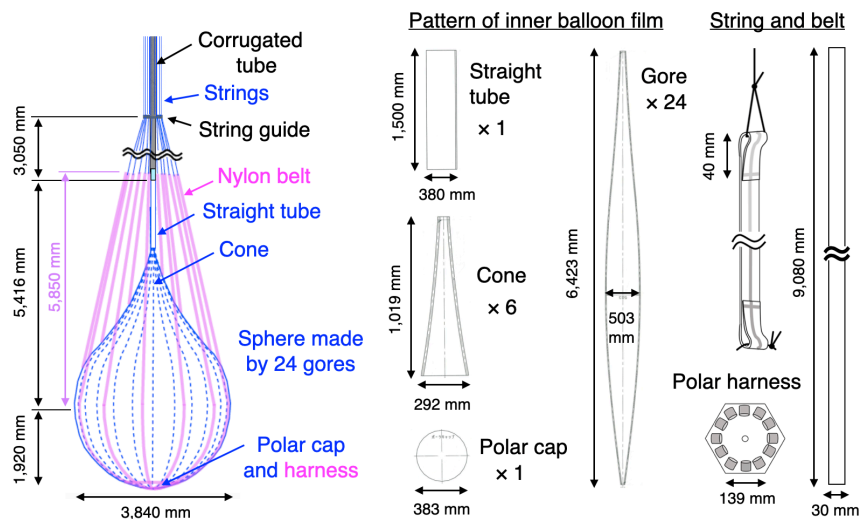


図 2.5: インナーバルーンの構成。左図はインナーバルーンの全体図、右図は各部品の形状。

2.2.1 KamLAND-Zen 400 実験

KamLAND-Zen400 実験は 2011 年 10 月から 2015 年 10 月までの実験期間は Zen-400 期間と呼ばれている。さらに、2011 年 10 月から 2012 年 6 月までを Phase-1、2013 年 12 月から 2015

年 10 月までを Phase-2 と分けられている。第一フェーズにおいては ^{136}Xe の Q 値 2458 keV 付近に ^{110m}Ag に由来する予期しないバックグラウンドが確認された。この ^{110m}Ag は自然界に存在しない放射性核種であるため、福島原発事故により生成・放出され、ミニバルーン製作時に付着したものと考えられている [23]。これを踏まえて ^{110m}Ag を除去するために液体シンチレータとキセノンの純化により不純物量を低減した Phase-2 が行われた。この純化作業によって ^{110m}Ag 事象が大幅に低減し、この二つのフェーズを合わせた解析から $0\nu\beta\beta$ の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 1.07 \times 10^{26} \text{ yr}$ (90% C.L.) という下限値と、それに対応するニュートリノ有効マヨラナ質量は $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (61-165) \text{ meV}$ という制限を与えた [9]。

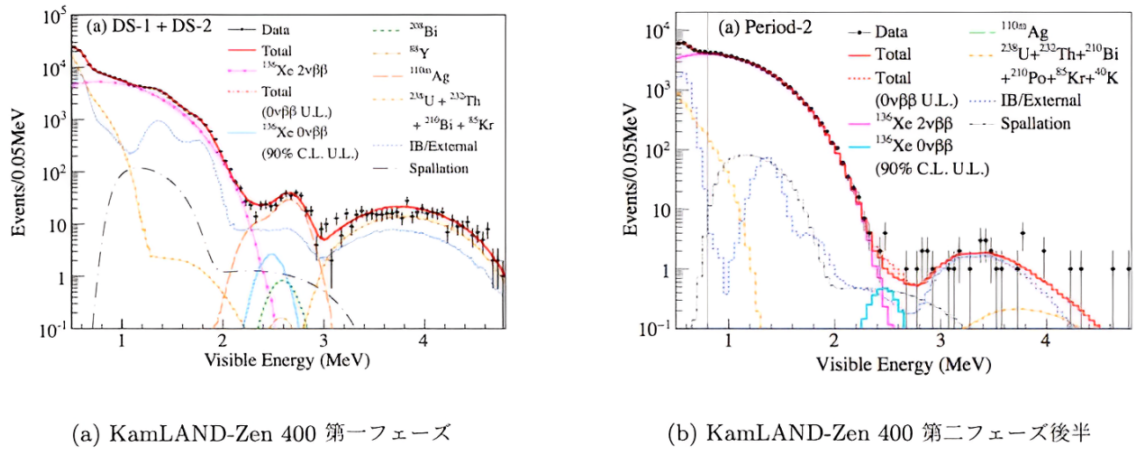


図 2.6: KamLAND-Zen400 実験のエネルギースペクトル [8][9]

2.2.2 KamLAND-Zen 800 実験

2019 年 1 月から濃縮キセノンを Zen-400 実験の約 2 倍である 745 kg に増量した KamLAND-Zen 800 実験が始まった。Xe-LS を導入した IB は Zen-400 実験に倣ってクリーン環境で作成し、バルーン起源のバックグラウンドを 10 分の 1 以下に抑えた。さらに、 ^{10}C 等の宇宙線起源バックグラウンドに対してもミュオンの飛跡に沿った発光量からシャワーの発生点を評価できるツールを開発し、 ^{10}C 事象に対して 99.3% の除去効率を実現した。この結果、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu\beta\beta} > 3.8 \times 10^{26} \text{ yr}$ (90% C.L.) という制限を与え、マヨラナ有効質量に対しても $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28-122) \text{ meV}$ という現在最も厳しい制限を与えている。エネルギースペクトルは図 2.7、マヨラナ質量についての制限は図 1.8 に示す。

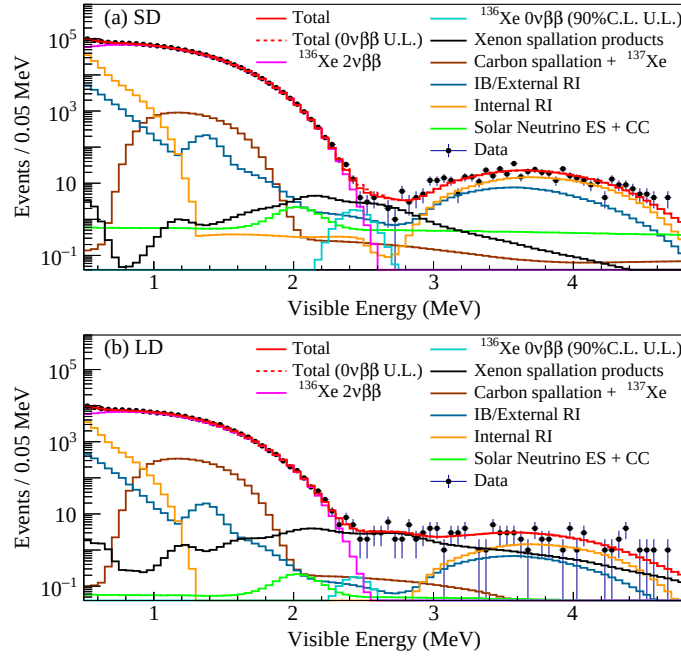


図 2.7: KamLAND-Zen800 実験で得られたエネルギースペクトル [6]。上図：シングルデータセット、下図：宇宙線による原子核破碎事象 (long lived product) データセット。

2.3 KamLAND-Zen 実験の背景事象

$0\nu\beta\beta$ 事象は非常に稀な現象であるためバックグラウンド事象の低減が非常に重要である。主なバックグラウンド事象として、 $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象や宇宙線起源の原子核破碎事象がある。ここではこれらの主要なバックグラウンドについて述べる。

2.3.1 ^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象

KamLAND-Zen 実験では ^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊が背景事象になっており、Zen800 期間では 2 番目に大きい背景事象である。 $\beta\beta$ 崩壊の検出には以下の式 (2.1)(2.2) で放出された電子が液体シンチレータを通過した際に発するシンチレーション光を PMT で検出し、そのエネルギーを測定している。

$$2\nu\beta\beta : ^{136}\text{Xe} \longrightarrow ^{136}\text{Ba} + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (2.1)$$

$$0\nu\beta\beta : ^{136}\text{Xe} \longrightarrow ^{136}\text{Ba} + 2e^- \quad (2.2)$$

先述した通り、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊のエネルギースペクトルは図 1.7 のように線スペクトルになる。実際に検出される際には線スペクトルではなく、検出器の分解能によって線スペクトルピークに幅が生まれるため、 $2\nu\beta\beta$ 崩壊のスペクトルと重なるので分解能を向上させることが必要である。

2.3.2 ^{10}C の崩壊事象

KamLAND 検出器では約 0.3 Hz 程度の頻度で宇宙線ミューオンが検出されている。このミューオンによって、液体シンチレータ中の ^{12}C が原子核破砕反応を起こして ^{10}C が生成される。生成された ^{10}C は半減期 19.3 秒、Q 値 3.6 MeV で β^+ 崩壊し $0\nu\beta\beta$ 崩壊に対するバックグラウンドとなる。ほとんどの ^{10}C は中性子の放出を伴って生成されるため、飛来したミューオン、LS による中性子捕獲、 ^{10}C の β^+ 反応の遅延同時計測をすることでバックグラウンドを低減している。

2.3.3 ^{214}Bi の崩壊事象

LS 中やミニバルーンには ^{238}U 系列の放射性不純物が存在しており、それらの核種は崩壊して ^{214}Bi を生じる。 ^{238}U の崩壊図を以下の図 2.8 に示す。 ^{214}Bi は Q 値 3.27 MeV で β 崩壊を起こす。これは ^{136}Xe の $0\nu\beta\beta$ 崩壊事象のエネルギー領域と重なるため感度の低下を招く。この感度低下を防ぐために ^{214}Bi の β 崩壊と、崩壊後に生成される ^{214}Po が α 崩壊した際に放出する α 線との遅延同時計測によって識別可能である。しかし、この α 線が IB フィルム内でエネルギーが吸収された場合、後発信号の検出が不可能である。後述する将来計画の KamLAND2-Zen 実験では IB の素材を発光性フィルムに変えることで、 α 線がフィルム内でエネルギー吸収をされた場合でも遅延同時計測を可能にする計画がある。

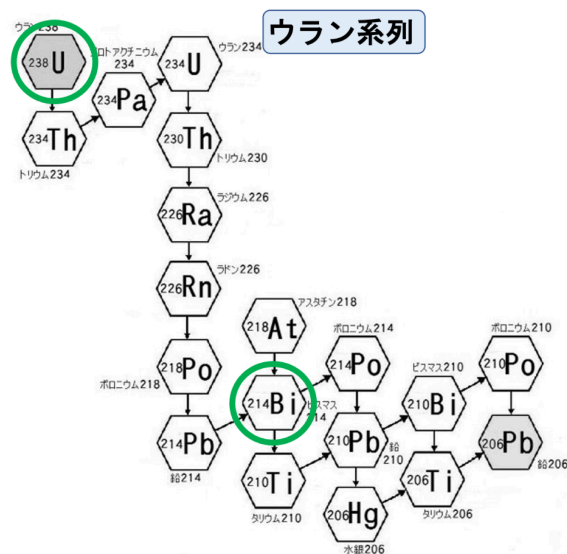


図 2.8: ^{238}U 系列の崩壊図 [10]

2.3.4 ^{212}Bi と ^{212}Po のパイルアップ事象

^{238}U とは別に ^{232}Th 系列の核種からのバックグラウンドも存在している。 ^{232}Th の崩壊図を以下の図 2.9 に示す。 ^{232}Th 系列の核種は崩壊して ^{212}Bi を生じる。これは Q 値 2.35 MeV で β 崩壊し、 ^{212}Po が半減期 $0.3\ \mu\text{s}$ で α 崩壊して α 線 (8.8 MeV) を放出する。この β 崩壊、 α 崩壊は同一イベントウィンドウ内で起こるためパイルアップした信号として観測され、最終的な α 線は液体シンチレータ中ではクエンチングの影響で 0.73 MeV の信号として観測される。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索において、注目するエネルギー領域は 2.35–2.70 MeV であり、このパイルアップ事象と重なるためバックグラウンドとなりうる [24]。

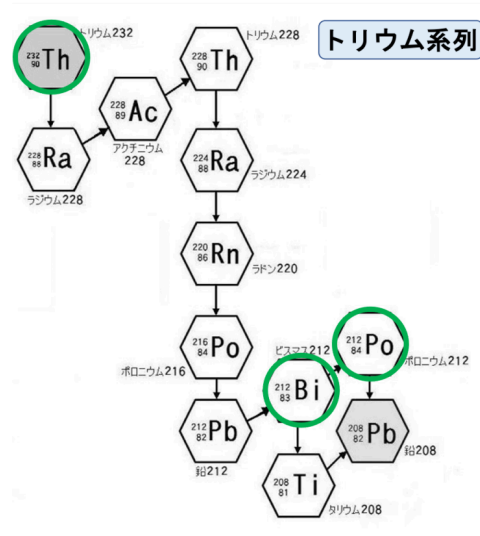


図 2.9: ^{232}Th 系列の崩壊図 [10]

2.3.5 ^8B 太陽ニュートリノ + ^{136}Cs (solar ν)

ニュートリノの発生源は宇宙空間や地球内部、原子炉など様々なものが存在し、KamLAND に飛来している。 $0\nu\beta\beta$ 探索実験では太陽から飛来するニュートリノが背景事象になる。太陽ニュートリノのうちで直接 $0\nu\beta\beta$ 探索実験の背景事象になるのは ^8B 太陽ニュートリノによる電子散乱事象である。太陽から飛来するニュートリノは、起源となる原子核反応過程によって種類が分かれているが、そのうち ^8B 太陽ニュートリノは



という過程で生じるニュートリノである。標準太陽モデル [25] にニュートリノ振動を考慮した場合の計算から 4.87 event/day/kton と見積もられている。これに加えて、太陽ニュートリノが以下の式 (2.4)

$$^{136}\text{Xe} + \nu_e \longrightarrow ^{136}\text{Cs} + e^- + \gamma \quad (2.4)$$

のように ^{136}Xe と荷電カレント反応することで生じる ^{136}Cs の β 崩壊も背景事象となる。

$$^{136}\text{Cs} \longrightarrow ^{136}\text{Ba} + e^- + \bar{\nu}_e \quad (2.5)$$

Xe-LS におけるイベントレートはその反応断面積 [26] から計算されており、0.8 event/day/kton と見積もられている。

2.4 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験では世界最高感度で $0\nu\beta\beta$ 崩壊事象探索を行っていたが、実際にこの事象の観測には至らなかった。そこで機械学習を用いた位置再構成、エネルギー再構成、バックグラウンド除去能力の向上といったソフトウェア関連の改良、デッドタイムフリーエレクトロニクスを導入による宇宙線起源のバックグラウンド除去能力の他に、以下のような検出器に改良を施した KamLAND2-Zen 実験が計画され、現在研究開発が進められている。

^{136}Xe の増量および Xe-LS 中の PPO の増量による発光量の増加

先述の通り、KamLAND-Zen800 実験では濃縮 Xe が 745 kg 使用されているが、約 1000 kg への増量が計画されている。Xe-LS の増量に伴ってミニバルーンの直径を 3.8 m から約 4 m に拡大することが予定されている。また Xe を LS に溶かし込むことで最大 20% 程度のクエンチングが起こり、これは PPO を 4.0g/L~4.5g/L 程度まで増量することで改善されることが先行研究からわかっている [27]。

高量子効率 PMT の導入

PMT における量子効率とは、光子が光電面に入射して光電子へ変換される際の確率のことである。この量子効率は入射する光子の波長によっても変化し、量子効率が高いほど検出効率や信号の大きさが向上する。KamLAND-Zen 実験で使われていた 17 インチ PMT の量子効率は最大でも 20% 程度であるのに対して、KamLAND2-Zen で使用予定の 20 インチ PMT の量子効率は最大およそ 30% である。これにより、1.9 倍の集光量が見込まれている。

集光ミラーの導入

KamLAND-Zen 実験において PMT の被覆率は 34% 程度である。そこで、PMT に多角形型の集光ミラーを取り付けることで実質的な光電面の被覆率の向上が計画されている。この集光ミラーを導入することで集光率が 2 倍以上向上することが期待されている [28]。

発光性ミニバルーン PEN と波長変換剤 Bis-MSB の導入

先述の通り、KamLAND-Zen 実験のバックグラウンドとして ^{214}Bi の β 崩壊 (Q 値: 3.27 MeV) がある。この現象は、崩壊後の ^{214}Po が放出する α 線との遅延同時計測により識別が可能であるが、KamLAND-Zen 実験でのナイロン製 IB フィルム内では α 線のエネルギーが吸収された場合、遅延同時計測が不可能になっている。そこで発光性を有するフィルムを用いたミニバルーンを使用することで、図 2.10 のようにフィルム内でエネルギーを落とした α 線も検出することができ、 ^{214}Bi の識別能力を向上させることが計画されている。この発光性フィルムの素材候補としてポリエチレンナフタレート (Polyethylene Naphthalate: PEN) が考えられている。PEN の構造式を図 2.11 (上) に示す。PEN フィルムを用いることで ^{214}Bi 由来のバックグラウンドは 99.7% 低減できると見込まれている [29]。

一方で、PEN フィルムを導入した場合、液体シンチレータの発光溶質である PPO の発光波長 (350~370nm にピーク) では PEN フィルムを透過せず、バルーン内部の発光はバルーンの外側へ届くことができなくなる (図 2.12)。そのため、より長波長側への波長変換をする必要があり第二発光溶質として波長変換剤である Bis-MSB の導入が計画されている。Bis-MSB の構造式を図 2.11 (下) に示す。また、PEN フィルムを導入しない場合であっても IB 内の LS のみに Bis-MSB を導入することで検出光量が 1.37 倍に増加することが期待されている [27]。

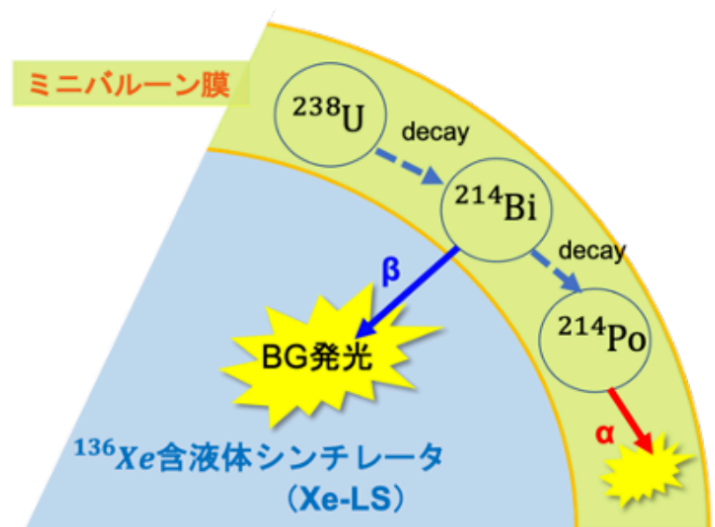


図 2.10: ミニバルーンにおける ^{214}Bi バックグラウンド事象を除去するイメージ図

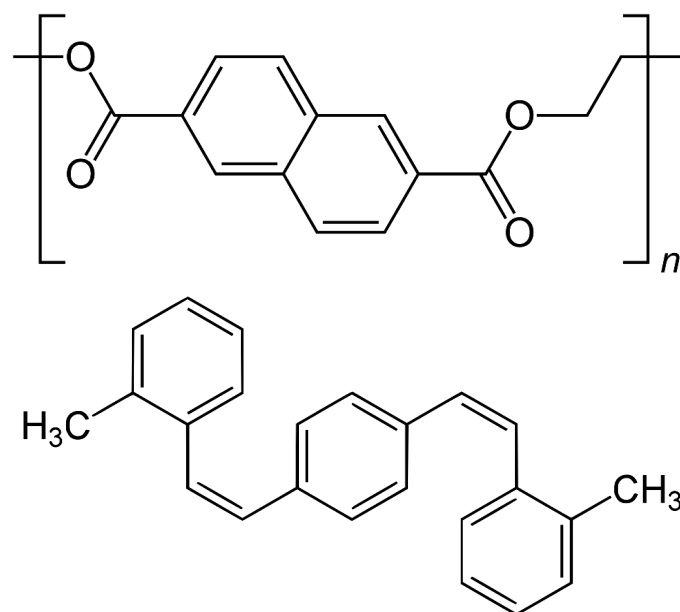


図 2.11: PEN の構造式 (上) と Bis-MSB の構造式 (下)

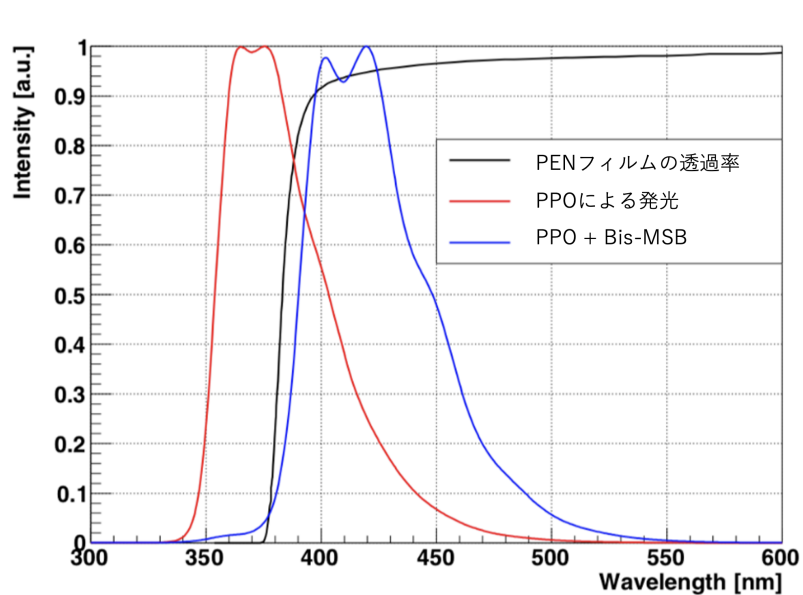


図 2.12: PEN の透過率、Bis-MSB の有無による LS の蛍光スペクトルの違い [10]

2.5 放射線不純物量の要求値

KamLAND2-Zen 実験での $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索において、先述の ^8B 太陽ニュートリノと電子との散乱事象は低減不可能なバックグラウンドであり、そのほかのバックグラウンドについても ^8B 太陽ニュートリノのバックグラウンドレートと同程度になるように要求値を考える。PEN フィルムに対する放射性不純物量の要求値は ^{238}U 、 ^{232}Th ともに $\mathcal{O}(10^{-12})$ g/g = $\mathcal{O}(1)$ ppt と与えられている [29]。

次に、Bis-MSB に対する要求値を評価する。図 2.13 に KamLAND-Zen800 実験で観測されている U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレートを示す。KamLAND-Zen800 実験において Xe-LS 中に含まれている U 系列は 1.5×10^{-17} g/g と設定し、Th 系列は 5.0×10^{-16} g/g と見積もられ [24]、U 系列については 1 桁以上太陽ニュートリノのバックグラウンドレベルよりも少なかったため、要求値として 1.5×10^{-16} g/g、Th 系列については太陽ニュートリノのバックグラウンドレベルと同程度であるため 5.0×10^{-16} g/g と設定した。この要求値から、Bis-MSB を Xe-LS 中に 15 mg/L 溶解する [27] と考えると、Bis-MSB 1 g あたりの ^{238}U 、 ^{232}Th 量の要求値はそれぞれ 1.0×10^{-11} g/g、 3.0×10^{-11} g/g と求められる。

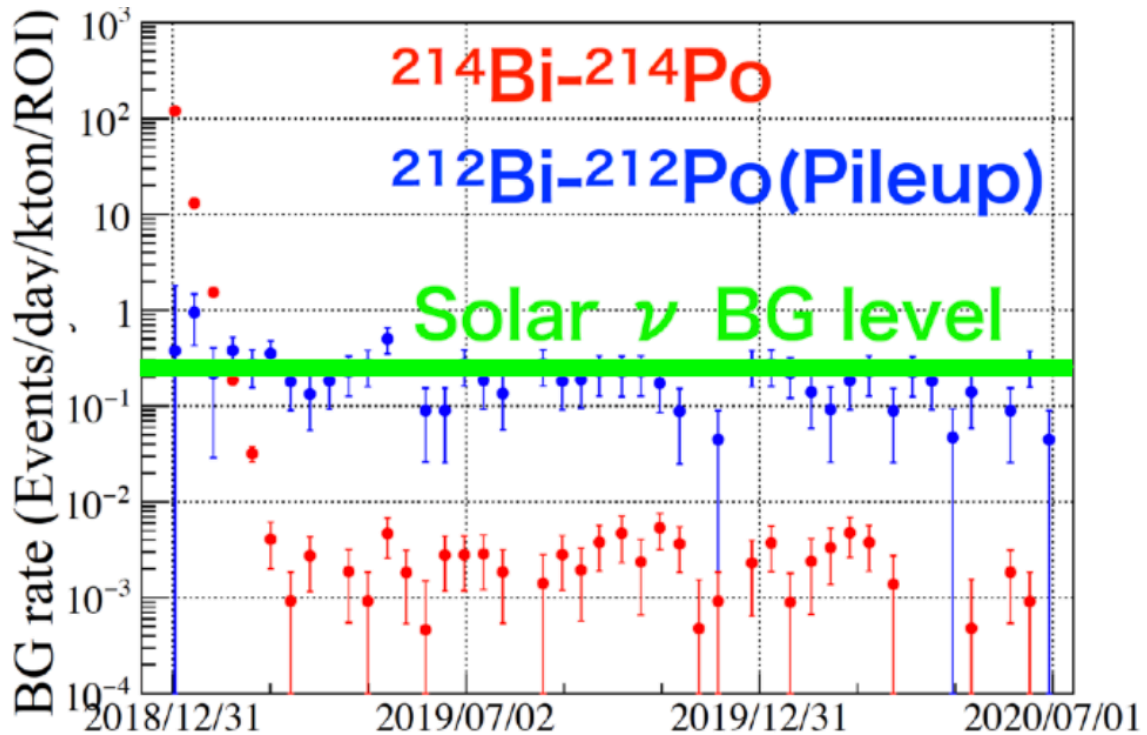


図 2.13: KamLAND-Zen800 実験で得られた U 系列、Th 系列、太陽ニュートリノのバックグラウンドレート [11]

PEN フィルムと Bis-MSB の $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索における放射性不純物量の要求値を表 2.5 に示す。ただし、1 ppt = 10×10^{-12} g/g_{被測定物} であり、以降は被測定物中の濃度として ppt を用いる。

表 2.5: KamLAND2-Zen の放射性不純物量の要求値 ($1 \text{ ppt} = 10^{-12} \text{ g/g}_{\text{試料}}$)

	$^{238}\text{U}[\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th}[\text{ppt}]$
PEN フィルム	$\mathcal{O}(1)$	$\mathcal{O}(1)$
Bis-MSB	10	30

先行研究における PEN フィルム内の放射性不純物量の分析結果、および別会社の PEN フィルム中の放射性不純物量分析を業者に依頼した測定結果を以下の表 2.6 に示す。ここから PEN フィルムについては要求値に近い値であることが示唆されている。

表 2.6: PEN フィルム中の放射性不純物量の測定結果。B、C 社製 PEN フィルムの結果は業者に分析を依頼して得た測定結果である。

	$^{238}\text{U} [\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th} [\text{ppt}]$
A 社製 PEN フィルム (25 μm 厚、フィラー無し)[30]	5.4 ± 0.7	6.2 ± 0.5
B 社製 PEN フィルム (50 μm 厚、タルク無し)	< 10	< 10
C 社製 PEN フィルム (25 μm 厚、フィラー有り)	< 10	< 10
要求値	$\mathcal{O}(1)$	$\mathcal{O}(1)$

次に、先行研究での Bis-MSB の放射性不純物量の測定結果を以下の表 2.7 に示す。この結果から、ロットごとに放射性不純物量に大きな差があること、Bis-MSB は PEN フィルムと比べてより純化が必要なレベルの放射性不純物量であることがわかっている。したがって本研究ではまず Bis-MSB のロット依存性の確認をしたのち、Bis-MSB の純化に焦点を当てて研究を行った。

表 2.7: 先行研究における Bis-MSB の放射性不純物量の測定結果 [30]

	$^{238}\text{U} [\text{ppt}]$	$^{232}\text{Th} [\text{ppt}]$
ロット A	167 ± 5	192 ± 7
ロット B	603 ± 21	352 ± 8
要求値	10	30

第3章 放射線不純物量の測定方法

前章で述べた通り、KamLAND2-Zen で使用予定の有機材料中に含まれる放射線不純物量を測定するには ppt (10^{-12} g/g) レベルの感度での微量分析が必要である。本研究では ^{238}U および ^{232}Th を対象に、図 3.1 に示す筑波大学放射線・アイソトープ地球システム研究センター (CRiES, Center for Research in Radiation, Isotopes, and Earth System Sciences) の Agilent8800 トリプル四重極誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて測定を行った。この章では ICP-MS の測定原理、測定に用いる試料作成方法および作成時の環境について述べる。

3.1 ICP-MS

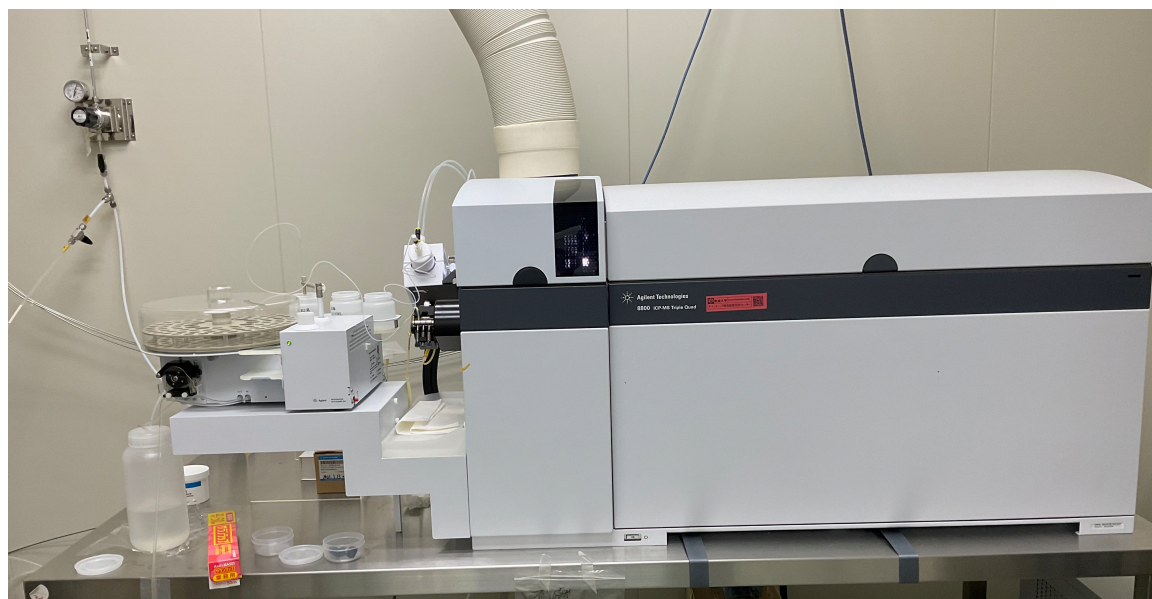


図 3.1: 本研究で使用した ICP-MS(Agilent8800)

3.1.1 動作原理

ICP-MS は多くの元素を同時に測定可能かつ ppt レベルでの微量元素の分析が行えるため、幅広い分野で用いられている。図 3.2 に、本研究で用いたトリプル四重極 ICP-MS 装置の構成

を示す。

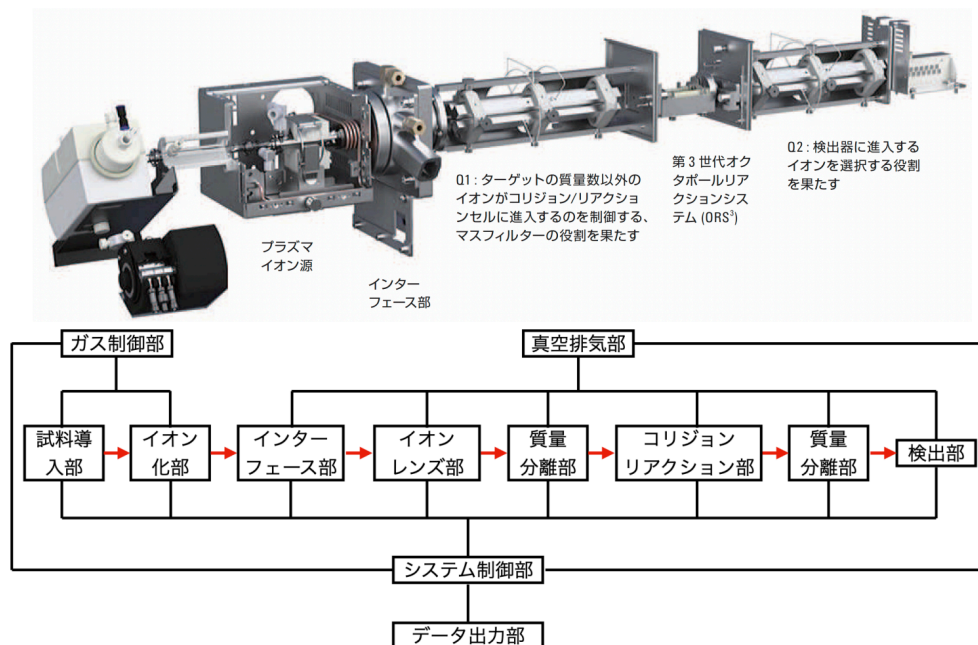


図 3.2: ICP-MS/MS(ICP-QQQ) 装置の構成 [12]

試料導入部

図 3.3 に試料導入部の写真を示す。本研究ではオートサンプラーを使用した。オートサンプラーは、所定の場所にセットした試料溶液にニードルを挿入し、ペリスタルティックポンプにより試料溶液を吸い上げてネブライザへ導入するものである。

ネブライザでは、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用しており、溶液を粒径 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ を最多とする霧状にした上でスプレーチャンバーに導入される。粒径の大きな霧を大量にイオン化部へ導入するとプラズマの温度が下がり試料に対するイオン化効率が落ちるため、スプレーチャンバーにおいて粒径の大きな霧はドレインに捨てられ粒径 $5\ \mu\text{m}$ 程度の霧が選択される。これにより吸い上げられた試料のうち約 1% がイオン化部に導入される。

イオン化部 (ICP)

ICP を保持するプラズマトーチを図 3.4 に示す。中心管をキャリアガスが流れ、その外側にはプラズマの維持とプラズマがトーチに接触して損傷することを防止することを目的とする補助ガスが流れている。そして最も外側にはプラズマガス（アルゴンガス）が流れる。トーチ

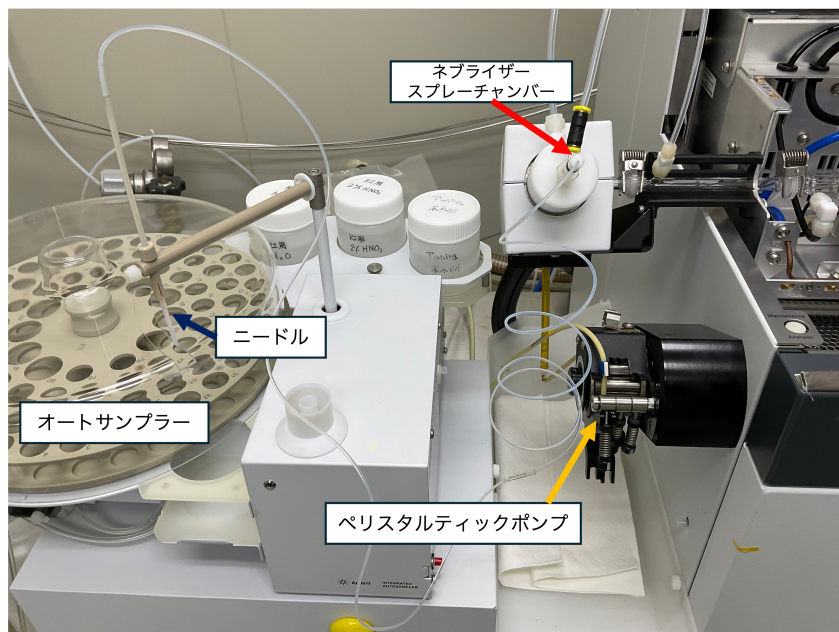


図 3.3: ICP-MS の試料導入部。オートサンプラーにセットされた試料溶液にニードルが挿入され、ペリスタルティックポンプによって吸い上げられネブライザー、スプレーチャンバーに導入される。

チ外周の誘導コイルには高周波電力が印加され、それにより発生した電磁場によって電子とアルゴン原子の衝突が繰り返される。この衝突でアルゴン原子が継続してイオン化されることで高温高密度のプラズマが形成、維持される。ICP ではドーナッツ状のプラズマが形成されるため、ネブライザによって噴霧されたエアロゾルが容易にプラズマ内に導入されて、エアロゾルが通過する中心部周辺の高温プラズマで脱溶媒、解離、原子化、イオン化されるようになる。

インターフェース部

図 3.5 にインターフェース部の概略図を示す。アルゴンプラズマでイオン化された後は、四重極型質量分析計が動作する 10^{-4} Pa のオーダーの真空部にイオンを引き込む必要がある。インターフェース部は 300 Pa 程度の真空を形成している領域であり、サンプリングコーンと呼ばれる円錐形の金属板に設けた 1 mm の微小なオリフィス (孔) を経由して大気圧から真空計へと差動排気システムによって導入される。その後続くスキマーコーンによってプラズマ中のイオンが抽出される。

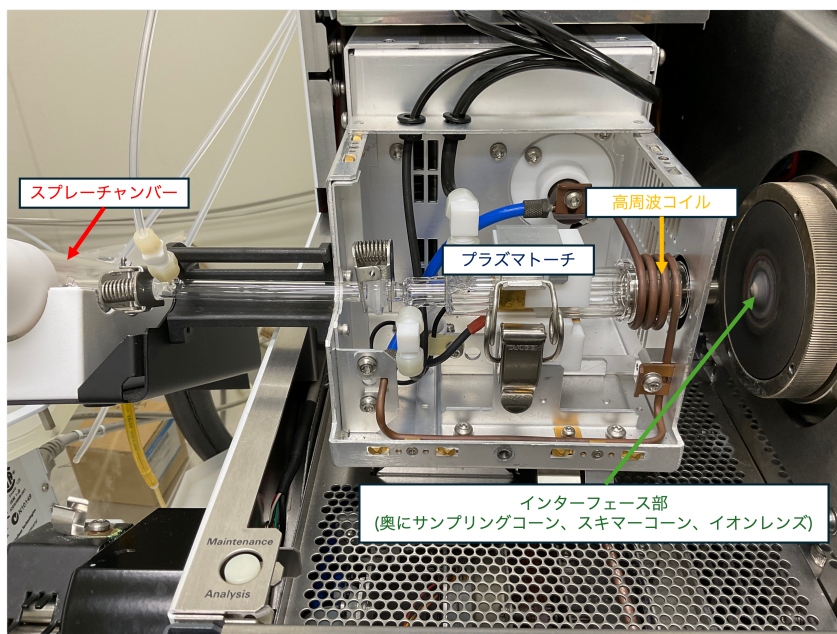


図 3.4: ICP-MS の試料導入部に対応するスプレーチャンバー、イオン化部に対応するプラズマトーチの写真

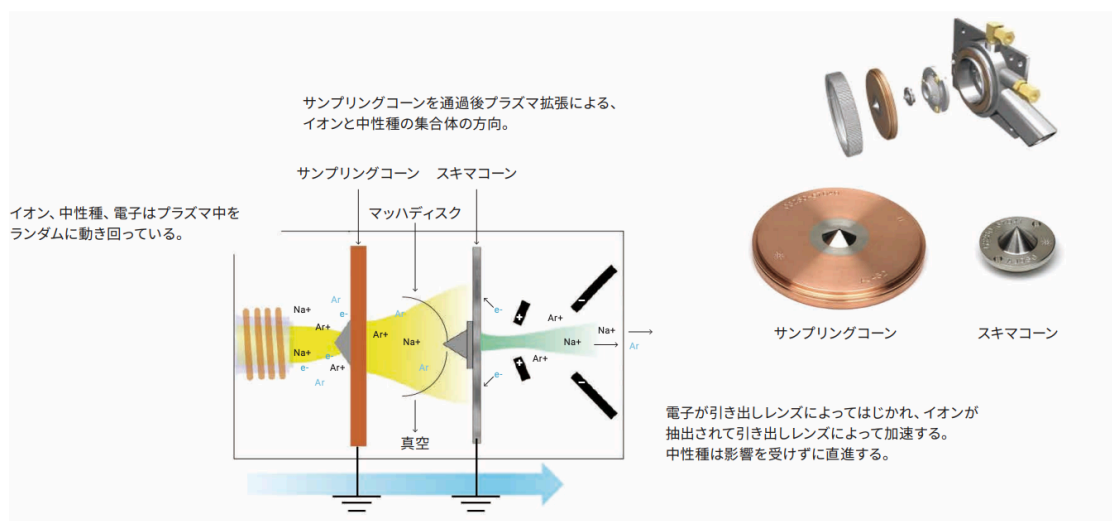


図 3.5: インターフェース部の概略図 [13]。正電荷イオンが抽出されて加速される。

イオンレンズ部

イオンレンズ部は、スキマーコーンの直後に配置された静電レンズ群のことであり、プラズマからのイオンの引き出し、続く質量分析計やコリジョンリアクション部の入口へのイオンの集約という役割を持つ。イオンレンズでは形成された電場によりイオンを偏向させたり、直進する紫外線を遮光板等で遮るなどをし、イオンのみを分離する機構が設けられている。レンズの種類として、x-レンズと呼ばれる型のレンズと s-lens と呼ばれる型のレンズが存在する[31]。先行研究まではより高感度な s-lens を用いていたが、本研究では s-lens の取り付け部の故障により x-lens を用いた。このレンズの変更は、本研究で目標としている 10 ppt レベルでの測定感度には問題ないことが分かっている。



図 3.6: S-lens(左) と X-lens(右)

質量分離部、コリジョン・リアクション部

質量分離部はイオンレンズから入射したイオンを、真空中のイオンに対する電場・磁場の効果を利用してイオンの比電荷（質量と電荷の比: m/z 値）ごとに時間・空間的に分離する部分である。四重極型質量分析計では4本の電極ロッドに適当な直流電流と交流電流を与えることで特定の比電荷 (m/z 値) を持つイオンだけを検出部に搬送される。

コリジョン・リアクション部は、プラズマを構成するアルゴンとその不純物、試料溶媒である水や溶液添加物由来の目的元素以外の多原子イオンが引き起こす干渉の除去、低減するための機構である。このうち、ヘリウムなどの不活性ガスとの衝突により干渉を低減するものをコリジョン、反応性ガスとの反応によって干渉を低減するものをリアクションと呼んでいる。

検出部

検出部は、質量分離部で選別されたイオンを検出し、読み取り可能な信号に変換する部分である。二次電子増倍管によって検出したり、イオン衝突により生成した電子をシンチレー

タで光子に変換し、光電子増倍管によって光として検出する部分である。

3.1.2 測定条件

ICP-MS の設定は以下ようになっており、この条件で溶液中の ^{238}U 、 ^{232}Th の測定を行った。

表 3.1: ICP-MS の測定条件

設定パラメータ	数値・仕様
ネブライザ	ガラス製、試料吸上量 400 $\mu\text{L}/\text{min}$
イオンレンズ	x-レンズ
ポンプの回転数	0.1 rpm
キャリアガス流量	1.1 L/min
積分時間	3 秒
繰り返し測定回数	3 回

測定前のチューニング

ICP-MS を用いて測定する前には、測定感度の向上を目的としてイオンレンズや質量分離器についてのパラメータを調節してチューニングを行った。このチューニングでは電子増倍管の調整や、ピークの形・分解能のチェック等が自動で行われる。またプラズマトーチの位置や、トーチの端とサンプリングコーンの間の距離を手動で調整してパラメータを最適化した。

こういったチューニングの際には、一般に既製品のチューニング用溶液を用いて全元素に対して感度が出るように調整をする。本研究では ^7Li 、 ^{59}Co 、 ^{89}Y 、 ^{205}Tl 、 ^{140}Ce を含む標準的なチューニング溶液でチューニングを行った。

定量方法

本研究では得られたカウント数から固体中濃度 [g/g] を得る方法として検量線法を用いた。検量線法とは濃度既知の目的元素が含まれた標準溶液を用いて、カウント数と濃度の関係を求めたのち、未知試料の濃度を求める手法である [32]。本研究では標準溶液 XSTC-331 を TAMAPURE-AA-100 グレードの硝酸 [33](0.45 mol/L) で希釈し、1 ppt、5 ppt、10 ppt、50 ppt、100 ppt に対応するよう作成した試料と、標準溶液を含まない試料 (0 ppt に対応) の計 6 種類を測定することで検量線を作成した。なお、以降断りのない限り硝酸は TAMAPURE-AA-100 グレードの硝酸 [33] を指す。

5 章で述べている有機物中の ^{238}U 、 ^{232}Th 量を定量する方法として Patterson's plot(パターンズプロット) 法を用いた [34]。Patterson's plot 法とは被測定試料の重量を変えた試料を複数個測定し、横軸に被測定試料の重量、縦軸に ^{238}U 、 ^{232}Th 量をプロットすることでその傾きが被測定試料の固体中の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度に対応するという手法である。

3.2 ICP-MS の測定下限

ICP-MS そのものの検出下限値は超純水の測定結果から以下式 3.1 から計算できる。

$$\text{装置の検出下限値} = \frac{3 \times (\text{CPS の標準偏差})}{\text{検量線の傾き}} \quad (3.1)$$

この式から計算される装置自身の検出下限値は ^{238}U は $1.1 \times 10^{-15} \text{ g/g (1.1 ppq)}$ 、 ^{232}Th は $8.1 \times 10^{-15} \text{ g/g (8.1 ppq)}$ であると計算されている [35]。

3.3 有機材料の前処理方法

ICP-MS を用いて Bis-MSB などの有機物中の ^{238}U 、 ^{232}Th を測定する場合は、有機物を完全に分解したのちに硝酸溶液化する必要がある。有機物を分解する方法としては、酸を用いて加熱分解処理を行う湿式分解法と、試料を直接加熱して有機物を二酸化炭素として除去する乾式灰化法がある。これらの手法について以下の表 3.2 にまとめる。

表 3.2: 有機物の前処理方法

	乾式灰化法	湿式灰化法
方法	高温で加熱	無機酸によって酸化
長所	処理時間が短い 検出下限が低い	目的元素の揮発がない
短所	一部の元素が揮発する	処理時間が長い 検出下限が高い 酸の成分由来の妨害が発生する

表 3.2 からわかる通り、湿式分解法は試料を分解するために多量の酸を使うために耐酸性ドラフトが必要であることや、酸に含まれる ^{238}U 、 ^{232}Th を考慮する必要がある。そのため本実験では図 3.7 のマイルストーン社製マイクロ波灰化装置 PYRO を用いた乾式灰化法を用いた。この装置はマイクロ波灰化装置、マッフル炉、コントロールターミナルから形成されている。マッフル炉は炭化ケイ素製の発熱体が備えられており、マイクロ波を吸収し炉内の温度を上昇させる。このマイクロ波は発熱体に均一に照射されるため炉内の温度は均一になる。この炉内の温度や段階的な変化はコントロールターミナルによって詳細に設定することができる上に、マイクロ波出力は設定温度に合わせてコントロールされている。なおこの灰化処理による ^{238}U 、 ^{232}Th の汚染は十分に小さいことが先行研究からわかっている [30]。

3.4 実験環境

本研究は非常に低いレベルの ^{238}U 、 ^{232}Th を測定しなければならないので、実験環境もクリーンな環境である必要がある。本研究では、試料の準備を東北大学のクリーンルームで行

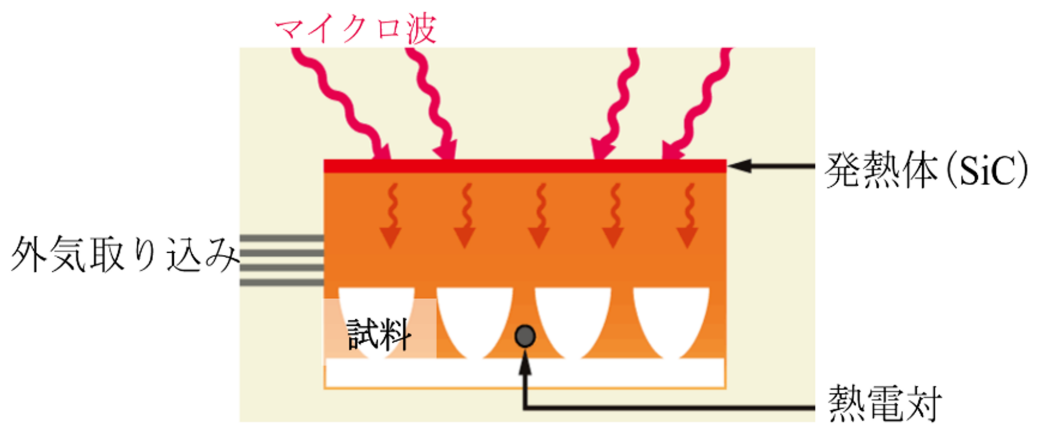
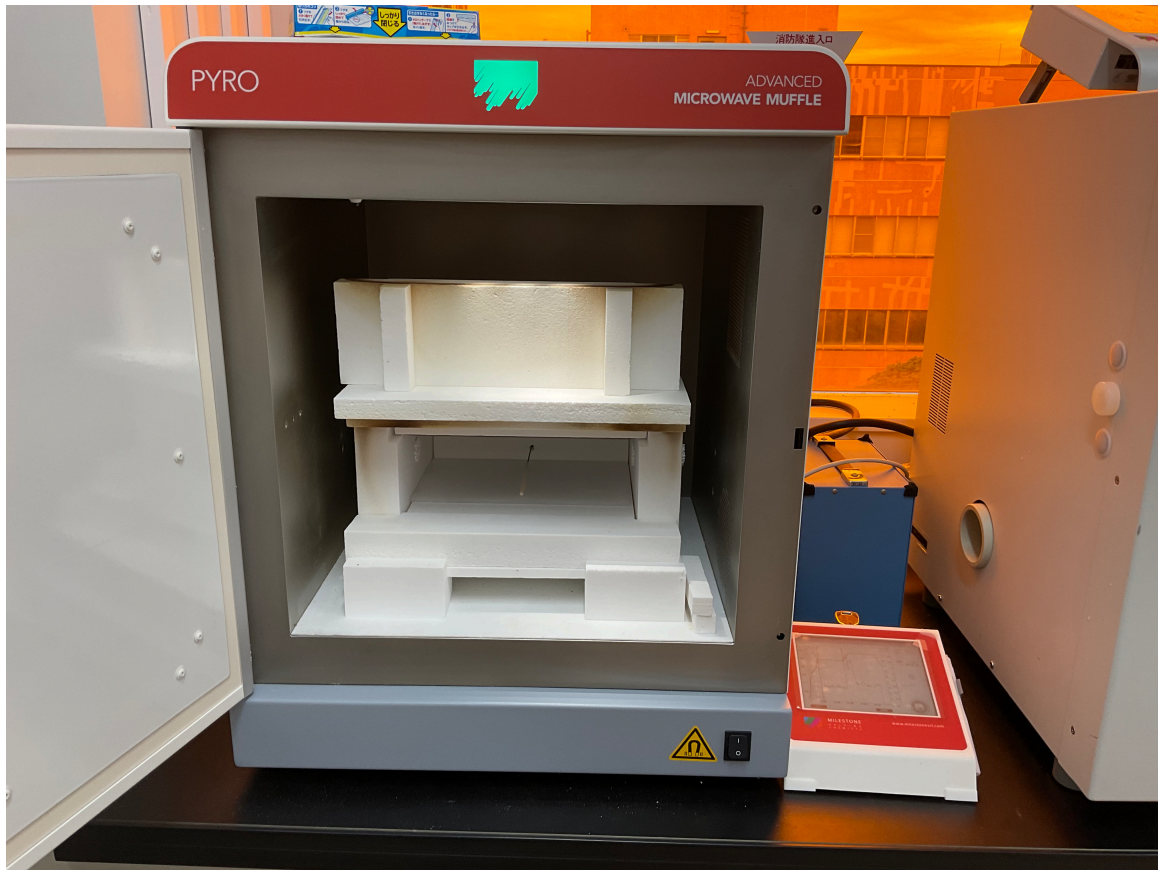


図 3.7: 灰化炉の写真と概念図

い、試料の灰化などの前処理と ICP-MS を用いた測定は筑波大学で行った。

3.4.1 東北大学のクリーンルーム

東北大学での実験試料準備はニュートリノ科学研究センターにあるクリーンルーム内で行った。クリーンルーム内に4台、クリーンスーツ着脱所には1台の HEPA フィルターが設置されている。また本研究においては水道水からオルガノ社製のフィルターとイオン交換樹脂を用いて生成された、比抵抗値 $18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ の超純水を使用した。この超純水は、器具や機の洗浄から硝酸の希釈等に使用した。超音波洗浄機は器具の洗浄に用いた。分析天秤は島津製作所製 AP-135W で最小表示 0.01 mg での秤量が可能であり、Bis-MSB の秤量に用いた。クリーンルーム内での作業開始前には使用器具、机は超純水で濡らしたクリーンクロスで拭き、床の清掃を行ったのち、リオン株式会社製パーティクルカウンター KC-52 を用いて作業する場所の粒子数を測定して十分に低いことを確認してから作業を開始した。

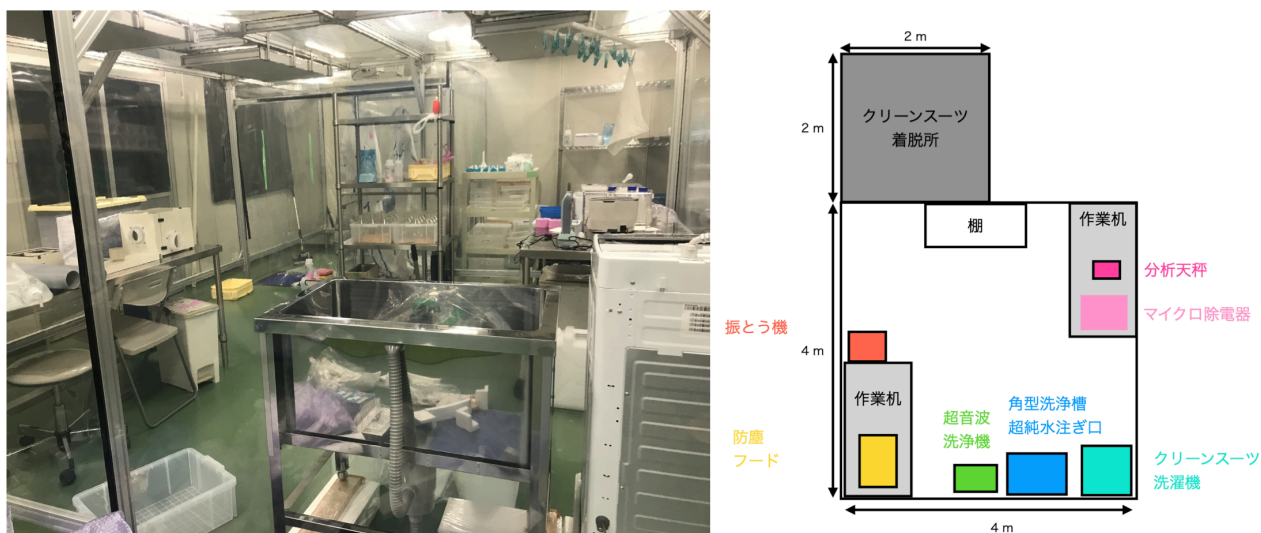


図 3.8: 東北大学に整備したクリーンルームの写真とレイアウト

表 3.3: 東北大学クリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、2.83 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。全て机などの上から 32.2 cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83 L/min であり、表の数字は 1 分間の測定結果である。

測定地点	粒子径 [μm]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
部屋中央床上 32.2 cm	3.53×10^3	1.41×10^3	1.06×10^3	3.53×10^2	3.53×10^2
机の上 32.2 cm、HEPA フィルター直下	0	0	0	0	0

使用器具、容器の洗浄方法

本実験で用いた器具や容器は以下のような洗浄を行い、表面に付着する塵などによる汚染の低減を行った。図 3.9 (左) に示したものは、筑波大学に試料等を郵送する際に用いたチャック付きポリ袋（ユニパック）である。これは裏返しにして、図 3.9 (右) に示す樹脂製角型容器（ハイパック）内に 0.15 mol/L 硝酸を満たして 3 日以上つけ置く。その後使用直前まで超純水につけ置き、最後に超純水ですすいだ後 HEPA フィルター直下で風乾した。

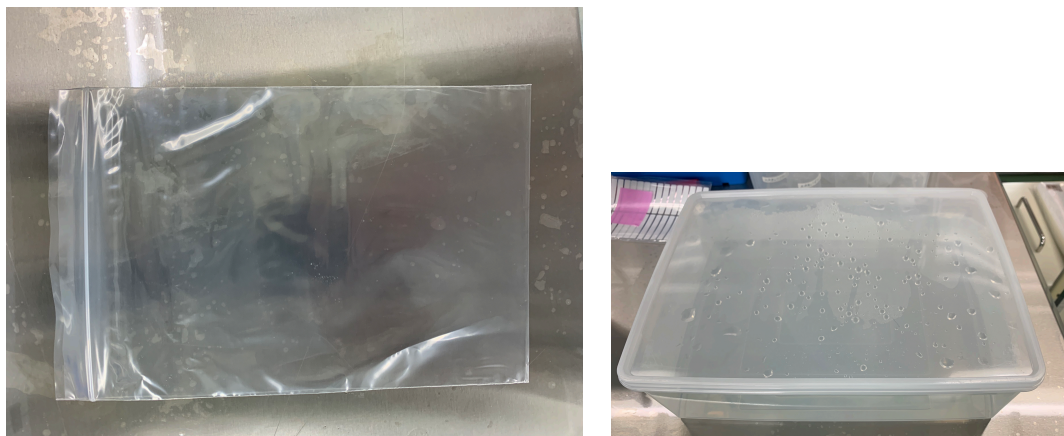


図 3.9: (左) 試料の輸送に用いたチャック付きポリ袋 (ユニパック) と (右) 樹脂製角型容器 (ハイパック)

3.4.2 筑波大学の実験環境

筑波大学では図 3.10 に示すようなクリーンルームで、有機物の灰化や溶液化などの試料調整を行った。実際の写真を図 3.11 に示す。このクリーンルーム内には図 3.12 に示す ISO 14644-1 クラス 3 のクリーンベンチが設置されており、この中で試料の秤量や灰化による有機物分解後の溶液試料作成などを行った。表 3.4 は 2024 年の 12 月にクリーンルームおよびベンチの場所で測定した粒子数を表す。また、クリーンルームには図 3.12 のようなドラフトが設置されている。ドラフト内にホットプレートを設置することで、以降に述べるように硝酸を加熱して器具を洗浄することができる。

表 3.4: 筑波大学クリーンルーム内でパーティクルカウンター KC52 を用いた、2.83 L 中に含まれる粒子の粒径ごとの個数。①などの丸で囲まれた数字は図 3.10 に示した数字と対応している。全て机などの上から 32.2 cm の測定。このパーティクルカウンターの定格流量が 2.83L /min なので表の数字は 1 分間の測定結果である。

測定地点	粒子径 [μm]				
	0.3	0.5	1.0	2.0	5.0
ドラフト内①	7.56×10^6	1.02×10^6	1.30×10^5	3.88×10^4	1.77×10^3
ドラフト内 ②	3.56×10^6	4.25×10^5	5.79×10^4	2.44×10^4	1.06×10^3
クリーンベンチ内③	0	0	0	0	0
クリーンルーム外 クリーンベンチ内④	0	0	0	0	0
机の上、HEPA フィルター直下⑤	2.98×10^6	3.28×10^5	4.27×10^4	2.08×10^4	7.06×10^2



図 3.11: 筑波大学のクリーンルーム



図 3.12: 筑波大学のクリーンルームに設置されているクリーンベンチ (左) とドラフト (右)

器具の洗浄

本研究で用いた 100 mL ビーカーは以下のような手順で洗浄した。

1. ビーカーを超純水ですすいだ後、図 3.13 の左図のように 2 L の石英ビーカーに縦向きに 100 mL のビーカーと硝酸 (1.5 mol/L、電子工業用) を入れてドラフト内で 230°C 以上のホットプレートで 1 日以上加熱する。この時、ビーカーを二段重ねで配置することがあるが、下段ビーカーが上段ビーカーの底面で覆われて溶液の対流が妨げられないように注意して配置する。2 L ビーカーには時計皿で蓋をする。
2. 硝酸を廃液にし、ビーカーを超純水ですすぐ。
3. 2 L ビーカーに 100 mL ビーカーと超純水を入れ 1. と同様に加熱する。
4. ビーカーをすすぎ、使用前まで図 3.13 の右図のように超純水に浸しておく。
5. 使用直前に超純水ですすいだ後に、クリーンベンチ内で 15.2 mol/L 硝酸 0.5 mL をビーカーに加え、内側を洗うようにしてビーカーを振って洗浄する。
6. クリーンベンチ内で 0.15 mol/L の硝酸を約 1 mL をビーカーに加え、内側を洗うようにしてビーカーを振って洗浄する。これを 3 回繰り返す
7. 最後に超純水でよくすすぎ、クリーンベンチ内で乾燥させる。

Bis-MSB を秤量する際に使用する薬さじは使用する前に超純水ですすいでから使用した。溶液試薬を測り取る際に使用するマイクロピペットのチップは、使用直前にその都度超純水ですすいだのち、共洗いをを行った。

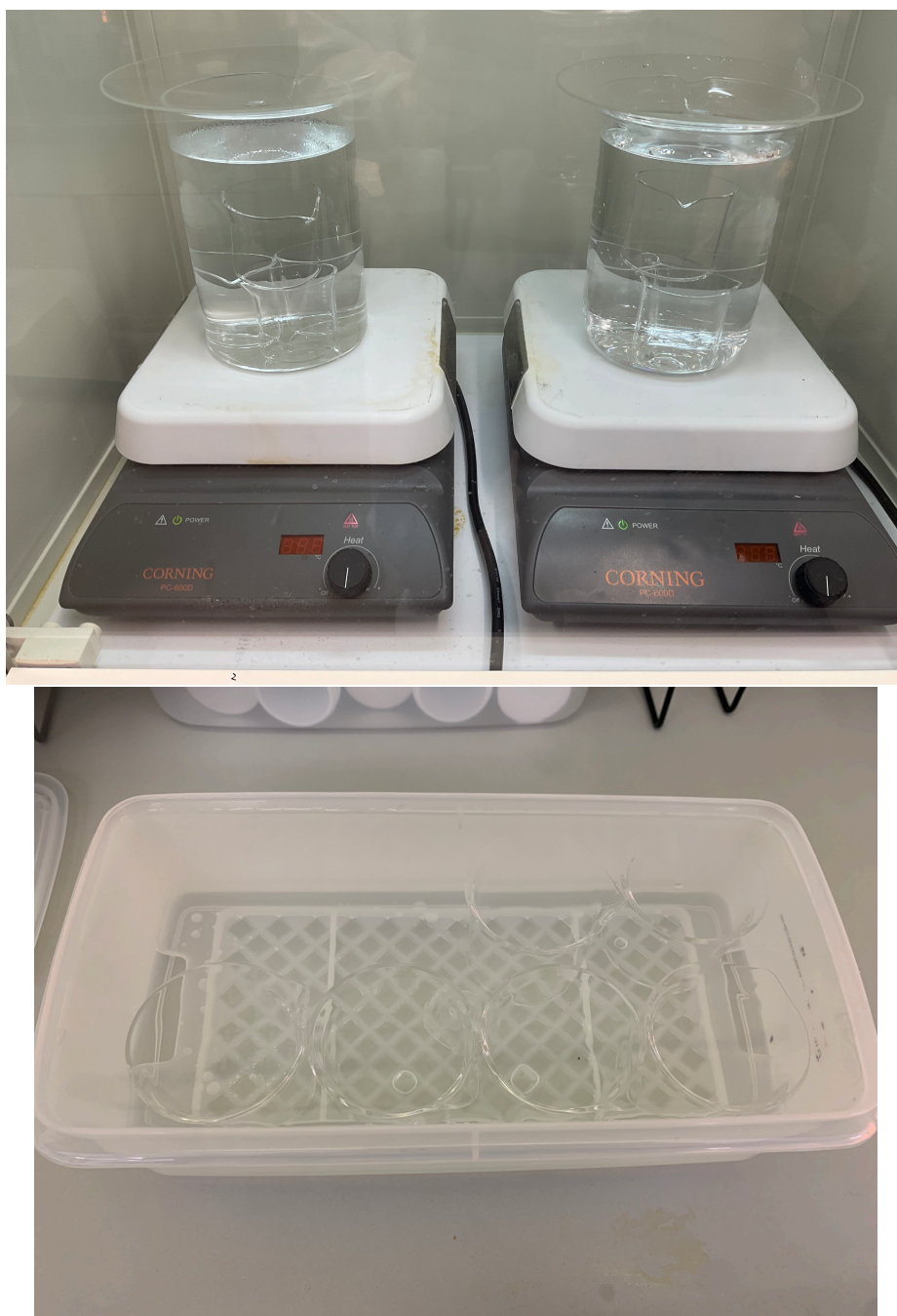


図 3.13: (上) ビーカーを硝酸に浸して加熱洗浄している様子。(下) ビーカーを超純水に浸している様子。

第4章 Bis-MSBの純化方法

この章では、本研究で用いた純化手法である「ゾーンメルティング」についての説明と実際の手順、純化後の試料の取り扱いについて述べる。

4.1 ゾーンメルティング

ゾーンメルティングとは固体の精錬や単結晶の作製に用いられる手法の一種である。大まかな流れとしては棒状または柱状の試料の一端を部分的に加熱して溶融し、次いで加熱する箇所を移動させ溶融している部分を順次反対側の端まで動かす。この操作の概念図を以下の図4.1に、実際のサイズを反映しているものを図4.2に示す。この操作を複数回繰り返して、液体・固体間の相転移現象において液体側に不純物が排出されるような働きである偏析によって不純物を試料の末端に集中させることで試料全体の純化を図る。なお、これ以降「純化」はこの「ゾーンメルティング」のことを表す。

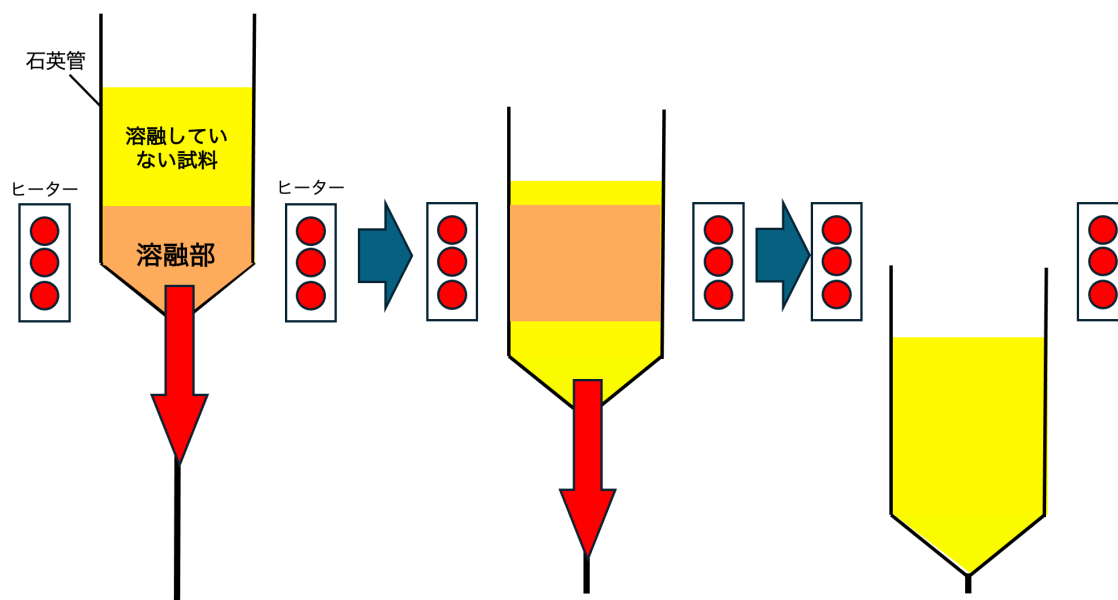


図 4.1: ゾーンメルティング 1 サイクルの概念図

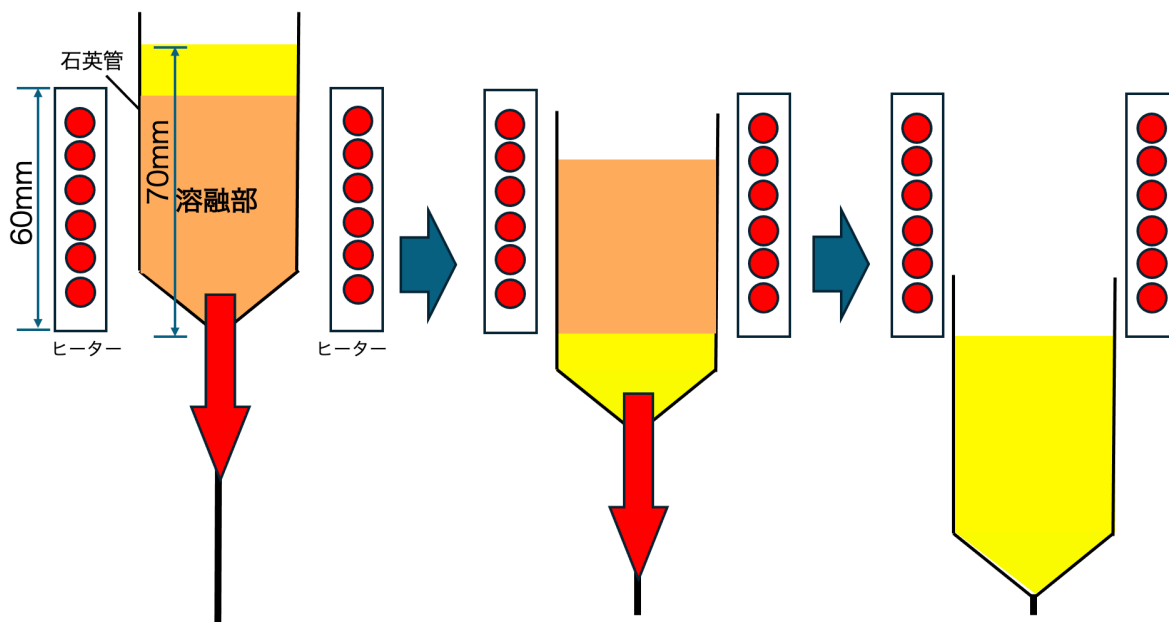


図 4.2: 寸法を示したゾーンメルティングの図

4.2 本研究でのゾーンメルティング手順

本研究で行った純化は全て東北大学金属材料研究所にて行われた。手順を以下に示す。

1. 試料の秤量する。
2. 試料を溶かし固めて試料の体積を減らす。これをチャージと呼ぶ。
3. 石英管 (合成石英、内径 20 mm、外径 24 mm) の余ったスペースにさらに試料を充填。
4. 2.、3. を 1~2 回繰り返す。
5. Bis-MSB の融点付近の温度である 188 °C で試料の一部を加熱しながら図 4.1 のように 0.24 mm/min の速さで引き下げを行う。
6. 一番下まで下がったら、一気に上に戻し再度 5. を行う。
7. 5.、6. を 5~10 回繰り返す。

本研究で最初に後述する図 5.4 に示す粉末状の試料 25 g を 5 回、その後最初に純化した試料のうち変色が見られた上下の部分を除き、残った部位の中で元の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度よりも小さかった試料の部分 15.4 g を 10 回再度純化した。以降、粉末試料 25 g に 5 回の純化を施した工程を「一度目の純化」、その後の 15.4 g の試料に 10 回の純化を施した工程を「二度目の純化」と呼ぶ。

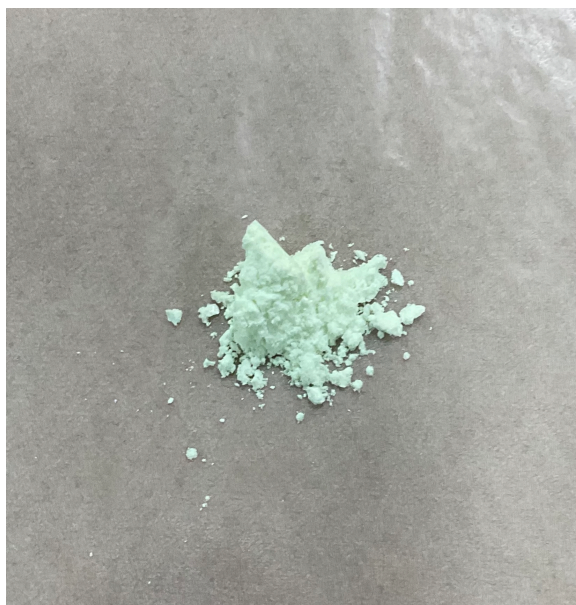


図 4.3: 純化前の Bis-MSB

純化後の試料の取り扱い

純化後の Bis-MSB が環境由来の汚染にさらされるのを避けるために、純化後の試料の取扱いは東北大学のクリーンルームで行った。試料は石英管に張り付いているため、図 4.5 に概念を示すように、石英管の一方の端からステンレス製の金属棒（図 4.4）で押し出して試料の取り出しを行った。この取り出す際に用いた金属棒は中性洗剤で洗ったのち、超純水で 10 分間超音波洗浄を行った。

また、試料の切り出しの際にはステンレス製の刃をもつメス（図 4.4）を用いた。使用前にはプソイドクメンですすいだのち、超音波洗浄を行ってから試料の切り出しを行った。



図 4.4: 試料の取り出しに用いた金属棒 (上) と試料の切り出しに用いたメス (下)

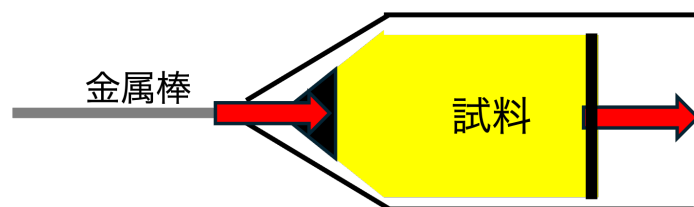


図 4.5: 純化後の試料の取り出しの概念図



図 4.6: 切り出しの写真。下には薬包紙をつなげたものを敷いている。

4.3 一度目の純化後の試料

以下に一度目の純化後の試料の写真を図 4.7 に示す。純化後の試料の両端は黒色に変色しており、これは ^{238}U 、 ^{232}Th とは関係なく別の化学的な汚染、あるいは有機物である Bis-MSB が炭化して黒くなった可能性がある。切った後の断面を図 4.8 に示す。試料は脆く崩れるほどの強度であり、試料中心部は周辺部分に比べて色が異なっているように見える。

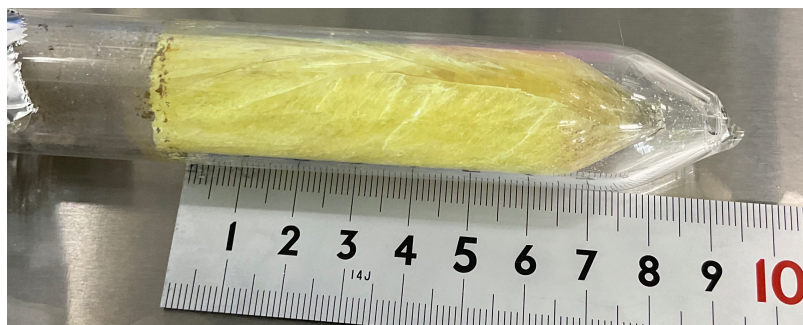


図 4.7: 一度目の純化後の Bis-MSB



図 4.8: 切り出した後の試料の断面

4.4 二度目の純化後の試料

先述の通り、一度純化した試料のうち変色が見られた上下の部分を除き、残った部位の中で元の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度よりも小さかった試料の部分 15.4 g を 10 回再度純化した。二度目の純化後の試料の写真を以下の図 4.9 に示す。

一度目の純化試料との相違点としては黒い変色がないこと、石英管に付着した Bis-MSB が少ないことの二つが挙げられる。

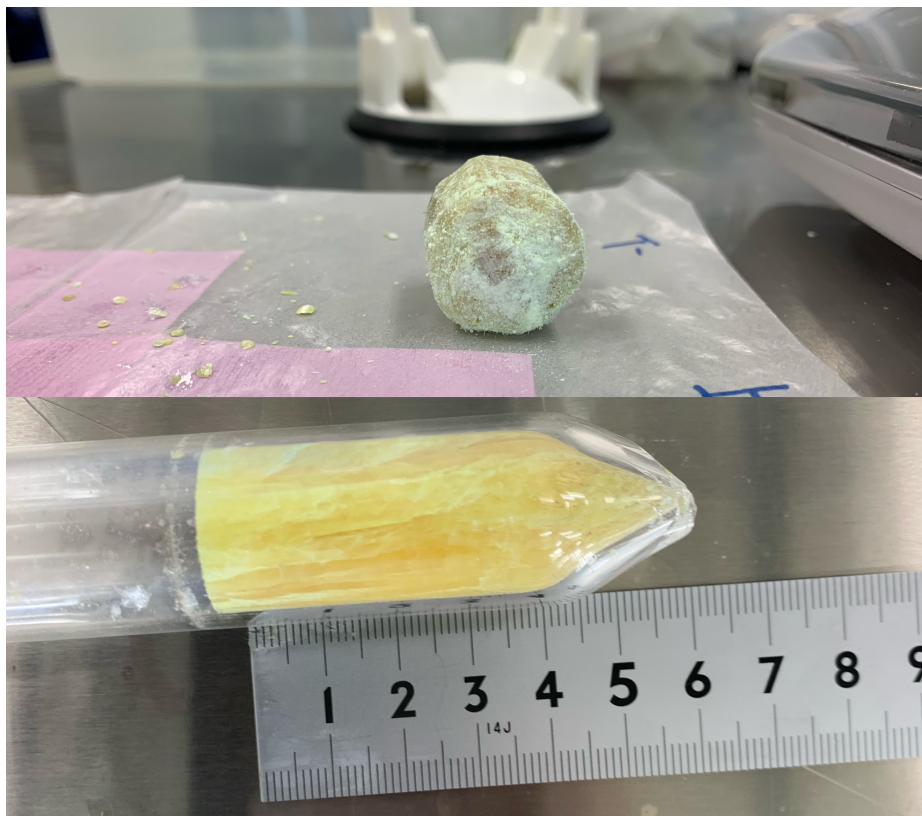


図 4.9: 二度目の純化後の試料 (下) と断面図 (上)

第5章 Bis-MSB 中の放射性不純物量の測定

本章では、波長変換剤 Bis-MSB について純化前に測定した添加回収実験の結果と放射性不純物量のロット毎の依存性と、純化後の Bis-MSB の放射性不純物量と、試料中の分布の測定、発光特性の測定結果を示す。

5.1 純化前の Bis-MSB に関する測定

5.1.1 測定手順

まず測定試薬である Bis-MSB は東北大学で必要量を量り、ユニパックに入れて筑波大学へ輸送した図 5.1 に示すような手順で測定を行った。

秤量

筑波大学のクリーンルームに設置されているクリーンベンチ内で、薬さじを用いて Bis-MSB を取り、必要量を洗浄したビーカーに入れた。

灰化

試料を入れたビーカーを図 5.2 のように灰化装置に設置し、最大温度 600°C で 5 時間半ほど加熱した。灰化後はビーカーが持てる程度に冷めてから灰化炉から取り出した。

硝酸溶液化

灰化後のビーカーをクリーンベンチ内に移動させ、灰化後の残留物 (灰分) を溶解させるために 15.2 mol/L 硝酸をマイクロピペットを用いて 0.5 mL ずつ加えた。続いて洗浄瓶に入った 0.45 mol/L 硝酸約 1 mL をビーカーの側面を液がなぞるように加え、その内側を洗うようにビーカーを振った。この硝酸溶液を ICP-MS の測定に用いる容器 (バイアル) にビーカーから移した。さらに、ビーカーの側面や底面に残留物が残らないように、0.45 mol/L 硝酸をビーカーの側面を液がなぞるように加え、その内側を洗うようにビーカーを振って硝酸溶液に移す作業を、最終的に硝酸溶液が 5 mL になるように 3~4 回続けた。以降、このように灰化後の残留物を 15.2 mol/L 硝酸約 0.5 mL と 0.45 mol/L 硝酸約 4.5 mL で約 5 mL の測定可能な溶液にすることを「硝酸溶液化」と定義する。

ICP-MS 測定

ICP-MS 測定用バイアルに入った測定試料を ICP-MS のオートサンプラーに設置し、3.1.2 節で述べた条件で測定を行った。

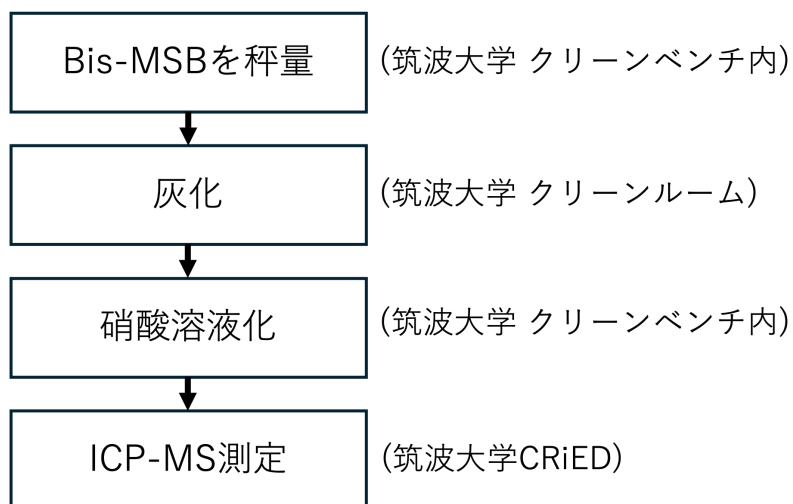


図 5.1: Bis-MSB 測定の手順

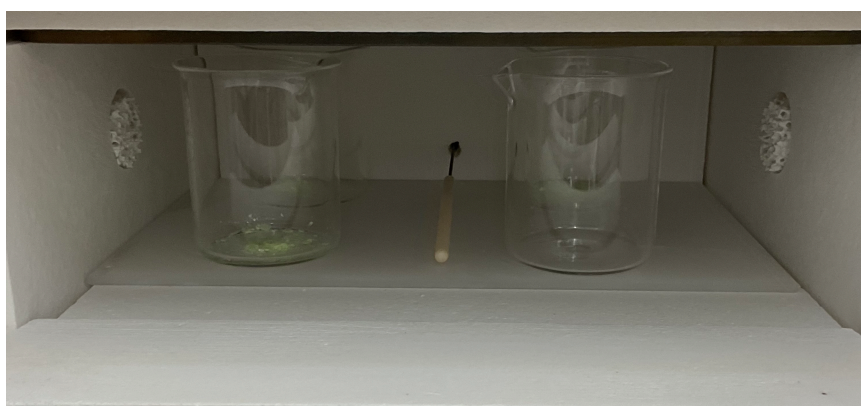


図 5.2: ビーカーが灰化炉の中に設置されている様子

5.1.2 環境由来の汚染量 (操作ブランク) の測定

5.1.3 節で述べる添加回収実験を行った際に、サンプルを入れずにサンプルの入ったビーカーと同様の手順を行ったビーカー (ブランクサンプル) の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度の測定結果を用いて検出下限値を計算することで、実験操作全体でどの程度の ^{238}U と ^{232}Th の汚染があるかを見積もり、本研究の目標レベルの測定 (10 ppt レベル) ができることを確認した。ブランクサン

プルは9サンプルの予定であったが、後述する添加回収実験で用いるサンプルの作成に失敗したため、ブランクサンプルに用いる予定だったビーカーを実サンプルの測定に用いた。したがって、そのビーカーを除いた8つのブランクサンプルで見積もった。以下の表 5.1 にその8ブランクサンプルの ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度の測定結果と平均値、標準偏差を示す。

表 5.1: ブランクサンプルの測定値とそこから計算される平均値と標準誤差。なお <0.00 は ICP-MS そのものの検出下限値以下であることを示し、この表内の単位は $\text{ppt} = 10^{-12} \text{ g/g}_{\text{溶液中}}$ であることを示す。

Blank	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
1	0.063	1.03
2	0.022	0.25
3	<0.00	<0.00
4	0.248	0.25
5	0.294	0.10
6	0.428	0.14
7	0.314	0.13
8	0.076	<0.00
平均値	0.181	0.24
標準偏差	0.160	0.33

これらの値を用いて本実験の検出下限値を求める。この検出下限値は以下の式 5.1 から求められる。

$$\text{検出下限値} = (\text{平均値}) + 3 \times (\text{標準偏差}) \quad (5.1)$$

この計算結果から本実験の検出下限値を以下の表 5.2 に示す。

表 5.2: ^{238}U 、 ^{232}Th それぞれの検出下限値

	^{238}U [ppt]	^{232}Th [ppt]
検出下限値	0.660	1.24

これより、この実験環境では環境由来の ^{238}U 、 ^{232}Th は本実験での目標レベルである ^{238}U : 10 ppt、 ^{232}Th : 30 ppt での測定に問題のないレベルであることが確認できた。

5.1.3 添加回収実験

5.1.1 節で述べた測定手法を用い、Bis-MSB に含まれる ^{238}U 、 ^{232}Th が ICP-MS で測定する硝酸溶液中に回収できているかを確認するために、既知の濃度の標準溶液を Bis-MSB に加える添加回収実験を行った。

実験手順

以下に示す4つのサンプルを1セットとする。ここで標準溶液は ^{238}U 、 ^{232}Th が共に 1 ppb 含まれているものを用いた。

- Bis-MSB のみ
- Bis-MSB 1 g あたり 200 pg の割合で標準溶液を加えたもの①
- Bis-MSB 1 g あたり 600 pg の割合で標準溶液を加えたもの②
- ブランクサンプル (試料を入れないサンプル)

このサンプル群1セットを Bis-MSB の重量を 0.1 g、0.3 g、0.5 g と変更した3パターンを用意し、同一重量サンプルに対して3セットの計9セットのサンプル群を用意した。これらのサンプルを図 5.1 に示した手順に従って測定を行った。得られた結果に対して、Bis-MSB のみ、①の割合で標準溶液を加えたもの、②の割合で標準溶液を加えたものに対してそれぞれパターンプロットをとり、以下の式 5.2 を用いてその傾きの差から回収率を求めた。

$$\text{回収率} = \frac{(\text{添加後の直線の傾き}) - (\text{添加前の直線の傾き})}{1 \text{ g あたりの添加量}} \times 100 \quad (5.2)$$

測定結果

添加回収実験の結果を図 5.3 に示し、結果から得られる各直線の傾きと、式 5.2 から計算される回収率を表 5.3 に示す。

表 5.3: 図 5.3 から得られる各直線の傾きとそこから得られる回収率

試料名	^{238}U			^{232}Th		
	無添加	200 pg 添加	600 pg 添加	無添加	200 pg 添加	600 pg 添加
傾き (pg/g)	87.9±4.6	275±16	646±21	131±15	333±27	666±40
回収率 (%)	-	93.6±8.5	93.0±3.6	-	101±15	89.2±7.2

この結果から、 ^{238}U 、 ^{232}Th 回収率は 200 pg 添加と 600 pg 添加の回収率の平均をとり、以下の表 5.4 を用いて今後の実験結果に適用することとする。これはグラフ上の最も低い点 (無添加、試料 0.1 g) で 5 ppt、最も高い点 (600 pg 添加、試料 0.5 g) で 370 ppt に適応できる回収率である。

表 5.4: ^{238}U 、 ^{232}Th それぞれの回収率

	^{238}U	^{232}Th
回収率 (%)	93.5±4.6	95.1±8.4

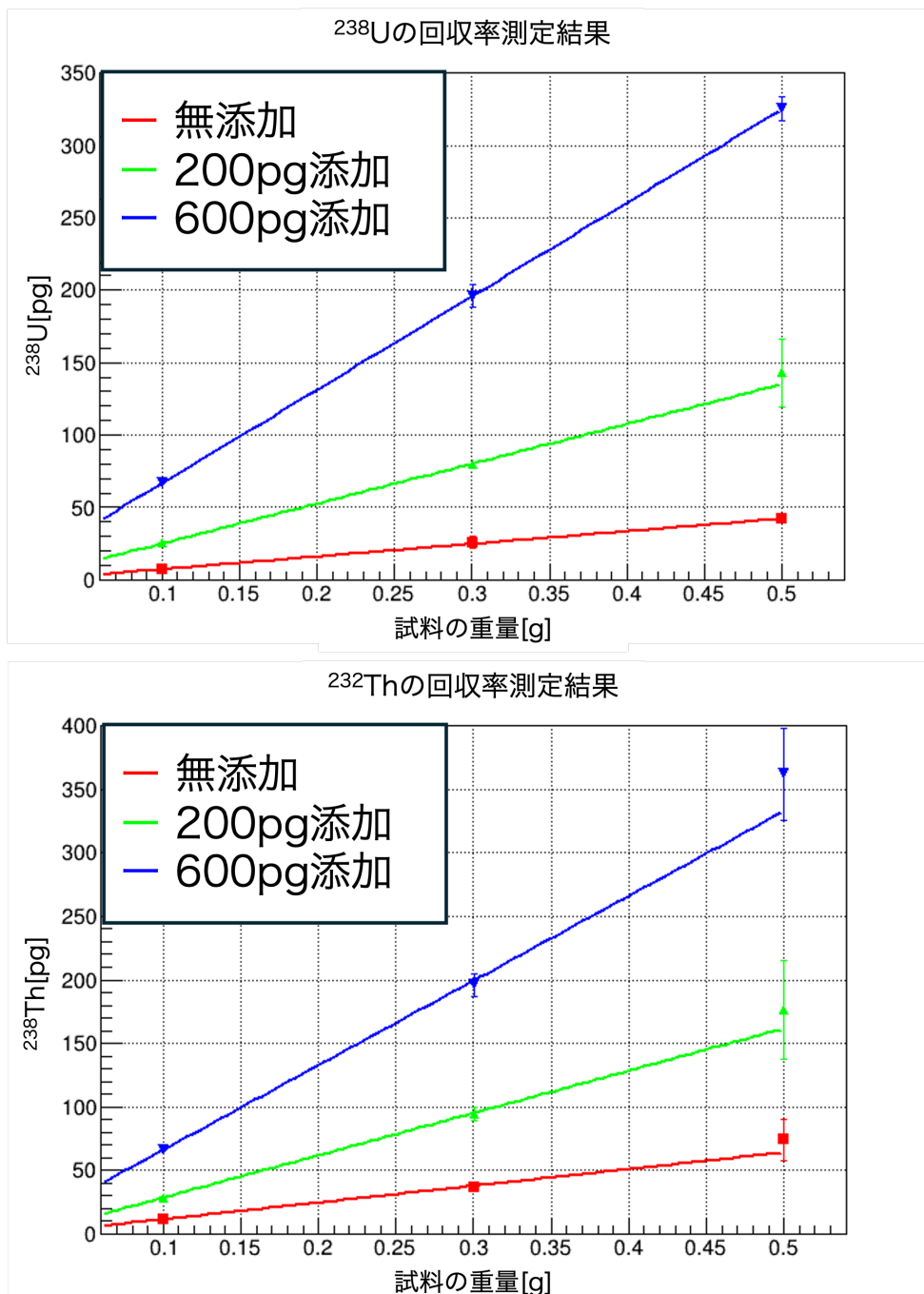


図 5.3: Bis-MSB 添加回収実験の ^{238}U (上) と ^{232}Th (下) の測定結果

5.1.4 ロット依存性の確認

ここでは、Bis-MSB 中の放射性不純物量に対するロット依存性の測定結果について述べる。本実験で用いたロット違いのサンプルは以下の図 5.4 に示すように粉末状の試料 (Lot1) と鱗片上の試料 (Lot2) の 2 種類を用いた。なお、表 2.7 に示す先行研究のロット A、ロット B はともに粉末状の試料であったことが確認されている。



図 5.4: ロット違いの Bis-MSB。粉末状 (左) と鱗片状 (右) を用いた。

実験手順

以下に示す 4 つのサンプルを 1 セットとする。なおサンプルとは Bis-MSB のこととする。

- サンプル 0.1 g
- サンプル 0.3 g
- サンプル 0.5 g
- ブランクサンプル

これらのセットを同一ロットに対して 3 セット用意して測定を行った。これらのサンプルを図 5.1 に示した手順に従って測定を行った。

まず Lot1、Lot2 の ^{238}U 量の測定結果を図 5.5 に、それぞれのグラフの傾きの平均値と先行研究の測定値を合わせたものを表 5.5 に示す。この結果から、本研究で測定した形態の違うロットの間には ^{238}U 濃度に 2 桁の違いがあることがわかった。

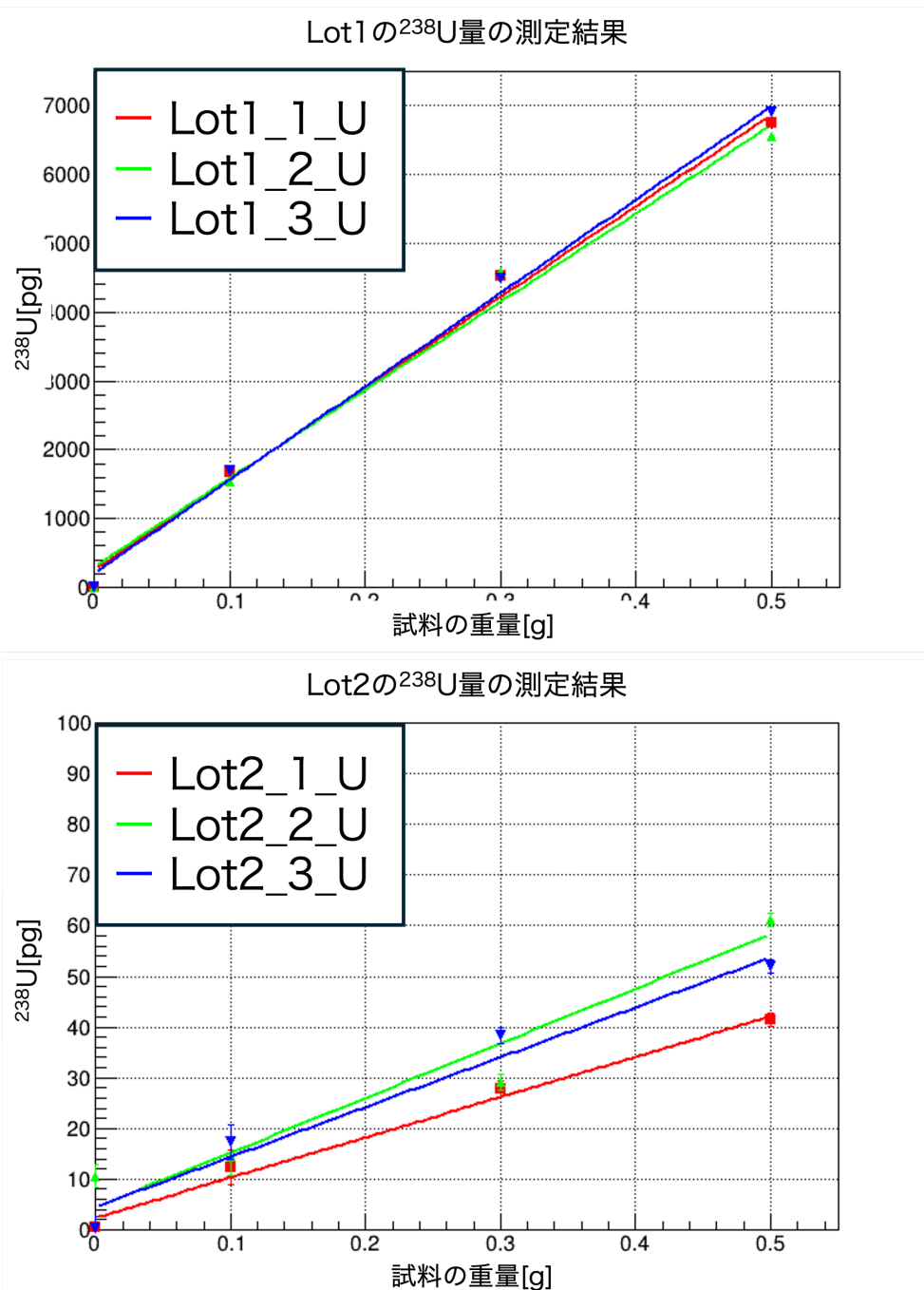


図 5.5: Lot1(上) と Lot2(下) の ^{238}U 量の測定結果

表 5.5: ロットごとの傾きの平均値。誤差は 3 つの傾きの標準偏差と回収率の誤差を考慮している。ロット A、B は先行研究の測定値 [30]。

	^{238}U [ppt]
Lot1(粉末状)	$(141 \pm 8) \times 10^2$
Lot2(鱗片状)	102 ± 16
ロット A(粉末状)	167 ± 5
ロット B(粉末状)	603 ± 21
要求値	10

次に ^{232}Th についても同様に測定結果を図 5.6 に、それぞれのグラフの傾きの平均値と先行研究の測定値を合わせたものを表 5.6 に示す。この結果から、本研究で測定した形態の違うロットの間には ^{238}Th 濃度に 1 桁の違いがあることがわかった。

表 5.6: ロットごとの傾きの平均値。誤差は 3 つの傾きの標準偏差と回収率の誤差を考慮している。ロット A、B は先行研究の測定値 [30]。

	^{238}Th [ppt]
Lot1(粉末状)	$(120 \pm 16) \times 10^1$
Lot2(鱗片状)	202 ± 23
ロット A(粉末状)	192 ± 7
ロット B(粉末状)	352 ± 8
要求値	30

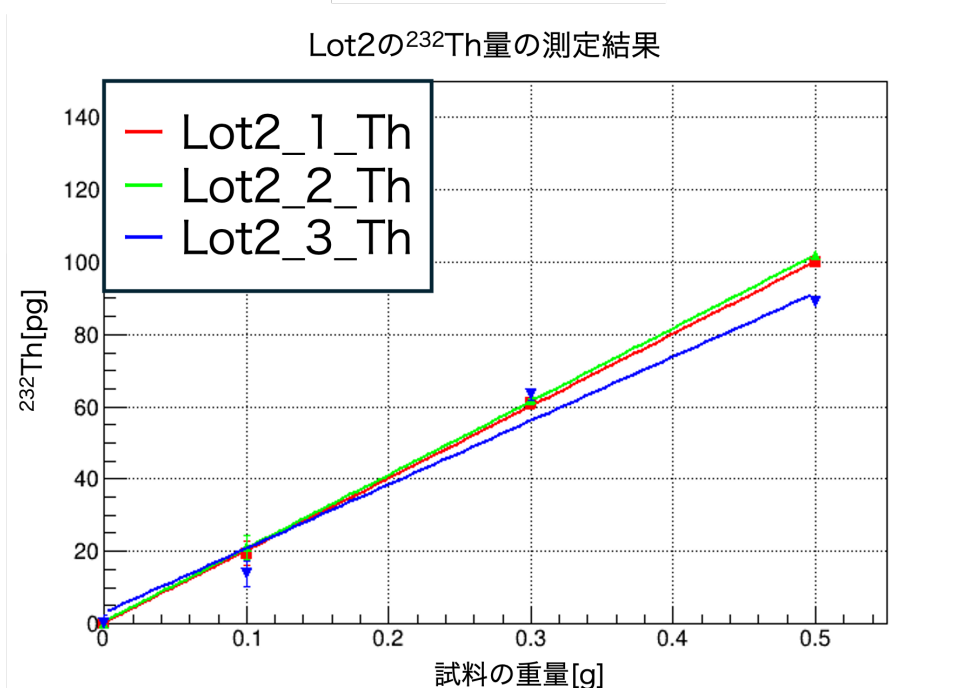
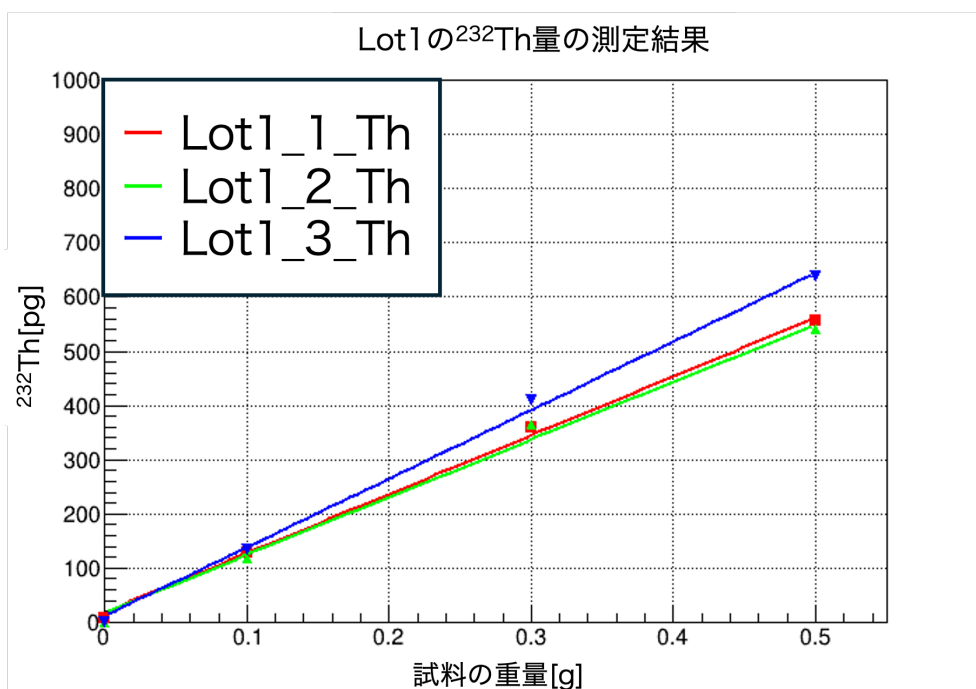


図 5.6: Lot1(上) と Lot2(下) の ^{232}Th 量の測定結果

5.2 純化後の Bis-MSB に関する測定

5.2.1 一度目の純化後の測定

純化した試料は以下の図 5.7 のように切り分けた。内側と外側は便宜上色分けしているが、実際のサンプルはあくまで見かけ上色が変わっているだけであり、試料の汚染等には関係ないと考えられている。

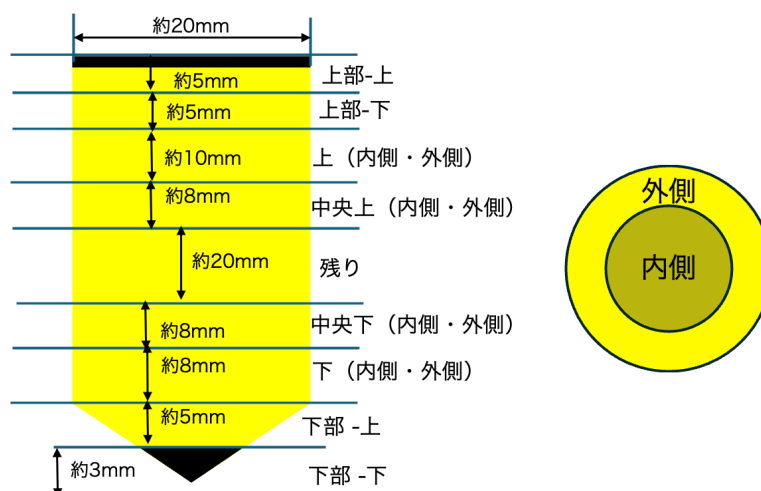


図 5.7: サンプルの領域分け。内側と外側は便宜上色分けしているが、実際のサンプルは見かけ上色が変わっているものの上部、下部のような変色とは異なる。

詳細には以下の図 5.8 に示すように領域を切り分けている。

1. 赤枠部分 (上部・下部) → 黒く変色している部分と変色していない部分に分割し、内側と外側は区別していない。
2. 青枠部分 (上・下・中央上・中央下) → 内側と外側に目視で分割した。
3. 緑線 (外周) → 石英管に触れていた部分を採取。

これらのサンプルに対して以下の部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度を比較することで純化後のサンプル全体の ^{238}U 、 ^{232}Th の分布の傾向を調べた。なお「」は試料の上下の違いを表し、[] は内側、外側の違いを表す部位につけている。

- ・ 「上部」と「下部」の比較 → 上下の ^{238}U 、 ^{232}Th 分布の差

内側 と [外側] の比較 → 中心から半径方向の差

外側 と 「外周」 の比較 → 石英管からの汚染の有無を確認

なお本実験において「中央上」と「中央下」の測定については行っていない。

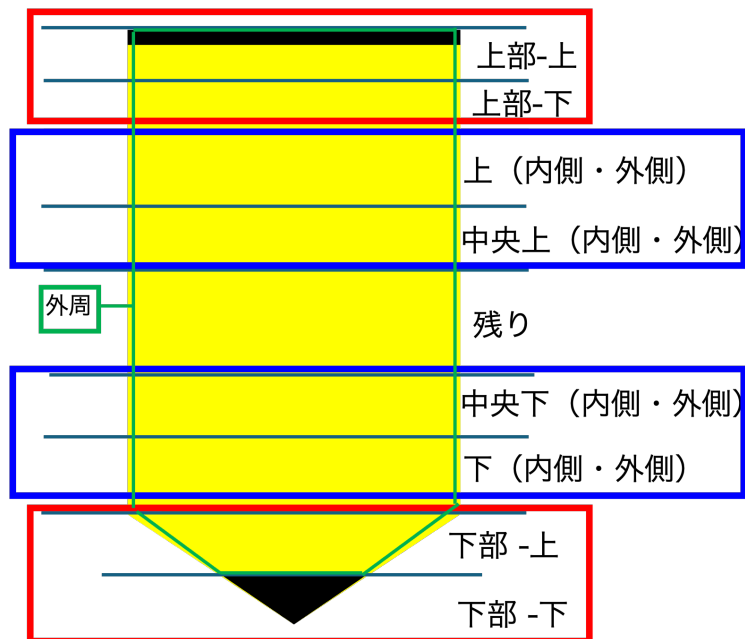


図 5.8: 純化後のサンプルにおける領域ごとのグループ分け

測定結果

まず、 ^{238}U の各部位の測定結果を以下の図 5.9 に示す。この結果から以下のことがわかる。

- ^{238}U は試料の「下部」に集中して分布している。
- 「下部」以外は元の試料よりも純化されている。最も純化されていたのは「上」の [内側] で元の値よりも約 $\frac{1}{34}$ になっている。
- ^{238}U が少ない「上部」付近では [内側] と [外側] で約 5.6 倍の差があった。一方で、 ^{238}U が多い下部付近では [内側] と [外側] に大きな差はない。
- 「外周」と [外側] には大きな差がない。このことから石英管からの汚染はなかったと考えられる。
- 最も純化されていた部位でも要求値より約 40 倍の ^{238}U 濃度だった。

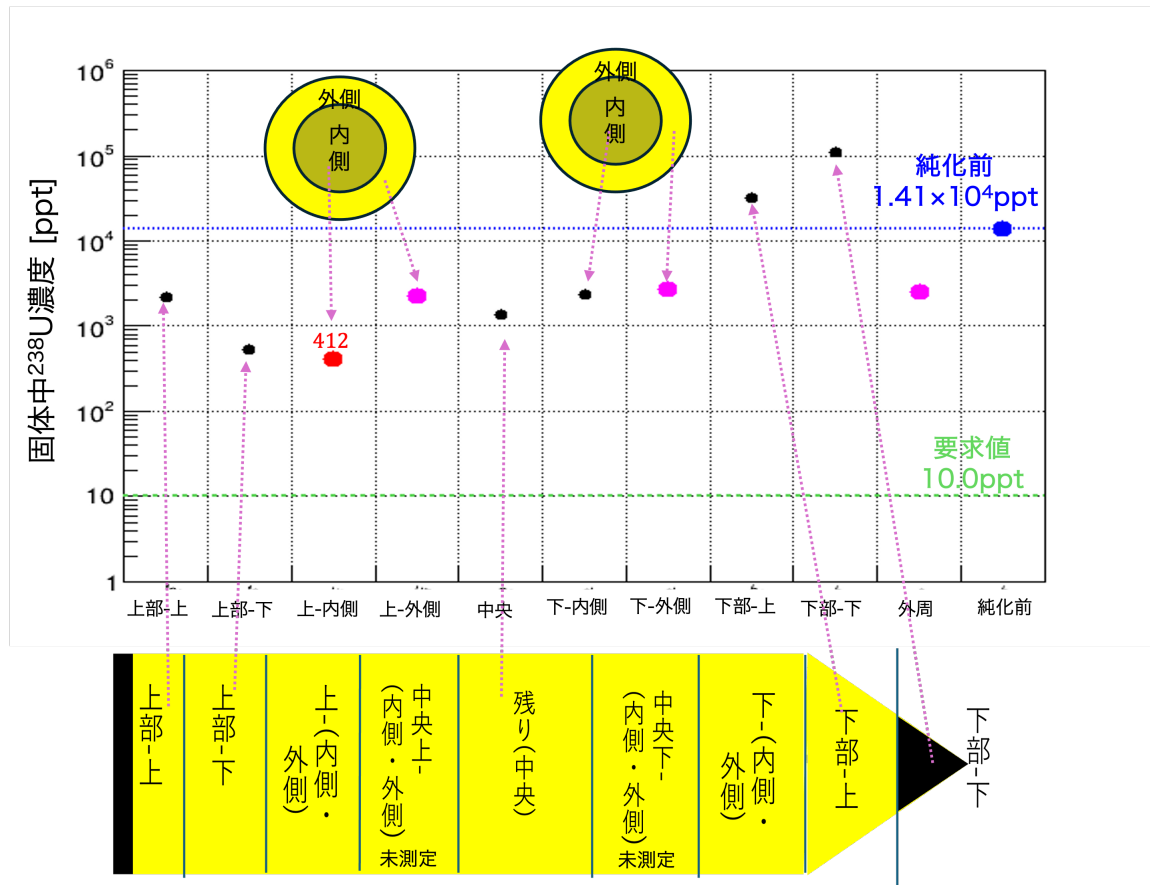


図 5.9: ゾーンメルティング後の各部位の ^{238}U 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{238}U 濃度を表す。赤い点は最も ^{238}U 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。

次に、同様に ^{232}Th の各部位の測定結果を以下の図 5.10 に示す。この結果から以下のことがわかる。

- ^{232}Th は試料の「下部」に集中して分布している。
- 「下部」以外は元の試料よりも純化されている。最も純化されていたのは「上」の [内側] で元の値よりも約 $\frac{1}{31}$ になっている。
- ^{232}Th が少ない「上部」付近では [内側] と [外側] で約 5.1 倍の差があった。一方で、 ^{232}Th が多い下部付近では [内側] と [外側] に大きな差はない。
- 「外周」と [外側] には大きな差がない。このことから石英管からの汚染はなかったと考えられる。
- 最も純化されていた部位は要求値より 8.4 ppt だけ高い値だった。

これらの結果をまとめると ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度や分布について以下のことがわかった。

- ^{238}U 、 ^{232}Th は試料の「下部」に集中して分布している。
- 「下部」以外は元の試料よりも純化されている。最も純化されていたのは「上」の [内側] で元の値よりも約 $\frac{1}{30}$ 程度になっている。
- 放射性不純物が少ない「上部」付近では [内側] と [外側] で大きな差があるが、放射性不純物の多い下部付近では [内側] と [外側] に大きな差はない。
- 「外周」と [外側] には大きな差がない。このことから石英管からの汚染はなかったと考えられる。
- 最も純化されていた部位は ^{232}Th については要求値に近い値になったが、 ^{238}U についてはもう一桁以上の純化が必要である。

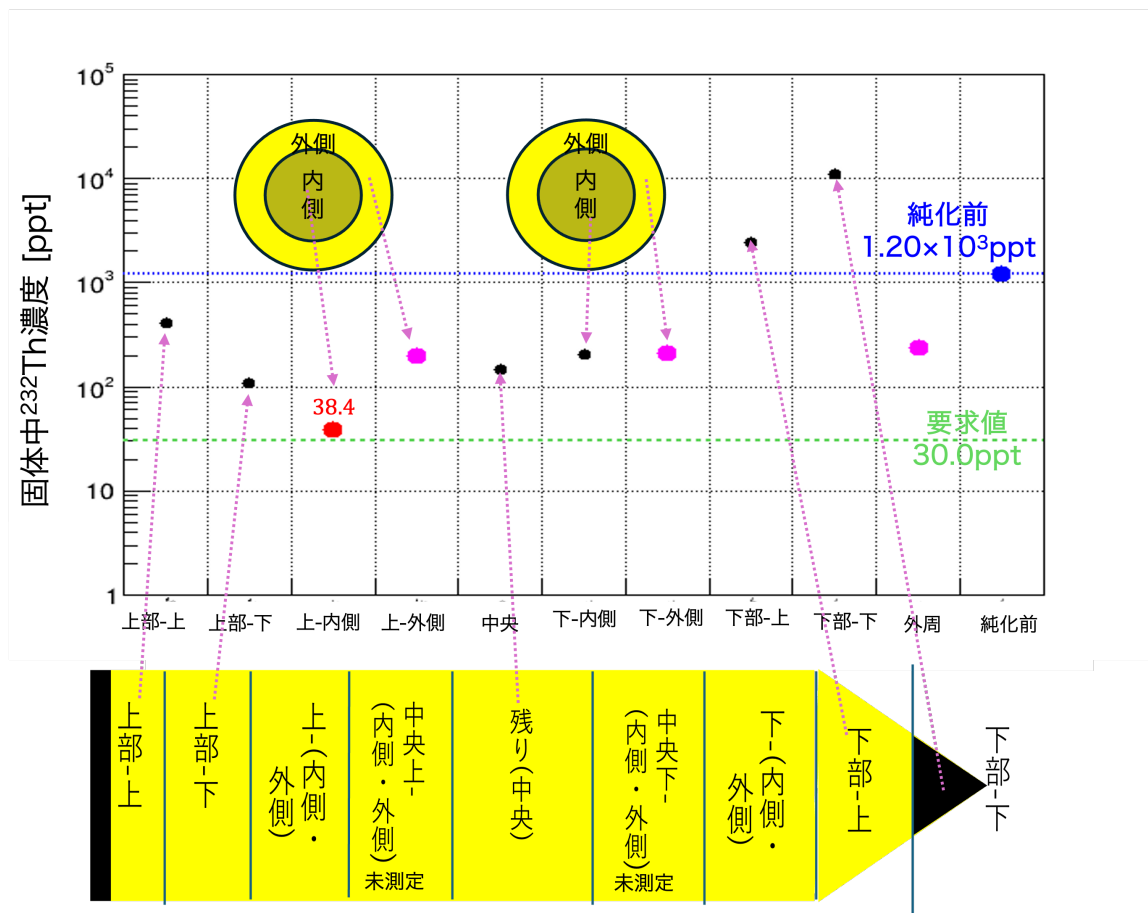


図 5.10: ゾーンメルティング後の各部位の ^{232}Th 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{232}Th 濃度を表す。赤い点は最も ^{232}Th 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。

5.2.2 石英管に付着した Bis-MSB と ^{238}U 、 ^{232}Th の洗い出し

試料を取り出した後の石英管には図 5.11 のように Bis-MSB が付着していた。この付着した Bis-MSB 中の不純物量を評価するために、図 5.12 に示すようにプソイドクメン約 450 mL を石英管に流し、付着した Bis-MSB を溶かしたプソイドクメン溶液を PFA 製ボトルで回収する操作を行った。以降この操作を洗い出しと定義する。

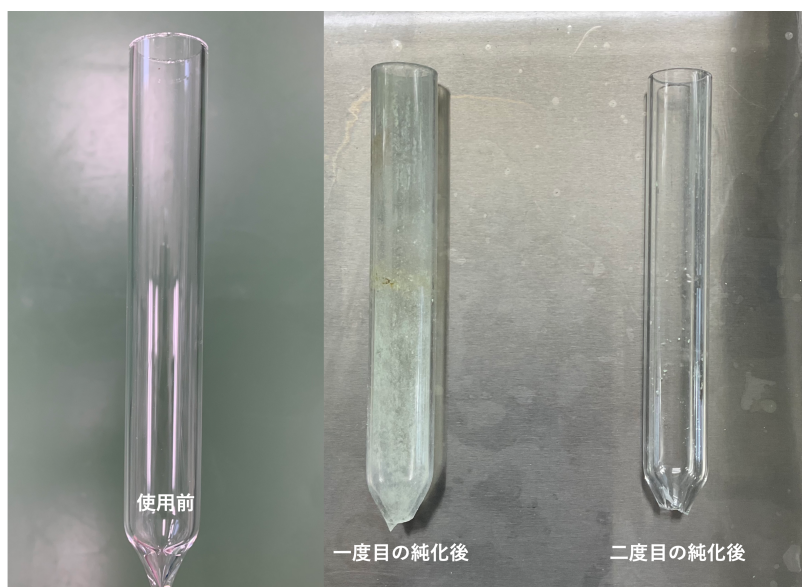


図 5.11: 本実験で試料を入れていた石英管。使用前 (左)、一度目の純化試料と取り出した後 (中央)、二度目の純化試料を取り出した後 (右)。

この洗い出しを行った Bis-MSB を含有するプソイドクメンを筑波大学へ輸送し、図 5.13 に示すように洗浄したビーカーに移した後ホットプレート上で約 330°C に熱し、蒸発乾固させた。以降この操作をドライアップと定義する。その後、ドライアップしたビーカーを 5.1 節の「灰化」より先の手順と同様に試料を作った。

さらにプソイドクメンで洗い出した後の石英管に対して、硝酸溶液化と同様の手順を踏んで石英管に残留している ^{238}U 、 ^{232}Th を硝酸に溶かした溶液を作成し測定した。この操作を硝酸での洗い出しと定義する。

すなわち、プソイドクメンを用いて石英管に付着している Bis-MSB を洗い流し、その後まだ石英管に残留している ^{238}U 、 ^{232}Th を硝酸で洗い出している。

測定結果

まず、プソイドクメンで洗い出した後の試料中の ^{238}U 、 ^{232}Th 量の測定結果を以下の図 5.12 に示す。

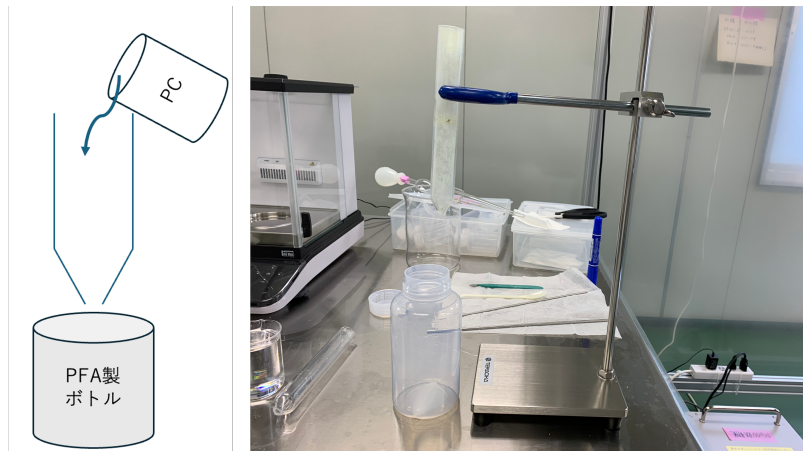


図 5.12: プソイドクメンでの洗い出しの際の概念図と実際のセットアップ

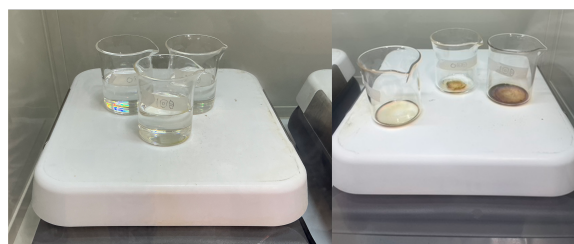


図 5.13: プソイドクメンをドライアップしている様子(左)とドライアップした後の写真(右)。ホットプレート上の温度ムラによる偏りを防ぐために定期的に入れ替えた。

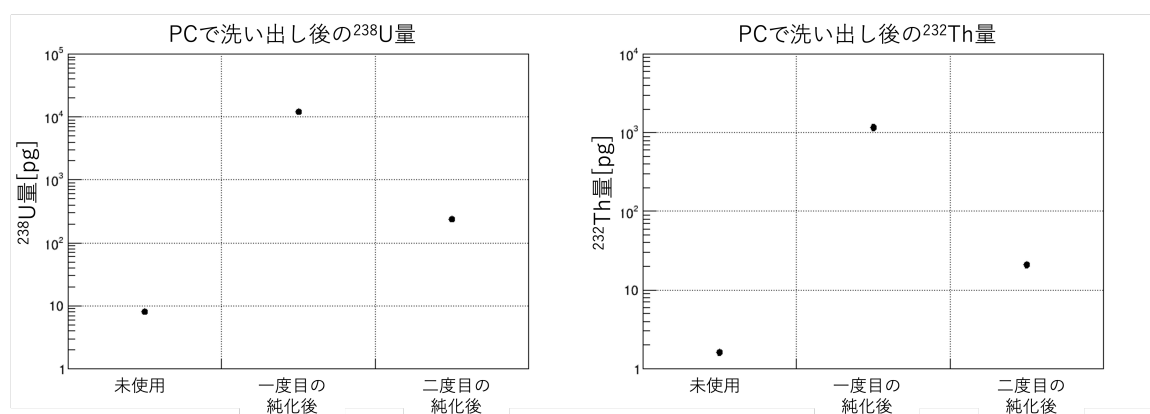


図 5.14: プソイドクメンで洗い出した後の試料中の ^{238}U 量 (左) と ^{232}Th 量 (右)

さらにプソイドクメンで洗い出した後の石英管を硝酸で洗い出した試料の ^{238}U 、 ^{232}Th 量の測定結果を以下の図 5.15 に示す。

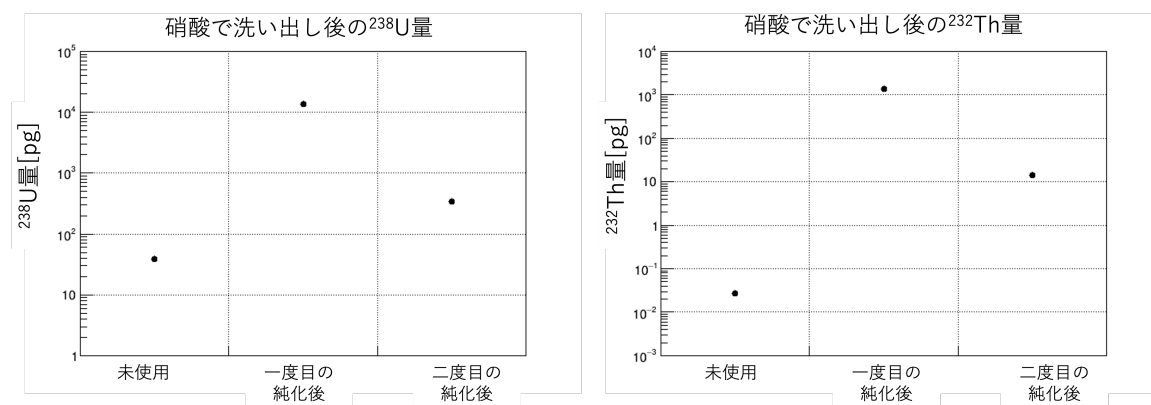


図 5.15: 硝酸で洗い出した後の試料中の ^{238}U 量 (左) と ^{232}Th 量 (右)

これらの値と純化した試料との比較は次の 5.2.2 で述べる。

各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量と、純化前後の量的関係

ここでは純化前後の ^{238}U 、 ^{232}Th 量を求めてその比率を計算し、 ^{238}U 、 ^{232}Th 量の変化を評価した。比較の手順は以下のように行った。

1. 純化前の ^{238}U 、 ^{232}Th の総量を計算：純化前の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度 $\times$ 純化前の試料の重量 (21.4g)
2. 純化後の各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量を計算：各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度 $\times$ 試料溶液量 (5g)
3. 純化前の ^{238}U 、 ^{232}Th 総量に対する各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量の割合を計算

$$\frac{\text{各部位の}^{238}\text{U、}^{232}\text{Th 量}}{\text{純化前の}^{238}\text{U、}^{232}\text{Th 総量}} \times 100$$

4. 上で求めた割合を各部位で足し合わせていき最終的に何%になるかを見積もる。この割合を各部位で足し合わせた値を累積割合と呼ぶこととする。

なお、測定していない「中央上」、「中央下」はそれぞれ「上」、「下」と同じ ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度と同じであると仮定して計算を行った。

^{238}U 、 ^{232}Th の量的な関係を見積もったグラフをそれぞれ図 5.16、図 5.17 に示す。また最終的な累積割合の値と石英管の洗い出し結果を加えた累積割合の値を以下の表 5.7 に示す。

表 5.7: 純化前と一度目の純化後に関する最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値

	^{238}U	^{232}Th
累積割合	$48.2\pm1.8\%$	$52.4\pm3.7\%$
石英管の洗い出しの結果を考慮した累積割合	$56.7\pm1.9\%$	$62.4\pm3.8\%$

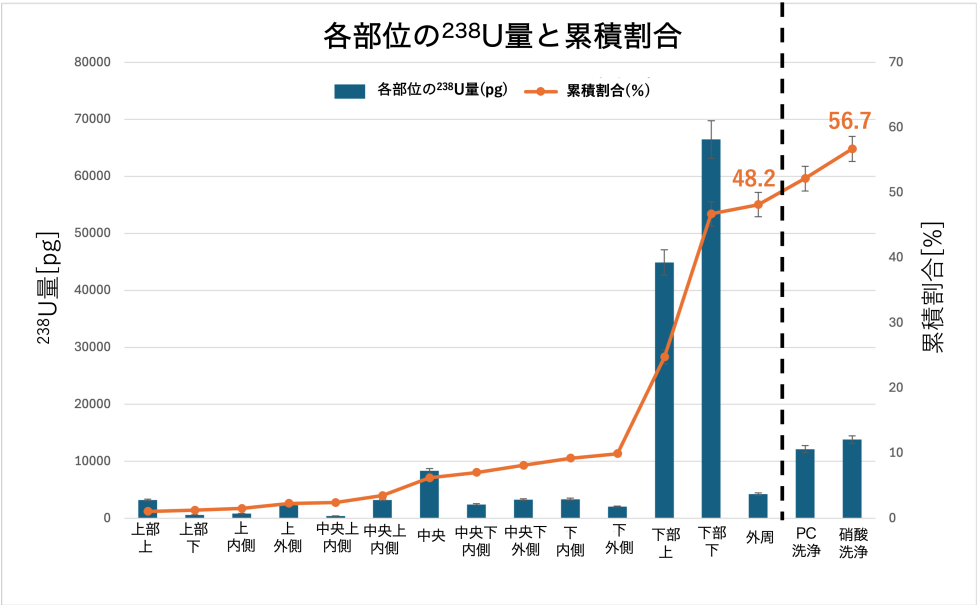


図 5.16: 各部位の ^{238}U 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、オレンジ色の数字はその点での累積割合の値を示している。

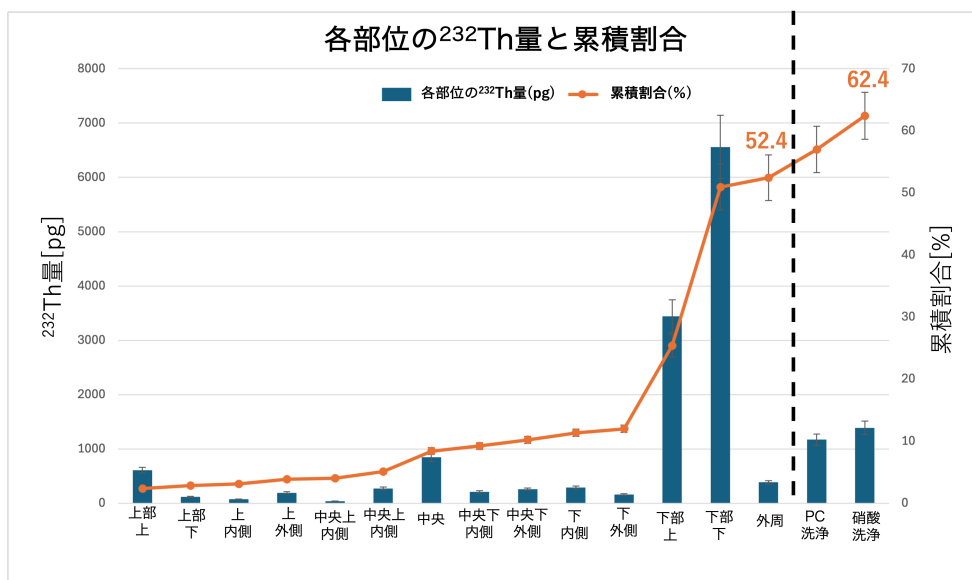


図 5.17: 各部位の ^{232}Th 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、オレンジ色の数字はその点での累積割合の値を示している。

一度目の純化に対する考察

本実験で用いた純化方法では、試料を下から順に融解させているため本来は不純物は最後まで液体になっている上部に溜まることが期待されている。しかし、本実験結果では下部に溜まっている。原因として、4章の図 4.1 のように一部分が溶解しているのではなく、実際の装置では4章の図 4.2 試料のほとんど全体が加熱部に収まっているために全体的に試料が溶解するようになっており、そのため試料全体が液体になっているときに重い元素である ^{238}U 、 ^{232}Th が試料下に沈んでいって下方部に集中したと考える。また内側と外側の分布の違いについては、最初に外側から融解していった試料の中に含まれていた ^{238}U 、 ^{232}Th が石英管に付着しそのまま外側から内側に向かって固まっていた可能性があるためであると考えられる。これは図 5.16、5.17 にあるように石英管の洗い出し液の測定結果から、「下部」を除いた試料に含まれる各部位ごとの ^{238}U 、 ^{232}Th 量より、洗い出された液に含まれる ^{238}U 、 ^{232}Th 量が多いことから考えられる。

また累積割合が ^{238}U 、 ^{232}Th が約 50%程度なのは理由が2つ考えられる。一つ目は散逸した試料部分に不純物が多く含まれていた可能性である。本実験では粉末試料を 25 g 純化したが、切り出しの際に約 4 g 程散逸してしまっている。この散逸した部位の不純物濃度が高かったために累積割合が低く出た可能性がある。2つ目は石英管に残留して付着している Bis-MSB や ^{238}U 、 ^{232}Th を回収しきれていないことである。石英管に付着した Bis-MSB は図 5.2.2 のようにプソイドクメンを用いて洗い出しを行ったが、焦げついたものや上部の縁に残っている部分は図 5.18 のようにプソイドクメンに溶けることなく石英管に残存している。加えて硝酸による ^{238}U 、 ^{232}Th の直接的な洗い出しに関しても、今回用いた手法では石英管表面にあ

る ^{238}U 、 ^{232}Th しか洗い出すことができず、残存している Bis-MSB と石英管の間にあるものや、石英管の表面でなく内部にあるものは回収できていない。石英管の洗い出しをした溶液の ^{238}U 、 ^{232}Th 量測定結果が内部試料と比べ高いことを考えると、洗い出しを施した後も多くの ^{238}U 、 ^{232}Th が石英管に残存している可能性がある。



図 5.18: 一度目の石英管を洗い出した後の写真。黒く見えるのが焦げついて残っている Bis-MSB

5.2.3 二度目の純化後の測定

二度目に純化した試料は以下の図 5.19 のように切り分けた。本試料では内側と外側は番号を振った部位の重量がおおよそ二等分になるように分割した。

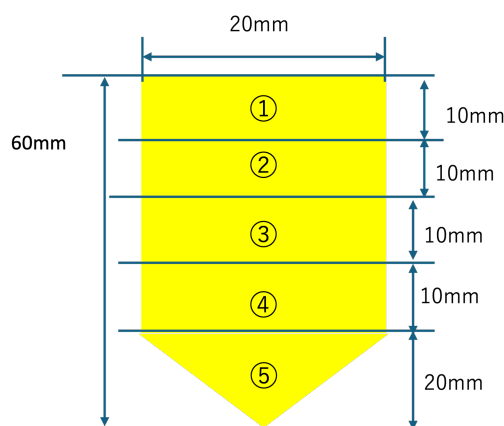


図 5.19: 二度目の純化試料の領域分け

詳細には以下のように分けている。

1. 赤枠部分 (①、⑤) → 一度目の純化で黒く変色していた部分。内側と外側は区別していない。
2. 青枠部分 (②、③、④) → 内側と外側にサンプル重量が同程度になるように切り分けた。
3. 緑線 (外周) → 石英管に触れていた部分を採取。

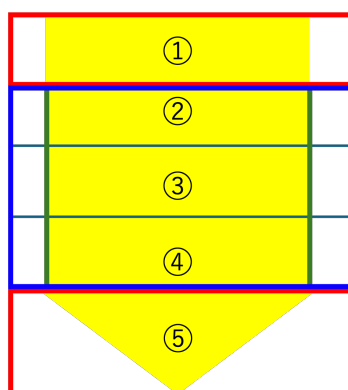


図 5.20: 二度目の純化後試料における領域ごとのグループ分け

これらのサンプルに対して一度目の純化試料と同様の比較をし、試料中の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度の分布の傾向を調べるとともに、要求値に達しているかどうかを評価した。なお、[] は内側、外側の違いを表す部位につけている。

測定結果

まず、 ^{238}U の各部位の測定結果を以下の図 5.21 に示す。この結果から以下のことがわかる。

- 一度目の純化と同様に ^{238}U は試料の下方 (⑤) に集中して分布している。
- ⑤、外周以外は元の試料よりも純化されている。最も純化されていたのは部位①で元の値よりも約 $\frac{1}{11}$ になっている。
- ^{238}U が少ない②、③の [内側] と [外側] では [内側] の方が濃度が高く、④は [外側] の方が濃度が高かった
- 外周は [外側] と比べて ^{238}U が高かった。
- 最も純化されていた部位でも要求値と比べて約 1 桁高い値だった。

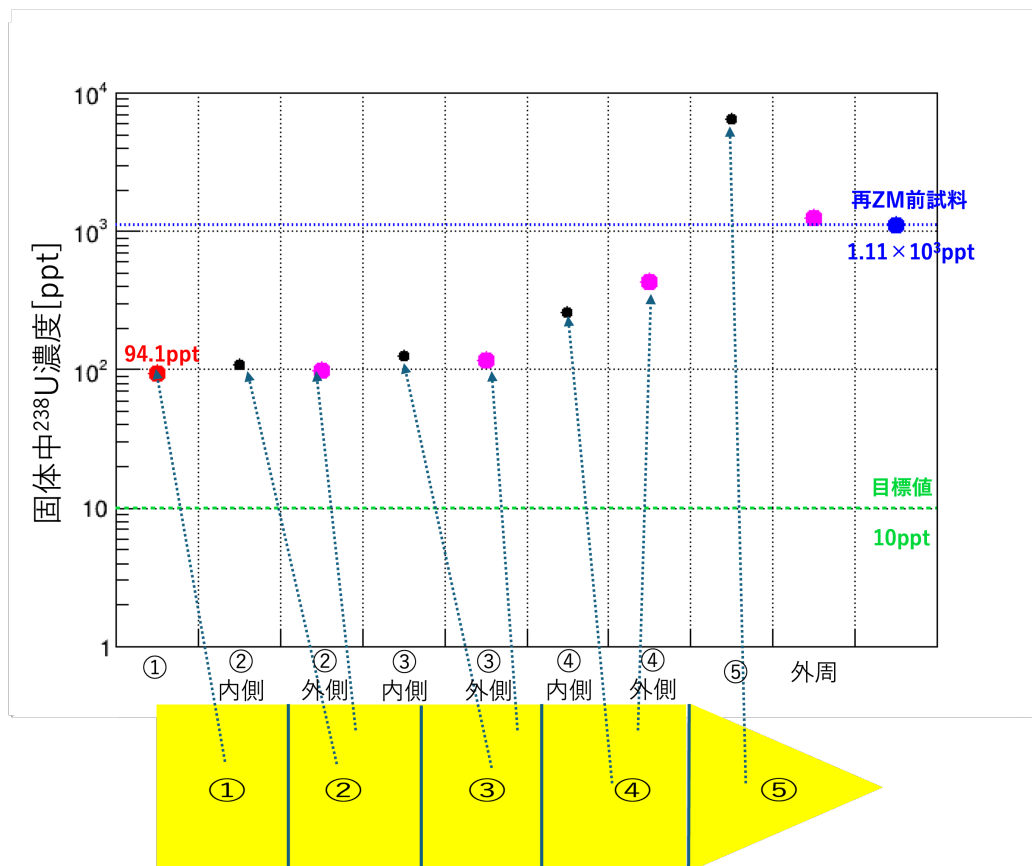


図 5.21: ゾーンメルティング後の各部位の ^{238}U 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は一度目の純化後の ^{238}U 濃度を表す。赤い点は最も ^{238}U 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。

次に、同様に ^{232}Th の各部位の測定結果を以下の図 5.22 に示す。この結果から以下のことがわかる。

- 一度目の純化と同様に ^{232}Th は試料の下方（⑤）に集中して分布している。
- ⑤、外周以外は元の試料よりも純化されている。最も純化されていたのは部位①で元の値よりも約 $\frac{1}{5}$ になっている。
- ^{232}Th が少ない②、③の [内側] と [外側] では [内側] の方が濃度が高く、④は [外側] の方が濃度が高かった
- 外周は [外側] と比べて ^{232}Th が高かった。
- 最も純化されていた部位は要求値 30 ppt の半分ほどの ^{232}Th 濃度であり、⑤、④[外側]、外周以外の部分は要求値 30 ppt に届いていた。

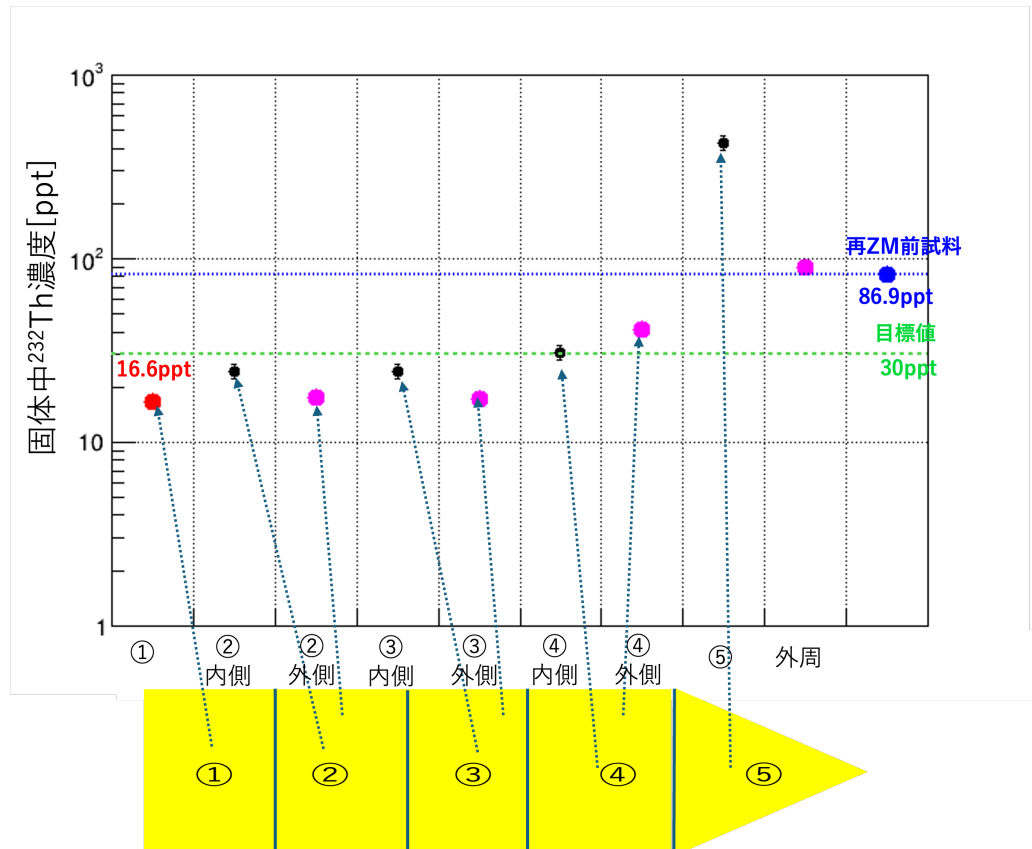


図 5.22: ゾーンメルティング後の各部位の ^{232}Th 濃度の測定結果。緑色の横線は要求値を、青色の線は純化前の ^{232}Th 濃度を表す。赤い点は最も ^{232}Th 濃度が低かった部位を表し、ピンク色の点は外側と外周の点である。

これらの結果をまとめると二度目の純化については ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度や分布について以下のことがわかった。

- ^{238}U 、 ^{232}Th は試料の⑤に集中して分布している。
- 放射性不純物が少ない試料の上部では付近では [内側] より [外側] の濃度が小さいが放射性不純物の多い下部付近では [外側] より [内側] の方が高い。
- 外周の方が [外側] よりも濃度が高い傾向が見られた。
- ^{238}U はどの部位も要求値 10 ppt に届いていなかったが、 ^{232}Th は試料の多くの部分で要求値 30 ppt に届いていた。

各部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 量と、一度目の純化と二度目の純化後の量的関係

ここでは先述した 5.2.2、5.2.2 と同様の手法を用いて一度目の純化と二度目の純化前後の ^{238}U 、 ^{232}Th 量の変化を求めた。

先述の手法との変更点は試料の総重量であり、一度目の純化後の試料の総重量：15 g で計算を行っている。

^{238}U 、 ^{232}Th の量的な関係を見積もったグラフをそれぞれ図 5.23、図 5.24 に示す。また最終的な累積割合の値を以下の表 5.8 に示す。

表 5.8: 二度目の純化ごと一度目の純化に関する最終的な累積割合の値と石英管の洗い出しを考慮した累積割合の値

	^{238}U	^{232}Th
累積割合	70.8±3.7%	77.7±6.1%
石英管の洗い出しの結果を考慮した累積割合	74.3±3.7%	80.5±6.1%

二度目の純化に対する考察

試料全体の分布としては一度目の純化と二度目の純化は同じような分布をしていて、試料下方に不純物が集中している。一方、一度目の純化との相違点としては二つある。

一つ目は、外周部分の違いである。二度目の純化試料は他の部位と比べて外周部分の不純物濃度が高い傾向にあった。この値が、二度目の純化前の試料の濃度と近いことを考えると、二度目の純化前の試料の一部が残存していて、純化が進んで不純物の濃度が小さくなった試料部分に残存している試料が混入して外周部分の不純物濃度が他の部分より高く出ている可能性が考えられる。また、一度目の純化と比べて石英管壁面に付着している量が少なかったことを考えると、石英管への付着ではなく試料中にある程度元の試料が残存していると考えられる。

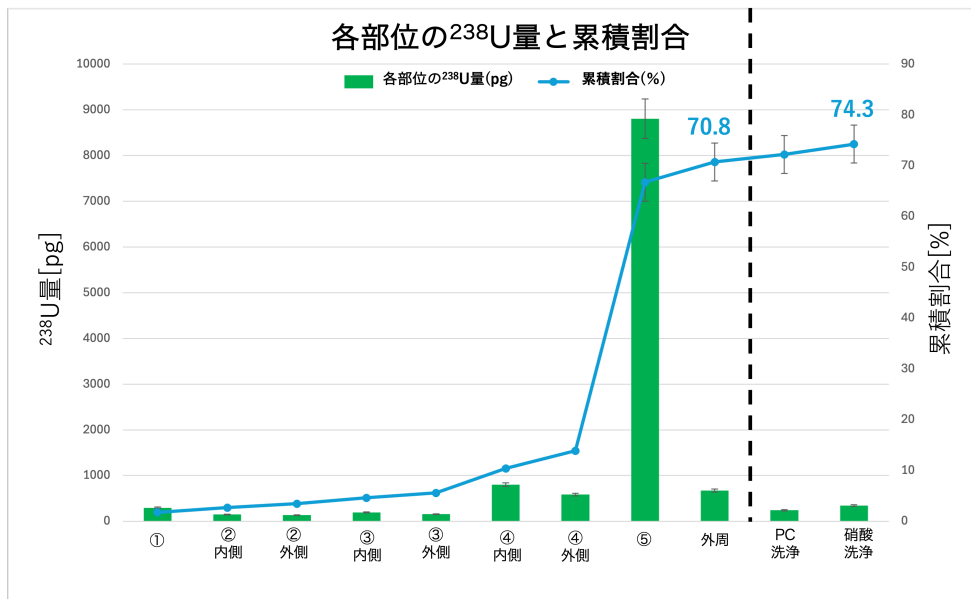


図 5.23: 各部位の ^{238}U 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、水色の数字はその点での累積割合の値を示している。

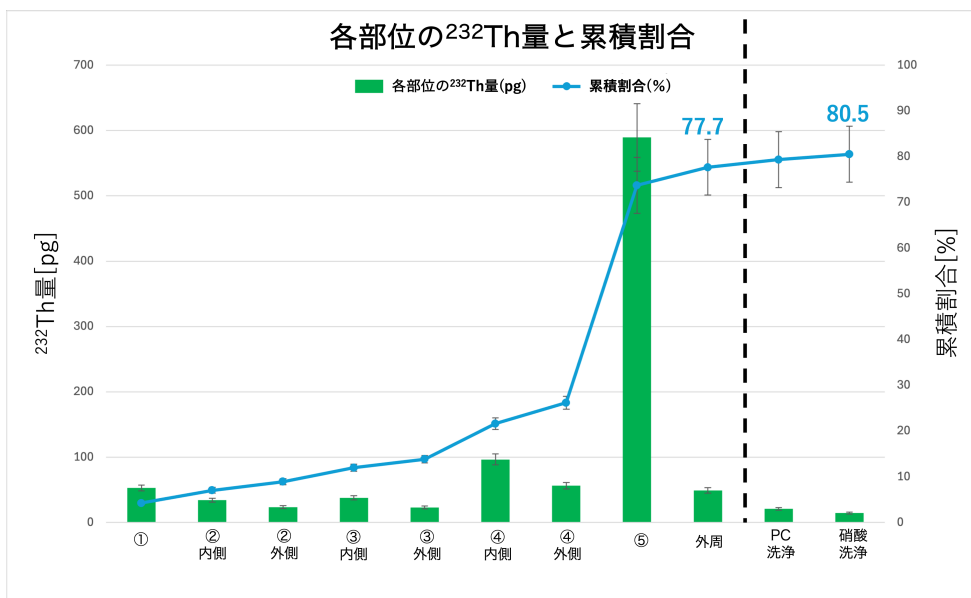


図 5.24: 各部位の ^{232}Th 量 (棒グラフ) と累積割合 (折れ線)。点線の右側に石英管の洗い出しの測定結果を加えており、水色の数字はその点での累積割合の値を示している。

二つ目は、試料上部の内部と外部の不純物濃度が一度目と逆転していることである。特に濃度が低い ^{232}Th で顕著である。これは石英管に付着せずに残った不純物が最後に冷え固まる内側に集中した可能性が考えられる。また一度目の純化では図 4.1 に示すサイクルを 5 サイクル、二度目の純化では 10 サイクルと、純化あたりのサイクルの回数が増えたことで最後まで液相になっている部分に不純物が集まるという本来の傾向が見えたとも考えられる。下側でその傾向が見えなかった理由としては④より下の領域では一度目の純化と濃度帯があまり変わらないため、その濃度帯では、一度目の純化と同様な分布になったと考えられる。

今回の測定において、累積割合が前回よりも 20% ほど大きな値が出ていた。本測定では切り出しの際の試料の散逸がほとんどなかったためこのように前回よりも大きな値が得られたと考えられる。しかし、石英管の洗い出しから検出された不純物量が前回よりも他の部位に対して小さな値が出ていることを考えると一度目の試料ほど石英管の洗い出しが十分でなかった可能性がある。

最後に、純化前の試料と比較し最も純化された部分は ^{238}U で約 $\frac{1}{150}$ 、 ^{232}Th で約 $\frac{1}{72}$ にまで低減されていた。そのため今回は粉末試料から始めたが不純物濃度の小さかった鱗片状試料から純化をスタートさせれば目標値に達成できた可能性は高い。ただ、本研究と同じ条件で同じ結果が得られるかどうかは不純物濃度、試料の形態が違うため一概には言えない。そのためそういった条件の最適化が今後の課題である。また低い濃度帯になればなるほど外部からの汚染の影響も大きくなるため、器具の洗浄等も追加で行う必要が出てくる可能性がある。

第6章 Bis-MSBの純化後の発光性能の測定

前章の測定の結果から、純化前後で ^{238}U 、 ^{232}Th 量が低減されていることがわかった。そこで、この純化後に液体シンチレータとしての性能が劣化していないことを確認するために純化後の試料の

- 発光量測定
- 蛍光スペクトル測定
- 透過率測定

を行った。

6.1 発光量測定

試料作成手順

PC に発光溶質である PPO を現在の Xe-LS と同じ組成で溶かし込み、そこに 15 mg/L の濃度で Bis-MSB を溶かした液体シンチレータを用いて発光量測定を行った。試料測定の準備手順は以下の通りである。

1. ガラス製バイアル瓶を中性洗剤で洗ったのち、瓶内を超純水で満たして超音波洗浄 (図 6.1) を 20 分行う。
2. 超音波洗浄が終わったら、アセトンでバイアル内を洗ったのちプソイドクメンで共洗いをする。
3. 以下の組成で液体シンチレータを 100 mL 作成する。PPO と Bis-MSB が溶解するように攪拌器を用いて 10 分ほど攪拌する (図 6.2)
 - N10 (デカン) : 84.2 mL(84.2%)
 - PC (プソイドクメン) : 17.6 mL(17.4%)
 - PPO : 270 mg(2.7 g/L)
 - Bis-MSB : 1.5 mg(15 mg/L)
4. 試料を流量 $550\text{ cm}^3/\text{L}$ で窒素バブリング (図 6.2) を 5 分間行う。先行研究から 100 mL のサンプルに対して 3 分間のバブリングで発光量が飽和することがわかっている [10]。

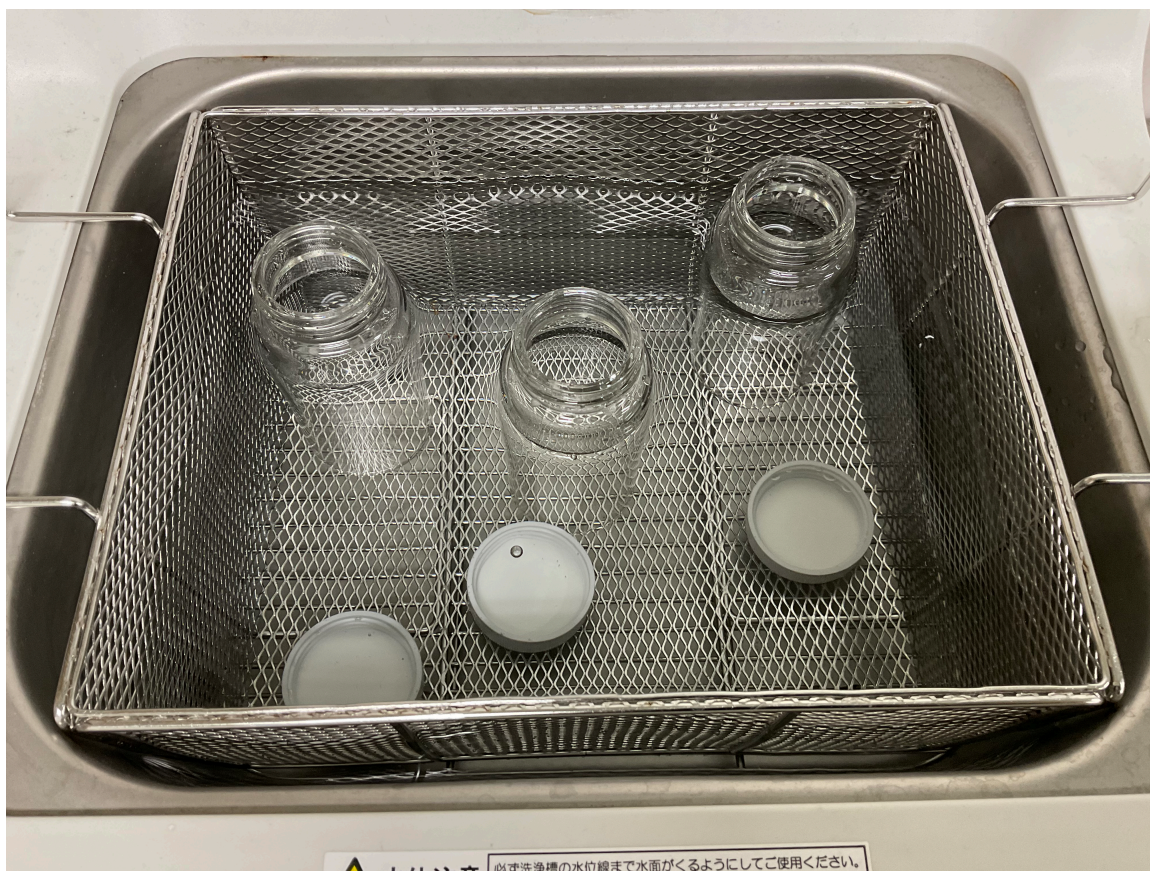


図 6.1: バイアルを超音波洗浄している様子

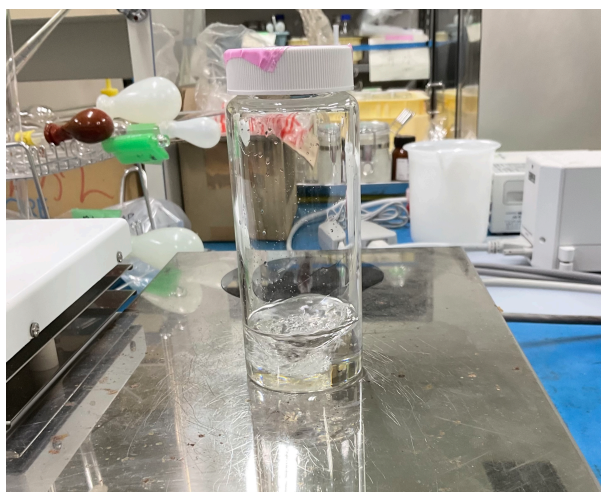


図 6.2: 試料を攪拌している様子 (左) と窒素バブリングしている様子 (右)

発光量測定

液体シンチレータの発光量測定は、 ^{137}Cs の γ 線 (662 keV) の電子反跳と後方散乱を利用した同時計測法を用いた。447 keV の反跳電子による液体シンチレータの発光と、後方散乱 γ 線による NaI シンチレータの発光をそれぞれ別々の光電子増倍管で同時に測定することで ^{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。概略図を図 6.3、実際のセットアップを図 6.4 に示す。

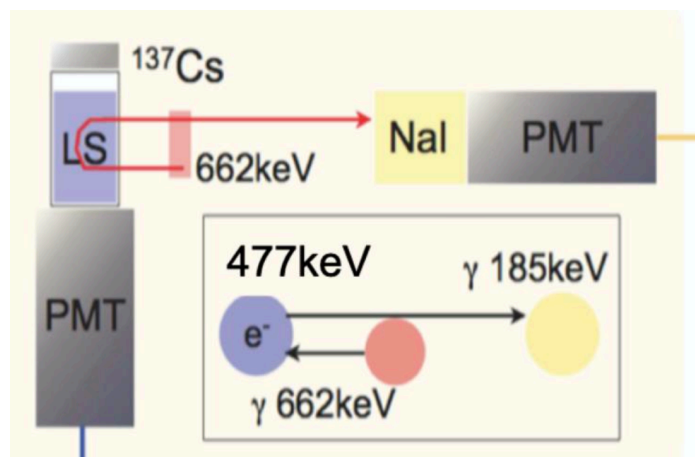


図 6.3: 発光量測定 of 概念図



図 6.4: 発光量測定 of セットアップ。NaI 側の光電子増倍管には-1700 V、液体シンチレータ (LS) 側には-1800 V の電圧を印加している。

測定結果

発光量の測定結果を以下の図 6.5、図 6.6、表 6.1 示す。

表 6.1: 純化前後の発光量。純化前の Bis-MSB を溶かした Xe-LS の発光量を 1 としたときの比率。誤差には測定誤差の 1.6%とフィッティングの誤差が含まれている。

液体シンチレータ試料	発光量の比
一度目の純化後	0.966 ± 0.024
二度目の純化後	1.001 ± 0.024
鱗片状試料	0.976 ± 0.024
Xe-LS + Bis-MSB(純化前)	1

この結果から誤差の範囲内で一致しているものの、一度目の純化では約 3%程度の発光量の減少が見られた。二度目の純化では発光量が元の試料と同程度になっていることがわかる。また、鱗片状の試料は一度目の純化試料の発光量とほとんど同じであった。一度目の純化後の試料で若干の発光量の減少が見られたが、二度目は発光量の減少が見られなかった理由としては、一度目の純化後の試料は目視の段階で黒く変色している箇所が多かったが、二度目の純化試料についてはそのような箇所がほとんどなかったことがある。そのため一度目の純化では若干の発光量の減少が見られたが二度目の純化で回復した可能性がある。

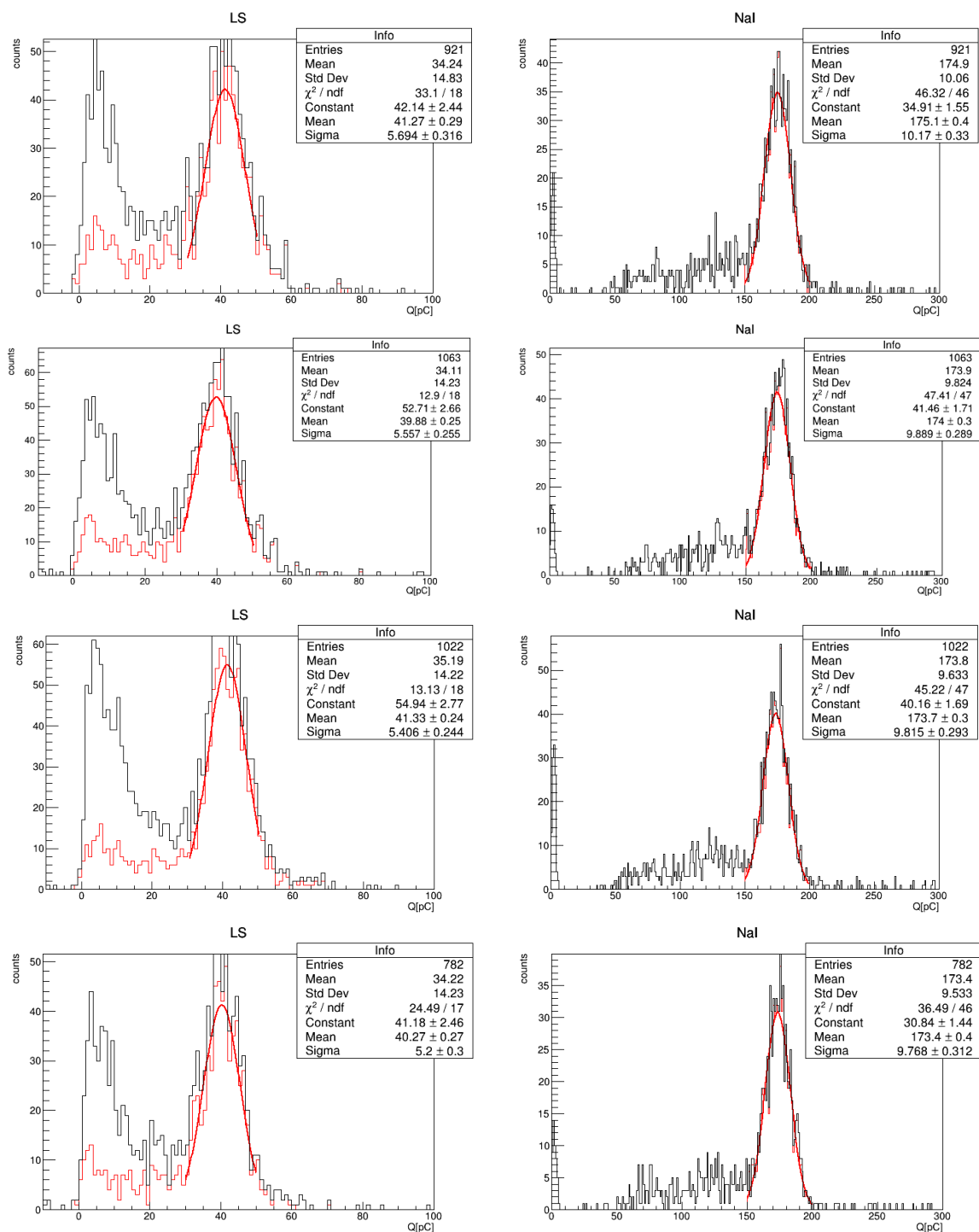


図 6.5: 発光量の測定結果。上から順に純化前、一度目の純化後、二度目の純化後、鱗片状の Bis-MSB を含んだ液体シンチレータ。左側は液体シンチレータ側。黒線は全イベントで、赤線は NaI 側のイベントカットによるもの。右側は NaI 側。黒線は全イベントで、赤線は反跳電子のイベントピークをガウシアンでフィッティングしたもの。

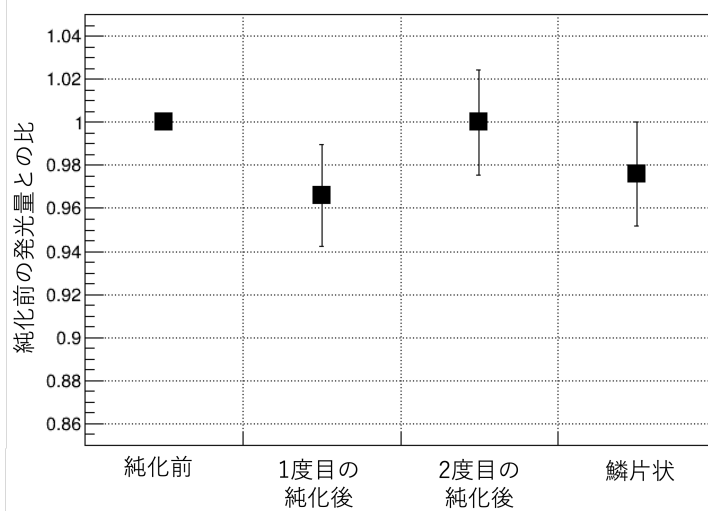


図 6.6: 表 6.1 を誤差付きでプロットしたもの

6.2 蛍光スペクトル測定

試料作成手順

6.1 節で述べた発光量測定の試料作成手順と同様に液体シンチレータ試料を作成した。その後図 6.8 (右) に示す石英セルに液体シンチレータ試料を移し測定を行った。

蛍光スペクトル測定

液体シンチレータの蛍光スペクトルを図 6.8 (左) に示す日立ハイテックス製蛍光高度計 F-2700 を用い測定した。キセノンランプにより特定の波長の光を液体シンチレータに当てて、LS の発光波長の強度を測定した (概念図は図 6.7)。励起波長 300 nm から 600 nm で蛍光波長 300 nm から 600 nm を 1 nm 刻みで測定を行った。

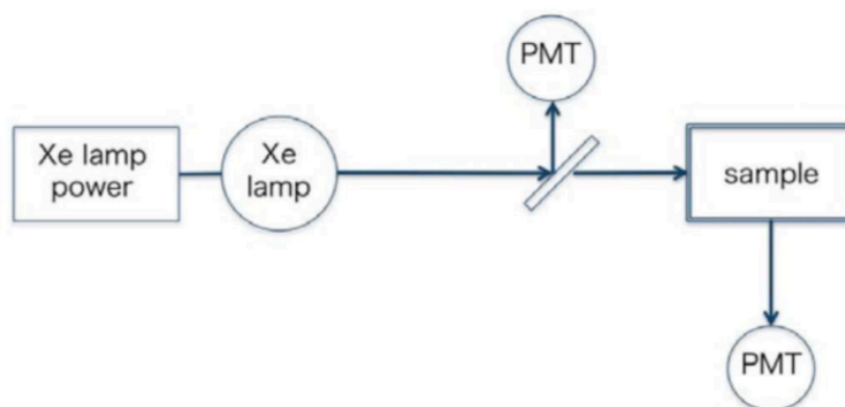


図 6.7: 蛍光スペクトル測定の概念図

測定結果

今回の蛍光スペクトル測定結果の比較にあたって、励起波長 300 nm の時の蛍光スペクトルを用いた。結果を図 6.9 に示す。

この結果から純化の前後で蛍光スペクトルに変化がなく、発光特性に影響がないことがわかる。



図 6.8: 蛍光スペクトル測定に用いる機器、器具。左図：蛍光高度計 F-2700、右図：石英セル (蓋付き)

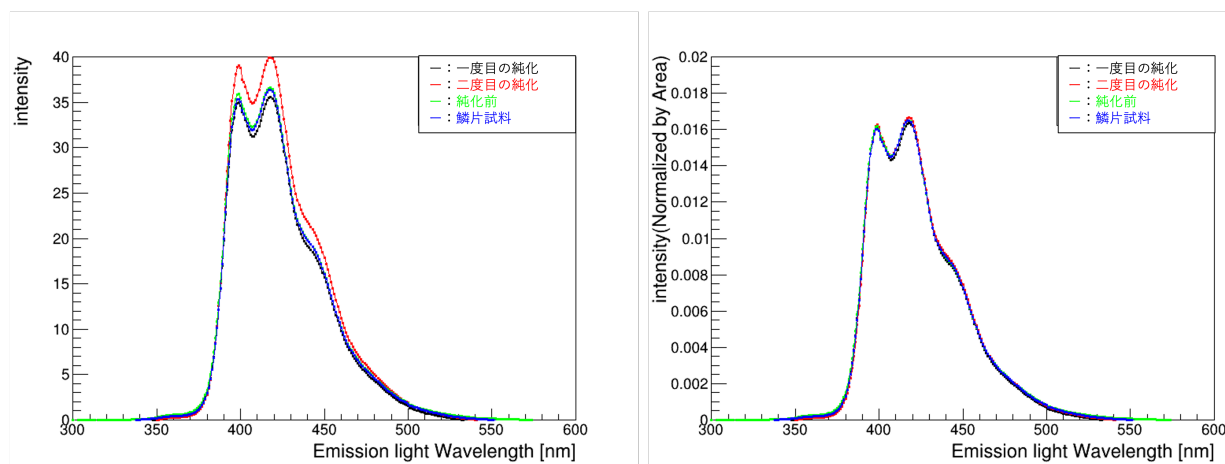


図 6.9: 蛍光スペクトルの測定結果。励起波長は 300 nm としており、右図の結果は面積で規格化したものを表示している。

6.3 透過率測定

本研究では日立ハイテック社製ダブルビーム型分光光度計 U-3900 を使用した。

可視光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て、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。その光は回転式反射ミラーで試料が入った 10 cm、1 cm の石英セルに入射してその透過光の光強度を測定する (概念図 6.10)。異なる長さのセルを用いているのはこれらの相対値を求めることで、セル境界面での反射等で光量が失われる影響を相殺するためである。

10 cm、1 cm のセルの透過光強度をそれぞれ $T_{10\text{cm}}$ 、 $T_{1\text{cm}}$ 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、

$$T_{9\text{cm},\text{relative}} = \frac{I_{10\text{cm}}}{I_{1\text{cm}}} \quad (6.1)$$

と表すことができる。

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可能な物質を基準値 (ベースライン) として用いて試料の絶対的な透過率を求める。本研究では屈折率が液体シンチレータ溶媒と比較的近いシクロヘキサンをベースラインとして用いた。

このときに、9 cm あたりの透過率を本研究では 9 cm 透過率 $T_{9\text{cm}}$ と記述し、

$$\begin{aligned} T_{9\text{cm}} &= \frac{T_{9\text{cm},\text{relative}}(\text{sample})}{T_{9\text{cm},\text{relative}}(\text{cyclohexane})} \\ &= \frac{I_{10\text{cm}}(\text{sample})/I_{1\text{cm}}(\text{sample})}{I_{10\text{cm}}(\text{cyclohexane})/I_{1\text{cm}}(\text{cyclohexane})} \end{aligned} \quad (6.2)$$

と与えられる。この測定においては先行研究 [36] から測定の誤差は 0.3%と求められている。

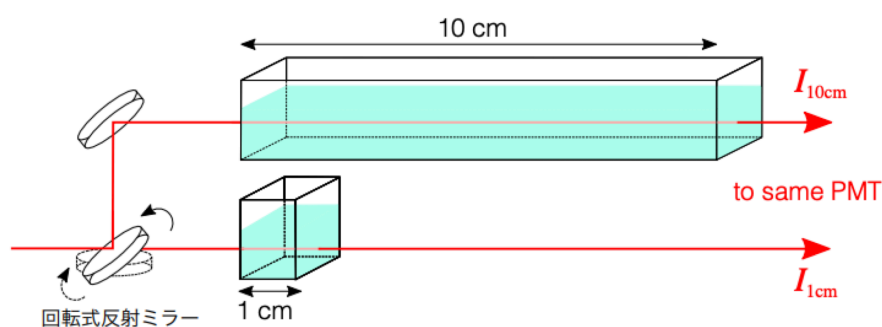


図 6.10: 分光光度計による 9 cm 透過率測定の概略図

測定結果

透過率測定の結果を図 6.11 および図 6.12 に示す。この結果から一度目の純化後の透過率は純化前に比べてあまり変化がないのに対して、二度目の純化後の試料は5~10%の減少が見られる。従って透過率を下げないためにゾーンメルティングによる純化方法はできる限り少ない回数で済ませる必要がある可能性がある。

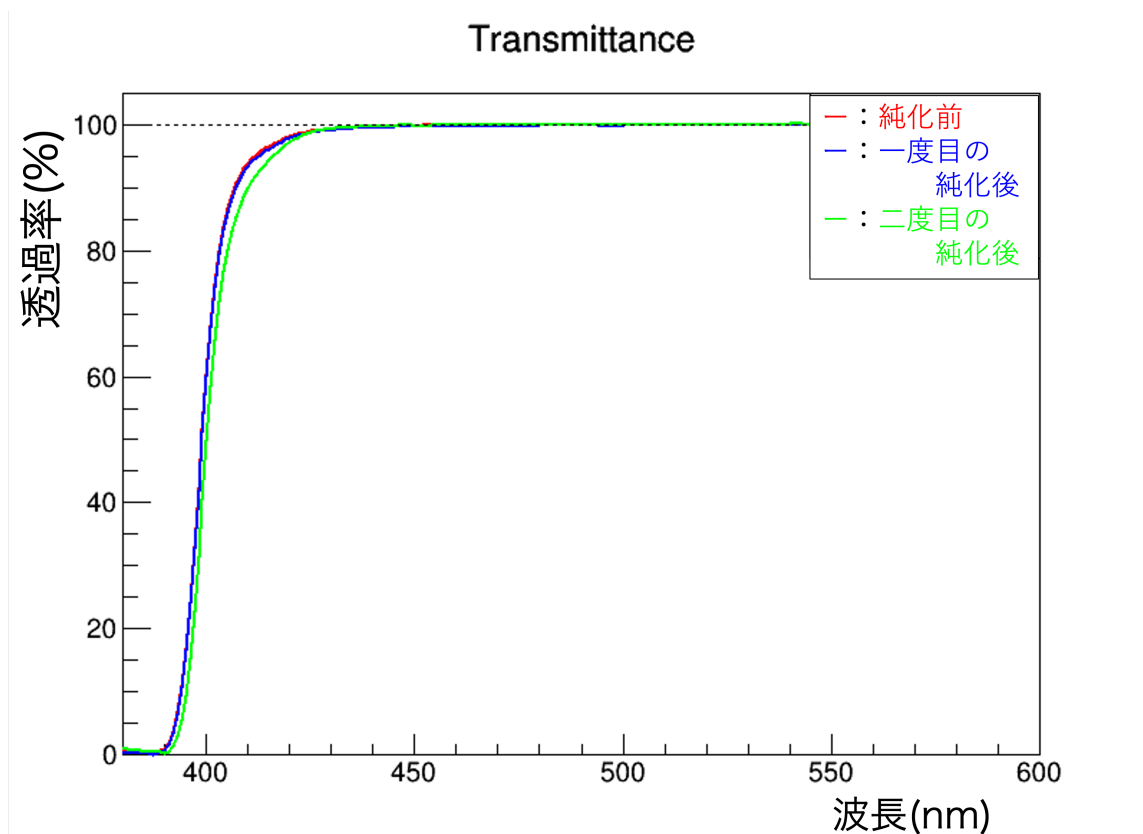


図 6.11: 透過率測定の結果

6.4 発光特性全体に関する考察

まず発光量の測定結果から、純化の前後で発光量は誤差の範囲内で一致していると言える。次に蛍光スペクトルの測定結果から純化前後でスペクトルの形に変化がないことから発光特性にも変化がないことがわかる。一方、透過率については一度目の純化後では純化前と比べて変化がほとんどなかったものの二度目の純化後試料は5~10%の低下が見られた。これは発光量や蛍光スペクトルが変化していないことを考えると、発光過程には関与しない物質が生成

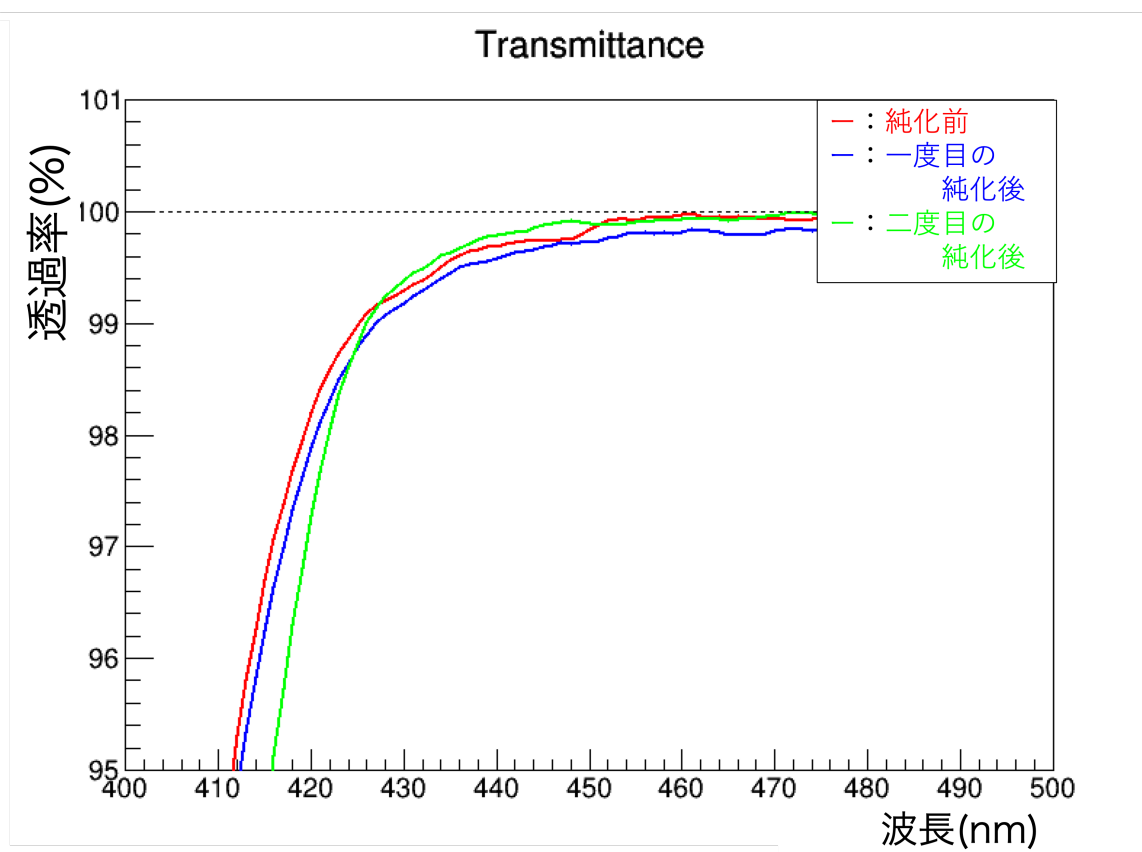


図 6.12: 透過率測定の結果を透過率 95% から 101% を拡大したもの

されそれが透過率を下げる要因になっている可能性がある。そのため純化の前後で Bis-MSB の純度がどう変化しているのかを今後測定する必要があると考えられる。

第7章 結論・今後の展望

本研究では波長変換剤 Bis-MSB 中の放射生不純物量 (^{238}U 、 ^{232}Th 量) の高感度測定のために、まず環境由来の ^{238}U 、 ^{232}Th 汚染量を評価することで本研究の目標レベルである 10 ppt レベルの測定が行えることを確認した。また広い濃度範囲に適応できる回収率を求めるための添加回収実験を行い、試料重量が 0.1 g から 0.5 g、濃度は 5 ppt から 370 ppt の範囲で適応可能な回収率を得ることができ、その値は ^{238}U が $93.5 \pm 4.6\%$ 、 ^{232}Th が $95.1 \pm 8.4\%$ であることを決定した。形状の違う Bis-MSB に対して ^{238}U については粉末状試料が $(141 \pm 8) \times 10^2$ ppt、鱗片状試料が 102 ± 16 ppt であり ^{232}Th については粉末状試料が $(120 \pm 16) \times 10^1$ ppt、鱗片状試料が 202 ± 23 ppt であることを求め、形状の違いによって ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度が違うことが分かった。しかし、粉末試料、鱗片試料であっても要求値 ^{238}U :10 ppt、 ^{232}Th :30 ppt を満たしていないことがわかった。

そして、純化手法としてゾーンメルティングを採用し粉末試料の純化を行った。純化を施した試料を 10 部位、14 サンプルに分割してそれぞれの部位の ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度を測定することで純化が成功しているかを確かめるとともに試料全体の ^{238}U 、 ^{232}Th 分布も調べた。その結果、最も純化されているところで、 ^{238}U 濃度については 414 ppt、 ^{232}Th で 38.7 ppt に純化されていることを確かめることに成功した。また、一度目の試料のうち変色のなかった部分と純化前の試料より ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度が低かった部分を再度純化した。二度目の純化後の試料は 6 部位、9 サンプルに分割しそれぞれの ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度を測定した。その結果、一度目の純化と上下の分布は同じ傾向が見られ、内側と外側については ^{238}U 、 ^{232}Th 濃度が低い部位と高い部位で違いが見られることがわかった。また、二度目の純化では最も純化されているところで ^{238}U は 94.1 ppt と目標値までもう 1 桁の純化が必要であるのに対して、 ^{232}Th は 16.6 ppt になっていることから目標値 30 ppt 以下まで濃度を低減することに成功した。

発光特性の測定については蛍光スペクトルは変化がなく、発光量も若干の変化があったものの誤差の範囲内で一致していることがわかった。しかし、9 cm の透過率は二度目の純化で 5~10% 低下していることがわかった。そのため、純化の回数はできるだけ少なく済ませる必要があることが示唆された。発光量、蛍光スペクトルが変化していないことを考えると、透過率を低下させている要因として Bis-MSB 以外の有機物が生成されている可能性があるため Bis-MSB の純度の測定が必要である。

今後の課題として、 ^{238}U は目標値 10 ppt に達成しなかったため、更なる純化が必要である。純化の回数について透過率などの発光性能の評価を行いながら最適化をすることや、最初の試料を粉末状ではなく、元々の不純物濃度が低い鱗片試料から開始して純化することで目標値に達成することができると考えられる。目標値よりさらに低いレベルまでの純化を目指す

際には純化に使用する石英管の洗浄や切り出しのクリーン化など本研究では問題にしなかった部分をさらに最適化する必要がある。また、ゾーンメルティング以外の純化方法である液液抽出などの手法も検討することと、その際に有機溶剤に溶かした Bis-MSB 中の ^{238}U 、 ^{232}Th の測定方法の確立が必要である。

謝辞

本研究を進めるにあたって多くの方々にお力添えをいただきました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

指導教官である岸本康宏先生には、毎週のミーティングでの指導をはじめとして実験計画の立て方や結果の解釈、発表内容など様々な場面でご指導をいただきました。自分の考察の甘いところや不十分な部分を指摘していただいたおかげで私自身も成長することができました。研究のことだけでなく、思考の進め方やプレゼンテーションの行方など、研究の分野にとどまらず社会人としても大切なことを多く教えていただきました。こうして研究を進めたことは今後の人生でも大きく役立つ経験でした。本当にありがとうございました。

そして、市村晃一先生には4年生研究の時から共に研究を進めていただき、本当にたくさんのことでお世話になりました。どんなに小さなことや基本的なことにも親身になってご相談に乗っていただき自分の研究の基礎を支えていただいたことは感謝してもしきれません。特に、本研究を進めるにあたってスケジュール的に苦しい場面もありましたがそんな中でも励ましの言葉をいただき、なんとかかまとめげることができました。また、この論文を執筆する際や発表の際に用いる資料の添削も親身になって細かい部分までご助言をいただきました。本当にありがとうございました。

センター長である井上邦雄先生には日頃から研究に活動を気にかけていただき大変お世話になりました。高校生の時に先生の講演を聞く機会があり、研究に対する熱量や何よりその分野への愛が溢れる姿勢に惹かれ東北大学、ひいてはニュートリノセンターで学びたいと思いました。そんな井上先生の元で研究ができたこの経験は自分にとってかけがえのない経験です。

センター技術職員の根本さん、鈴木さん、山田さんには4年生研究の頃からクリーンルームの整備・維持、薬品の管理など自分の研究を進めるにあたって欠かすことのできない部分で大変お世話になりました。

本研究を進めるにあたり、筑波大学の皆様にも大変お世話になりました。坂口綾先生、高久雄一先生には、化学やICP-MSの知識に乏しかった自分に一から丁寧にたくさんのことを教えていただきました。特に自分の知りたいことを実現するための具体的な実験手法や進め方など、化学の専門家として自分にはない角度からのご助言をいただきました。結果の解釈に行き詰まった時にも親身のご相談に乗っていただき本当にありがとうございました。お二人の異力添えなしでは本研究を形あるものにすることはできませんでした。山崎信哉先生には電子顕微鏡のX線分析にご協力いただいたほか、ICP-MSを使用するための換気操作等が遅い時間になっても快くご対応いただきました。ありがとうございました。学生の田嶋君と

小川君には、ICP-MS の使用方法を教えていただいただけではなく、装置のトラブルや周辺機材の使用法を教えていただくなど多くの場面でご協力いただきました。また、他の先生方や学生の方々にも、筑波大学への出張のたびに暖かく迎え入れていただきました。本当にありがとうございました。

東北大学材料研究所の黒澤俊介先生、山路晃広先生にはゾーンメルティングの実施から結果の解釈などお世話になりました。装置の見学に伺った際には実験の手法やゾーンメルティングについての細かい話をしていただきました。特に二度目のゾーンメルティングの際には日程がかなりタイトな中、快く引き受けていただきました。本当にありがとうございました。

ニュートリノセンターの学生の皆様にも KamLAND そのものについてや、研究会の発表内容等のご助言をいただきました。また、神澤君には透過率測定の手法を教えてください、見藤君には測定試料の準備や器具の洗浄などご協力いただきました。また研究だけでなく、日常でのなんでもない会話を含めてセンターの先輩方や同期、後輩の皆さんと接する時間はとても楽しかったです。

最後に、ニュートリノセンターや KamLAND グループの皆様をはじめ、たくさんの方々と関わりながら大きな実験の一端に携わることができたのは自分にとって一生の財産となりました。ここには書ききれずお世話になった方々も含めまして、改めて心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] , [天文学辞典](#).
- [2] B. Aharmim, S. N. Ahmed and A. E. Anthony et al. (1998) “Electron energy spectra, fluxes, and day-night asymmetries of 8B solar neutrinos from measurements with NaCl dissolved in the heavy-water detector at the Sudbury Neutrino Observatory,” *Phys. Rev. C*, Vol. 81, pp. 1562–1567, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.72.055502>.
- [3] K. Abe, J. Adam and H. Aihara et al. (2014) “Observation of Electron Neutrino Appearance in a Muon Neutrino Beam,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.061802>.
- [4] A. Gando, Y. Gando and H. Hanakago et al. (2013) “Reactor on-off antineutrino measurement with KamLAND,” *Phys. Rev. D*, Vol. 88, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1562>.
- [5] F. T. Avignone, S. R. Elliott and J. Engel (2008) “Double beta decay, Majorana neutrinos, and neutrino mass,” *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 80, p. 481 – 516, DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.481>.
- [6] S. Abe, T. Araki, K. Chiba and T. Eda et al. (2024) “Search for Majorana Neutrinos with the Complete KamLAND-Zen Dataset,” <https://arxiv.org/abs/2406.11438>.
- [7] 浜松ホトニクス株式会社編集委員会 (2017), 浜松ホトニクス株式会社. 「[光電子増倍管-その基礎と応用-](#)」.
- [8] A. Gando et al. (2013) “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, February, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.062502>.
- [9] A. Gando et al. (2016) “Search for majorana neutrinos near the inverted mass hierarchy region with kamlandzen,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 117, August, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.082503>.
- [10] 後藤杏奈 (2022) 修士論文, 東北大学, [KamLAND2-Zen 実験の液体シンチレータに導入する最適な波長変換剤の選定と濃度決定](#) 修士論文.

- [11] 井上邦雄 (2021) 「カムランド 2 -極低放射能環境でのニュートリノ研究」, 『CRC 将来計画タウンミーティング』, <https://indico.icrr.u-tokyo.ac.jp/event/608/contributions/3542/attachments/2132/2819/CRCKamLAND220210810.pdf>.
- [12] E. Soffey, B. Woods and S. Wilbur 「Agilent 8800 トリプル四重極 ICP-MS を用いた、20% メタノール中のケイ素・リン・硫黄の分析」, https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5991-0320JAJp.pdf.
- [13] G. Pearson (2019) 「ICP-MS 活用の秘訣: コーンの重要性」, https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5994-0860JAJp.pdf.
- [14] B. T. Cleveland, T. Daily, J. Raymond Davis, J. R. Distel, K. Lande, C. K. Lee, P. S. Wildenhain and J. Ullman (1998) “Measurement of the Solar Electron Neutrino Flux with the Homestake Chlorine Detector,” *The Astrophysical Journal*, DOI:[10.1086/305343](https://doi.org/10.1086/305343).
- [15] M. Altmann, M. Balata and P. Belli et al. (2005) “Complete results for five years of GNO solar neutrino observations,” *Physics Letters B*, Vol. 616, DOI:[10.1016/j.physletb.2005.04.068](https://doi.org/10.1016/j.physletb.2005.04.068).
- [16] J. N. Abdurashitov, V. N. Gavrin and V. V. Gorbachev et al. (2009) “Measurement of the solar neutrino capture rate with gallium metal. III. Results for the 2002 – 2007 data-taking period,” *Physical Review C*, Vol. 80, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.80.015807>.
- [17] Y. Fukuda, T. Hayakawa and K. Inoue et al. (1996) “Solar Neutrino Data Covering Solar Cycle 22,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 1683 – 1686, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1683>.
- [18] K. Abe, Y. Haga and Y. Hayato et al. (2016) “Solar neutrino measurements in Super-Kamiokande-IV,” *Physical Review D*, Vol. 94, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevD.94.052010>.
- [19] Y. Fukuda, T. Hayakawa and E. Ichihara et al. (1998) “Evidence for Oscillation of Atmospheric Neutrinos,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, p. 1562 – 1567, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1562>.
- [20] B. Aharmim, S. N. Ahmed and A. E. Anthony et al. (2013) “Combined analysis of all three phases of solar neutrino data from the Sudbury Neutrino Observatory,” *Phys. Rev. C*, Vol. 88, DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevC.88.025501>.
- [21] P. F. de Salas, D. V. Forero, C. A. Ternes, M. Tórtola and J. W.F. Valle (2018) “Status of neutrino oscillations 2018 : 3 σ hint for normal mass ordering and improved CP sensitivity,” *Physics Letters B*, Vol. 783, July, DOI : <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2018.06.019>.

- [22] Y. Gando et al. (2021) “The nylon balloon for xenon loaded liquid scintillator in kamland-zen 800 neutrinoless double-beta decay search experiment,” *Journal of Instrumentation*, Vol. 16, August, DOI : [10.1088/1748-0221/16/08/P08023](https://doi.org/10.1088/1748-0221/16/08/P08023).
- [23] A. Gando et al. (2012) “Measurement of the double-beta decay half-life of ^{136}Xe with the kamland-zen experiment,” *Phys. Rev. C*, Vol. 85, April, DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.85.045504>.
- [24] H. Ozaki (2020) “High Sensitivity Search for Neutrinoless Double-Beta Decay in KamLANDZen with Double Amount of ^{136}Xe ,” Ph.D. dissertation, Tohoku University, URL:<https://cir.nii.ac.jp/crid/1110287442936923520>.
- [25] Aldo M. Serenelli, W. C. Haxton and Carlos Peña-Garay (2011) “SOLAR MODELS WITH ACCRETION. I. APPLICATION TO THE SOLAR ABUNDANCE PROBLEM,” *The Astrophysical Journal*, Vol. 743, DOI:[10.1088/0004-637X/743/1/24](https://doi.org/10.1088/0004-637X/743/1/24).
- [26] R. A. Zureikat and M. I. Jaghoub (2013) “Surface and volume term nonlocalities in the proton – nucleus elastic scattering process,” *Nuclear Physics A*, Vol. 916, pp. 183–209, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysa.2013.08.007>.
- [27] 渡部一歩 (2023) 「KamLAND2-Zen 実験で使用するキセノン含有液体シンチレータの特性研究および組成決定」, 修士論文, 東北大学, https://www.awa.tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/watanabe_kazuho_m.pdf.
- [28] 三本杉洸斗 (2021) 「KamLAND2-Zen 実験のための集光ミラーの形状最適化」, 修士論文, 東北大学, https://www.awa.tohoku.ac.jp/Thesis/ThesisFile/sambonsugi_hiroto_m.pdf.
- [29] Y. Gando S. Obara and K. Ishidoshiro (2019) “Scintillation balloon for neutrinoless double-beta decay search with liquid scintillator detectors,” *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, Vol. 2019, DOI : <https://doi.org/10.1093/ptep/ptz064>.
- [30] 倉澤真帆 (2023) 「KamLAND2-Zen 実験のための、有機物に含まれる極微量放射性元素の高感度測定方法と純化方法の開発・研究」, 修士論文, 東北大学.
- [31] 「Agilent8900 トリプル四重極 ICP-MS 技術概要」, https://www.chem-agilent.com/pdf/low_5991-6942JAJP.pdf.
- [32] 「ICP-MS の基礎と原理: 測定方法」, <https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1007766>.
- [33] <https://www.tama-chem.co.jp/products/reagents/>.

- [34] M. Tatsumoto and C.C.Patterson (1963) “[Concentrations of Common Lead in Some Atlantic and Mediterranean Waters and in Snow](#),” *nature*, Vol. 199, p. 350 – 352.
- [35] K Ichimura et al. (2024) “Development of a Method to Measure Trace Levels of Uranium and Thorium in Scintillation Films,” *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, Vol. 2024, DOI:<https://doi.org/10.1093/ptep/ptae071>.
- [36] 大浦智也 (2016) 「[KamLAND2-Zen 実験に向けた 新液体シンチレータの純化](#)」, 修士論文, 東北大学.