

修士論文

KamLAND2 に向けた液体シンチレータの光学特性の向上に関する研究

Study on the improvement of optical properties of liquid scintillator for
KamLAND2

東北大学大学院理学研究科
物理学専攻

神澤 帝鳳

2025 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となり、ニュートリノがマヨラナ粒子である可能性が示された。このニュートリノのマヨラナ性の検証は、宇宙物質優勢の謎やニュートリノ質量の起源につながるため、素粒子物理学における重要課題である。マヨラナ性の検証においては、ニュートリノを伴わない二重ベータ ($0\nu\beta\beta$) 崩壊の観測が唯一の実験的手法とされている。KamLAND-Zen 実験では、液体シンチレータに ^{136}Xe を溶解させ、その崩壊を観測することで $0\nu\beta\beta$ 崩壊の探索を行っていた。KamLAND-Zen800 実験では、世界最高感度での探索により $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対する制限を強めることに成功したが、観測には至らなかった。そこで、さらなる背景事象の低減とエネルギー分解能の向上を目指した KamLAND2-Zen 実験が計画されている。本実験では、検出器に様々な改良が施される予定であるが、バルーン内を液体シンチレータで満たし、その内側に Xe 含有液体シンチレータを格納したインナーバルーンを設置するという検出器構造は、KamLAND-Zen 実験と共通である。インナーバルーンの外側に充填する液体シンチレータには、KamLAND-Zen 実験で使用していた液体シンチレータ (KamLS) を純化して再利用する計画であるが、現在の KamLS では放射性不純物を除去するために過去に行われた蒸留の影響により、検出光量が約 24% 低下している。本研究では、不純物除去による KamLS の構成成分である PC (溶媒) および N12 (希釈剤) の光学特性向上について研究を行なった。

まず、KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC および N12 について光学特性を評価し、検出光量低下が透過率および発光量のどちらに起因するのかを調査した。市販の高純度試薬との比較から、PC および N12 のいずれにおいても、透過率と発光量の両方が有意に低下していることを明らかにした。

次に、実験室での蒸留、液液抽出、および種々の吸着剤により不純物を除去し、PC および N12 の光学特性が改善されるかを検証した。併せて、GC 分析により光学特性を劣化させている不純物の特定を試みた。

PC に対しては蒸留が最も有効な不純物除去方法であることが分かった。実験室レベルの蒸留により、PC の光学特性について、KamLS の発光スペクトルと PMT の量子効率を考慮した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ が $93.8 \pm 0.3\%$ 、発光量が 43.7 ± 1.0 pC と、高純度 PC (実効透過率: 93.0%、発光量: 45.4 pC) と同等水準まで向上するという結果が得られた。また、PC より沸点の高い不純物が光学特性を劣化させている可能性が高く、特に GC ピーク面積に対する実効透過率の傾向を調べることで、高沸点成分に対応する 4 つの GC ピークが透過率劣化要因物質である可能性を示した。合わせて、これらのピークが、KamLAND 蒸留塔での PC の光学特性向上における指針となることを提示した。

N12 に対してはシリカゲルを用いた吸着法が最も効果的であることが分かった。シリカゲル処理により、実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ を $99.8 \pm 0.3\%$ 、発光量を 45.5 ± 1.0 pC まで向上させられることを示した。この値は、高純度 N12 (実効透過率: 99.6%、発光量: 45.4 pC) と同等の光学特性である。一方で、GC 分析による N12 の光学特性を劣化させている不純物ピークの特定期には至らなかったが、蒸留の試験結果から N12 よりも低沸点および高沸点の不純物の両方が劣化させている可能性

が高いことを示した。また、シリカゲルの KamLAND での運用について、KamLAND2-Zen 実験において PC と N12 の混合液を蒸留することが決定していることを考慮し、KamLAND 蒸留塔の PC 塔と NP 塔の釜を繋ぐ配管にシリカゲルを設置することが有効であると考えられることを述べた。

そして、新たに導入した分光光度計の測定手法を確立し、長い経路長での透過率の高精度測定を行った。先行研究では十分に検証できていなかった誤差要因を考慮し、改めて測定手法の検討および測定誤差の評価を行った。その結果、従来の分光光度計での測定と比較して、測定誤差を約 1/3~1/13 に低減することに成功した。実験室で蒸留した PC およびシリカゲル処理を施した N12 について 22.5 cm 透過率を測定し、実際の KamLAND 検出器スケールにおいても高純度試薬と同等、もしくはそれ以上の透過率を有することを示した。

さらに、現状の KamLS の 6.5 m 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ が $24.9 \pm 0.8\%$ 、発光量が 36.9 ± 1.0 pC であるのに対し、実験室で蒸留した PC とシリカゲル処理をした N12 を組み合わせることで、実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ を $38.1 \pm 1.5\%$ 、発光量を 45.3 ± 1.0 pC まで向上させられることを確認した。このことから、蒸留とシリカゲル吸着法により「検出光量の約 24% 低下」という課題を解決できることを示した。

目次

第 1 章	ニュートリノ物理学	1
1.1	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	3
1.2.2	大気ニュートリノ異常	4
1.2.3	ニュートリノ振動	5
1.3	ニュートリノ質量と階層構造	7
1.4	ニュートリノのマヨラナ性	10
1.4.1	ディラック質量	10
1.4.2	マヨラナ質量	11
1.4.3	シーソー機構	12
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	16
2.1	KamLAND 検出器	16
2.1.1	外部検出器 (Outer Detector)	17
2.1.2	内部検出器 (Inner Detector)	17
2.2	KamLAND-Zen 実験	20
2.2.1	KamLAND-Zen400 実験	22
2.2.2	KamLAND-Zen800 実験	23
2.3	KamLAND-Zen 実験の背景事象	24
2.3.1	^{136}Xe の $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象	24
2.3.2	^{10}C の崩壊事象	24
2.3.3	Xe の崩壊事象	24
2.3.4	^{214}Bi の崩壊事象	25
2.3.5	^{212}Bi と ^{212}Po のパイルアップ事象	25
2.3.6	太陽ニュートリノ	26
2.4	これまでの液体シンチレータの純化方法	26
2.4.1	濾過 (Filtration)	26

2.4.2	液液抽出 (Water Extraction)	27
2.4.3	蒸留 (Distillation)	27
2.5	KamLAND2-Zen 実験	27
2.5.1	Xe の増量	28
2.5.2	集光ミラー	29
2.5.3	高量子効率 PMT	29
2.5.4	発光性バルーン	29
第 3 章	液体シンチレータの評価方法と KamLAND2 に向けての課題	32
3.1	液体シンチレータ成分の性能評価方法	32
3.1.1	透過率測定	32
3.1.2	発光量測定	35
3.1.3	ガスクロマトグラフィーによる成分分析	38
3.2	KamLAND2 に向けた KamLS の光学特性低下の課題	39
3.2.1	PC の光学特性および不純物	40
3.2.2	N12 の光学特性および不純物	43
3.2.3	KamLS の光学特性の課題と本研究の目的	45
第 4 章	PC の光学特性の向上	48
4.1	試験した不純物除去方法	48
4.1.1	蒸留 (Distillation)	48
4.1.2	液液抽出 (Water Extraction)	51
4.1.3	吸着法 (Adsorption)	51
4.2	不純物除去後の PC#1 の光学特性	54
4.2.1	蒸留	55
4.2.2	液液抽出	56
4.2.3	活性炭	57
4.2.4	活性白土	58
4.2.5	モレキュラーシーブ	58
4.2.6	シリカゲル	61
4.2.7	不純物除去後の光学特性のまとめ	61
4.2.8	蒸留による光学特性向上の再現性	62
4.3	光学特性劣化に対する既知不純物の影響評価	64
4.4	光学特性劣化の原因物質の特定	71
4.4.1	蒸留	72
4.4.2	モレキュラーシーブ	74
4.4.3	シリカゲル	75
4.4.4	ピーク面積に対する透過率の傾向	75

4.5	最適な不純物除去方法と不純物ピークの活用	79
第 5 章	N12 の光学特性の向上	80
5.1	試験した不純物除去方法	80
5.2	不純物除去後の N12#1 の光学特性	80
5.2.1	蒸留	81
5.2.2	液液抽出	81
5.2.3	活性炭	82
5.2.4	活性白土	84
5.2.5	モレキュラーシーブ	84
5.2.6	シリカゲル	86
5.2.7	不純物除去後の光学特性のまとめ	88
5.3	光学特性劣化に対する既知不純物の影響評価	89
5.4	光学特性劣化の原因物質の特定	90
5.4.1	蒸留後の初留と残留液の透過率	90
5.4.2	GC ピーク面積に対する透過率の傾向	92
5.5	N12#1 の光学特性向上に関する総括	93
第 6 章	高精度分光光度計を用いた透過率測定	96
6.1	測定に使用した器具	96
6.1.1	分光光度計および大型試料室	96
6.1.2	セル	97
6.2	測定原理	98
6.2.1	ベースライン	98
6.2.2	光学系	99
6.3	測定手順と条件	100
6.4	測定誤差の評価と基準物質の決定	102
6.4.1	装置の性能	102
6.4.2	測定誤差	104
6.4.3	基準物質の決定	106
6.4.4	U-3900 の測定誤差との比較	107
6.5	蒸留後の PC#1 の透過率	108
6.6	シリカゲルを用いた不純物除去後の N12#1 の透過率	110
第 7 章	結論	113
7.1	蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を用いた KamLS の光学特性	113
7.2	KamLS 成分の光学特性向上についての結論	117
7.3	今後の課題	118

付録 A	120
A.1 不純物除去後の PC#1 の成分	120
A.2 不純物除去後の PC#1 の実効透過率と GC ピーク面積の相関	125
付録 B	129
付録 C	134
C.1 UV-2600i を用いた 22.5 cm 透過率測定 of 測定誤差	134
謝辞	143

目次

1.1	標準理論における素粒子の分類	2
1.2	核融合反応の種類ごとの太陽ニュートリノのフラックス	3
1.3	スーパーカミオカンデで観測された大気ニュートリノイベントの天頂角分布	5
1.4	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のフラックスおよび標準太陽模型での予測フラックス	8
1.5	KamLAND で観測されたニュートリノ振動	8
1.6	ニュートリノの質量階層構造	9
1.7	$2\nu\beta\beta$ と $0\nu\beta\beta$ のダイアグラム	13
1.8	二重 β 崩壊でのエネルギースペクトル	14
1.9	KamLAND-Zen800 実験で得られたマヨラナ有効質量への制限	15
2.1	KamLAND 検出器の概略図	16
2.2	17 インチ PMT と 20 インチ PMT の概略図	20
2.3	KamLAND-Zen 実験時の KamLAND 検出器	21
2.4	KamLAND-Zen400 実験の結果	22
2.5	KamLAND-Zen800 実験で得られたエネルギースペクトル	23
2.6	^{238}U 系列の崩壊過程	25
2.7	^{232}Th 系列の崩壊過程	26
2.8	KamLAND の液液抽出塔と窒素パージ塔	27
2.9	KamLAND の蒸留塔	28
2.10	蒸留装置で使用している充填物	28
2.11	HQE-PMT の量子効率	29
2.12	PEN の構造式	30
2.13	PEN フィルムの透過率と KamLS の発光波長	30
2.14	Bis-MSB の構造式	31
3.1	U-3900 の外観と測定原理	33
3.2	KamLS の発光スペクトルと HQE-PMT の量子効率の積	35
3.3	9 cm 透過率の誤差の見積もり	36
3.4	発光量測定装置の概念図	37

3.5	発光量の測定結果の例	37
3.6	ガスクロマトグラフィーの概念図	38
3.7	市販品の高純度の PC と KamLAND 蒸留塔で精製された PC の 9 cm 透過率	40
3.8	市販品の高純度の PC と KamLAND 蒸留塔で精製された PC の発光量	41
3.9	高純度 PC と KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC のクロマトグラム	42
3.10	高純度 PC と KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC のクロマトグラムの拡大図	43
3.11	高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で精製された N12 の 9 cm 透過率	44
3.12	高純度 N12 を使用した KamLS と KamLAND 蒸留塔で精製された N12 を使用した KamLS の発光量	44
3.13	高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 のクロマトグラム	45
3.14	高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 のクロマトグラムの拡大図	46
4.1	PC および N12 の蒸気圧曲線	50
4.2	蒸留装置のセットアップ	50
4.3	使用した活性炭の外観	52
4.4	使用した活性白土の外観	53
4.5	使用したモレキュラーシーブの外観	54
4.6	使用したシリカゲルの外観	55
4.7	PC#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率	56
4.8	PC#1 を蒸留した後の本留の発光量	56
4.9	液液抽出後の PC#1 の 9 cm 透過率	57
4.10	液液抽出後の PC#1 の発光量	57
4.11	活性炭による不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率	58
4.12	活性炭による不純物除去後の PC#1 の発光量	59
4.13	活性白土による不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率	59
4.14	活性白土による不純物除去後の PC#1 の発光量	60
4.15	モレキュラーシーブによる不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率	60
4.16	モレキュラーシーブによる不純物除去後の PC#1 の発光量	61
4.17	シリカゲルによる不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率	62
4.18	シリカゲルによる不純物除去後の PC#1 の発光量	62
4.19	不純物除去後の PC#1 の実効透過率および発光量	63
4.20	再現性確認のために行った蒸留後の PC#1 の 9 cm 透過率	63
4.21	再現性確認のために行った蒸留後の PC#1 の発光量	64
4.22	N10 のクロマトグラム（上）と PC#0 に微量の N10 を添加した試料のクロマトグラム（下）	65
4.23	PC#0 に微量の N10 を添加した試料（PC#0+N10）の透過率	66
4.24	PC#0 に微量の N10 を添加した試料（PC#0+N10）の発光量	66
4.25	PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料のクロマトグラム	67

4.26	PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料 (PC#0+N12) の透過率	67
4.27	PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料 (PC#0+N12) の発光量	68
4.28	エチルトルエンのクロマトグラム	68
4.29	PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム	69
4.30	PC#0 に微量の 3-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム	69
4.31	PC#0 に微量の 4-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム	70
4.32	PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+2-Ethyltoluene) の透過率	71
4.33	PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+2-Ethyltoluene) の発光量	71
4.34	PC#1 のクロマトグラムの各ピークの番号	72
4.35	PC#1 および PC#1 を蒸留した後の本留のクロマトグラム	73
4.36	PC#1 を蒸留した後の残留液のクロマトグラム	73
4.37	[PC#1 を蒸留した後の残留液の 9 cm 透過率	74
4.38	PC#1 を蒸留した後の残留液の発光量	74
4.39	PC#1 および MS13X1/8 使用後の PC#1 のクロマトグラム	75
4.40	PC#1 および MS13X1/16 使用後の PC#1 のクロマトグラム	76
4.41	PC#1 およびシリカゲル使用後の PC#1 のクロマトグラム	76
4.42	ピーク 16、17、18、20 の面積の和に対する実効透過率の傾向	77
4.43	ピーク 16、17、18、20 の面積に対する実効透過率の傾向	78
5.1	N12#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率	81
5.2	N12#1 を蒸留した後の本留の発光量	82
5.3	液液抽出後の N12#1 の 9 cm 透過率	82
5.4	液液抽出後の N12#1 の発光量	83
5.5	活性炭による不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率	83
5.6	活性炭による不純物除去後の N12#1 の発光量	84
5.7	活性白土による不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率	85
5.8	活性白土による不純物除去後の N12#1 の発光量	85
5.9	モレキュラーシーブによる不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率	86
5.10	モレキュラーシーブによる不純物除去後の N12#1 の発光量	87
5.11	シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率	87
5.12	シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 の発光量	88
5.13	不純物除去後の N12#1 の実効透過率および発光量	89
5.14	N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料のクロマトグラム	90
5.15	N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料 (N12#0+distilledPC#1) の透過率	91
5.16	N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料 (N12#0+distilledPC#1) の発光量	91
5.17	N12#1 のクロマトグラムのピーク番号	91

5.18	N12#1 を蒸留した後の初留および残留液の 9 cm 透過率	92
5.19	ピーク 1~7 の面積に対する実効透過率の傾向	94
6.1	UV-2600i と MPC-2600A の外観 (左) と MPC-2600A の内部 (右)	97
6.2	xz ステージ	97
6.3	5 cm セル (左上) および 27.5 cm セル (右上) の外観とセルの図面 (下)	98
6.4	UV2600i の光学系 (左上) および MPC-2600A の光学系 (右上) と、2 つを接続した際の光路 (下)	99
6.5	照準器	101
6.6	ベースラインの 100% からの変動。	101
6.7	光源点灯から一定時間後のベースラインおよびその平均値と標準偏差	104
6.8	ベースライン補正から一定時間後の空気の透過率およびその平均値と標準偏差	105
6.9	セルを試料室に設置したまま測定した場合の KamLS の透過率の標準偏差	106
6.10	セルの分解、洗浄、組立を行った場合の KamLS の透過率の標準偏差	107
6.11	空気または純水を基準物質とした場合の KamLS の透過率の標準偏差	108
6.12	U-3900 と UV-2600i の測定誤差の比較	109
6.13	蒸留後の PC#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率	109
6.14	蒸留後の PC#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率	110
6.15	シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率	111
6.16	シリカゲル処理後の N12#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率	112
7.1	蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率	114
7.2	蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率	115
7.3	蒸留およびシリカゲル処理後の KamLS の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ と発光量	116
A.1	PC#1 および液液抽出後の PC#1 のクロマトグラム	120
A.2	PC#1 および AC#1 処理後 PC#1 のクロマトグラム	121
A.3	PC#1 および AC#2 処理後 PC#1 のクロマトグラム	122
A.4	PC#1 および AC#3 処理後 PC#1 のクロマトグラム	122
A.5	PC#1 および AC#4 処理後 PC#1 のクロマトグラム	123
A.6	PC#1 および活性白土処理後 PC#1 のクロマトグラム	124
A.7	PC#1 および MS3A1/16 処理後 PC#1 のクロマトグラム	124
A.8	ピーク 1~15 およびピーク 19 の面積に対する実効透過率の傾向	128
B.1	蒸留後の N12#1 のクロマトグラム	129
B.2	液液抽出後の N12#1 のクロマトグラム	130
B.3	活性炭処理後の N12#1 のクロマトグラム	131

B.4	活性白土処理後の N12#1 のクロマトグラム	132
B.5	モレキュラーシーブ処理後の N12#1 のクロマトグラム	132
B.6	シリカゲル処理後の N12#1 のクロマトグラム	133
C.1	純水を振とうさせた時の透過率の時間変化	135
C.2	純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差	135
C.3	純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の平均値	135
C.4	純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の標準偏差	136
C.5	LS を振とうさせた時の透過率の時間変化	136
C.6	LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差	137
C.7	LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の平均値	137
C.8	LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の標準偏差	137
C.9	セルを軸周りに回転させた時の透過率	138
C.10	セルを軸周りに回転させた時の透過率の標準偏差	139
C.11	セルを出し入れした時の透過率の標準偏差	139
C.12	空気の透過率と測定中の温度	141

表目次

1.1	測定から得られたニュートリノ振動パラメータ	9
2.1	KamLS の組成	18
2.2	バッファオイルの組成	19
2.3	内部検出器の 17 インチ PMT と 20 インチ PMT の性能	20
2.4	Xe-LS の組成	21
3.1	液体シンチレータ成分の炭素数と保持時間	39
3.2	業者に依頼した KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC の成分分析の結果	42
3.3	サンプルの呼称	47
4.1	PC および N12 の Antoine 定数	49
4.2	蒸留条件	51
4.3	使用した活性炭の特徴	52
4.4	使用した活性白土の特徴	53
4.5	使用したモレキュラーシーブの特徴	54
4.6	使用したシリカゲルの特徴	54
4.7	吸着剤の使用量と静置時間	55
5.1	使用した活性炭の特徴	80
6.1	光源の安定性の測定手順	103
6.2	ベースラインの時間的安定性の測定手順	103
7.1	蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の発光量	115
C.1	空気、水、トルエン、ベンゼンの 20 °C における密度、体膨張率、屈折率およびグラッドストーン・デール定数	140
C.2	空気、水、トルエン、ベンゼンの 20 °C、19 °C、10 °C における A	141

第 1 章

ニュートリノ物理学

1.1 ニュートリノ

物質を究極まで細かくすると、もうそれ以上分割することのできない粒子が現れ、このような粒子は素粒子と呼ばれる。素粒子の基本的な相互作用には、電磁相互作用、強い相互作用、弱い相互作用、重力相互作用の 4 つがある。素粒子現象を考える際の基準となる理論として標準理論が存在し、この理論では重力相互作用以外の 3 つの相互作用に基づいて素粒子の性質や反応が記述されている。標準理論によって、ほとんど全ての素粒子実験の結果を説明することができている。

素粒子は現在までに 17 種類発見されており、標準理論では図 1.1 のように、半整数スピンを持つフェルミオン、または整数スピンを持つボソンのどちらかに分類される。物質を構成する粒子はフェルミオンに区分され、相互作用を媒介する粒子はボソンに区分される。さらにフェルミオンは、強い相互作用をするかしないかにより、クォークとレプトンに分けられる。レプトンのうち、電的に中性な粒子がニュートリノである。クォークとレプトンは第一世代、第二世代、第三世代と 3 つの世代（フレーバーとも呼ばれる）に分けられ、ニュートリノではそれぞれ、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 と呼ばれる。

ニュートリノは β 崩壊の謎を解くために登場した。 β 崩壊の反応式は当初、

$$n \rightarrow p + e^- \quad (1.1)$$

のように考えられており、この反応式によると、放出される電子の運動エネルギーは、エネルギー保存則から、崩壊前後の静止質量エネルギーの差に等しく、常に一定であると考えられるが、実際には連続的な分布をとる。この謎を解くために 1930 年に Wolfgang Pauli は、質量が極めて軽く、電荷を帯びていない素粒子、ニュートリノの存在を予言した。このパウリの予言を受け、Enrico Fermi は 1934 年に β 崩壊が

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} \quad (1.2)$$

のような現象であるとする弱い相互作用の理論を提唱し、 β 崩壊で発生する電子のエネルギースペクトルを理論的に説明することに成功した。ニュートリノの実験的検証は 1950 年代に入ってからで、Frederick Reines と Clyde L. Cowan によってなされた。彼らは、原子炉で生成された中性子から放出される多量の $\bar{\nu}$ に着目し、塩化カドミウムを溶かした水と液体シンチレータで構成

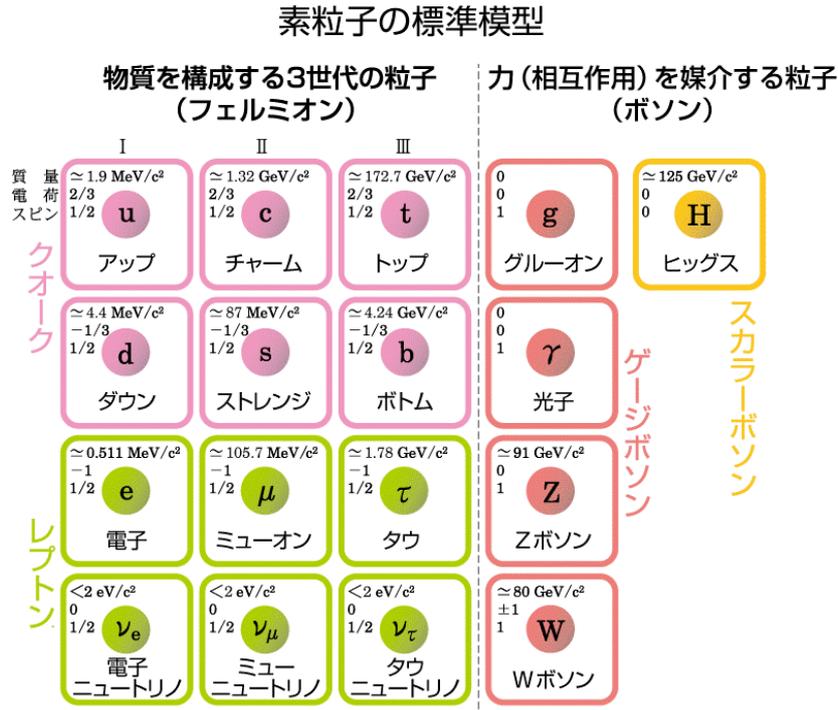


図 1.1 標準理論における素粒子の分類 [1]

された検出器を原子炉の近くに設置することによって、ニュートリノの観測に成功した。

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は全て左巻き、反ニュートリノのヘリシティは全て右巻きであることが判明した。このことから、ニュートリノは質量が0で、速さが光速の粒子であると仮定され、標準理論に組み込まれている。しかし、1.2節で述べるニュートリノ振動の観測によって、ニュートリノに質量が存在することが明らかになっており、この事実は標準理論を越える物理への鍵とされている。

1.2 ニュートリノ振動

標準理論ではニュートリノの質量は0とされているが、実際には極めて小さいながらも0でない質量を有することが実験的に確認されている。このことは、標準理論と矛盾する実験結果として知られる「太陽ニュートリノ問題」および「大気ニュートリノ異常」から示唆された、ニュートリノ振動と呼ばれる現象の観測によって明らかとなった。ニュートリノ振動とは、ニュートリノが時間とともに異なる世代へと周期的に変化する現象であり、ニュートリノが有限の質量を持つ場合に起こる現象である。本節では、太陽ニュートリノ問題、大気ニュートリノ異常、ニュートリノ振動について順に述べる。

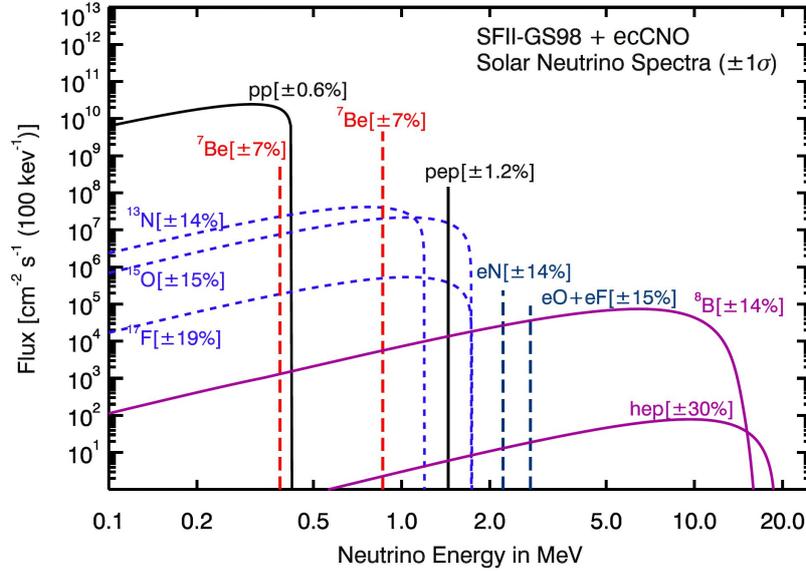


図 1.2 核融合反応の種類ごとの太陽ニュートリノのフラックス [2]。標準太陽模型に基づく計算を示す。

1.2.1 太陽ニュートリノ問題

太陽の発する巨大なエネルギーは主に pp 連鎖反応と CNO サイクルという 2 種類の核融合反応によってまかなわれている。これらの反応をまとめると、



となり、4 個の陽子が融合してヘリウム 4 となる際に、26.7 MeV のエネルギーと 2 個の電子ニュートリノが生成される。この電子ニュートリノは太陽ニュートリノと呼ばれ、生成された 26.7 MeV のエネルギーの一部を持ち去る。式 (1.3) と太陽が放出するエネルギーの観測値から、地球で観測できる太陽ニュートリノの個数を推定でき、推定された太陽ニュートリノのフラックスは 6.6×10^{10} 個/cm³/s となる。図 1.2 に太陽ニュートリノのフラックスを示す。

太陽ニュートリノの観測を最初に手掛けたのは、1970 年頃に行われた Homestake 実験 [3] である。この実験は、ホームステイク金鉱の地下約 1500 m で行われ、615 ton のテトラクロロエチレン C₂Cl₄ を用い、式 (1.4) の反応により太陽ニュートリノのフラックスを測定した。



この反応で生成された ³⁷Ar は半減期 35 日で軌道電子捕獲を起こして ³⁷Cl に崩壊する。この時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数を測定している。

この実験は 30 年間続けられ、理論の予言値は $8.46_{-0.88}^{+0.87}$ SNU であったのに対し、実際に観測されたフラックスは 2.56 ± 0.16 SNU と、理論値の約 1/3 しかなかった (SNU (Solar Neutrino Unite) : 10^{36} 個の標的原子核あたり毎秒 1 個の太陽ニュートリノが捕獲されることに相当するフラックス)。この理論値と観測値のズレが、「太陽ニュートリノ問題」である。

Homestake 実験に続き、太陽ニュートリノの観測に成功したのが、カミオカンデ実験である。カミオカンデ実験では約 3,000 ton の純水を用いており、式 (1.5) のようなニュートリノと水中の電子との弾性散乱により、跳ね飛ばされた電子が放出するチェレンコフ光を光電子増倍管 (PMT: Photomultiplier Tube) で検出した。

$$\nu_e + e^- \rightarrow \nu_e + e^- \quad (1.5)$$

この実験はニュートリノの到来方向も測定することができるという特徴を持つ。カミオカンデ実験においても、また、約 50,000 ton の超純水を用いたアップグレード後の実験であるスーパーカミオカンデ実験においても、太陽ニュートリノの観測値が理論値よりも有意に少ないという結果が得られた [4, 5]。

また ^{37}Cl の代わりに ^{71}Ga 原子核による式 (1.6) のようなニュートリノ捕獲反応を用いた実験として、Gallex、GNO、SAGE 実験が行われた [6, 7]。

$$\nu_e + {}^{71}\text{Ga} \rightarrow e^- + {}^{71}\text{Ge} \quad (1.6)$$

Gallex/GNO 実験で観測されたフラックスは $69.3 \pm 4.1 \pm 3.6$ SNU、SAGE 実験では $65.4_{-3.0}^{+3.1+2.8}$ SNU と、いずれの実験においても理論値である $127.9_{-8.2}^{+8.1}$ SNU よりも小さい値が得られた。

これら複数の実験から、予測値と観測値の違いは、太陽から放出された電子ニュートリノが観測時には別のフレーバーのニュートリノに変化する、ニュートリノ振動によるものであることが示唆された。

1.2.2 大気ニュートリノ異常

地球の大気圏には宇宙線が降り注いでおり、この宇宙線が大気中の窒素や酸素の原子核と衝突して発生するニュートリノが大気ニュートリノである。宇宙線が原子核と相互作用すると、まずパイ中間子が作られ、式 (1.7) のようにパイ中間子の崩壊でミュー粒子が生成される。続いてミュー粒子が式 (1.8) のように崩壊し、ニュートリノが生成される。

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu, \pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu \quad (1.7)$$

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e, \mu^- \rightarrow e^- + \nu_\mu + \bar{\nu}_e \quad (1.8)$$

この2段階の過程で生成されるミューニュートリノの数と電子ニュートリノの数の比は理論的には2:1になるはずである。しかし、スーパーカミオカンデ実験による測定結果では、この比は約1.2:1と理論値の比よりも小さくなっていた。加えて、検出器に天頂の方から降り注ぐニュートリノの数は予想通りであったのに対し、地球の内部を通過して飛来するニュートリノの数は予想よりも少なくなっていた (図 1.3)。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で大気ニュートリノ振動が観測されたことにより、解決された [8]。

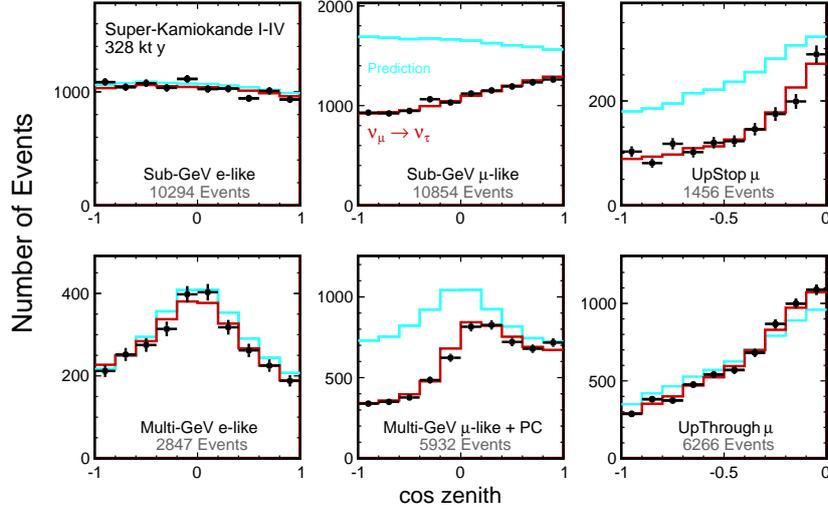


図 1.3 スーパーカミオカンデで観測された大気ニュートリノイベントの天頂角分布 [9]。 $\cos \theta = 1$ は下向き、 $\cos \theta = -1$ は上向きに対応する。左の 2 つの図は電子事象を、中央の 2 つの図はミュー事象を示している。上側の図は 1.3 GeV 以下の事象であり、下側の図は 1.3 GeV 以上の事象である。また、右の 2 つの図はミューオンが上方向に通過し、検出器内で止まったものと検出器を通り過ぎたものを示している。水色のヒストグラムはニュートリノ振動が無い場合、赤色のヒストグラムはニュートリノ振動がある場合の理論分布を表す。

1.2.3 ニュートリノ振動

観測されたニュートリノの個数が理論予測よりも少ないという太陽ニュートリノ問題や大気ニュートリノ異常は、ニュートリノ振動の観測により解決された。先述の通り、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経過とともに別のフレーバーに変化する現象であり、これはフレーバー固有状態と質量固有状態が異なることに起因する。

ニュートリノのフレーバー固有状態 $|\nu_\alpha\rangle$ ($\alpha = e, \mu, \tau$) は質量固有状態 $|\nu_i\rangle$ ($i = 1, 2, 3$) の重ね合わせとして式 (1.9) のように表される。

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

式 (1.9) 中の $U_{\alpha i}$ は牧-中川-坂田 (MNS) 混合行列と呼ばれるユニタリー行列であり、次のように書き下せる。

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

ここで、質量固有値 m_i および m_j をもつ状態の混合角を θ_{ij} として、 $s_{ij} = \sin \theta_{ij}$ 、 $c_{ij} = \cos \theta_{ij}$ である。また、 δ は CP 位相と呼ばれ、CP 対称性の破れを表す。

質量固有状態の時間発展は、 i 番目の質量固有状態のエネルギーを E_i 、運動量を p_i とすると、

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\nu_i\rangle = E_i |\nu_i\rangle \quad (1.11)$$

$$-i \frac{\partial}{\partial x} |\nu_i\rangle = p_i |\nu_i\rangle \quad (1.12)$$

が成り立つことから、

$$|\nu_i(x, t)\rangle = e^{-i(E_i t - p_i x)} |\nu_i(0, 0)\rangle \quad (1.13)$$

と表せる。ここで、 t 、 x は実験室系での時間と位置である。式 (1.13)、式 (1.9) から、

$$\begin{aligned} |\nu_\alpha(x, t)\rangle &= \sum_i U_{\alpha i} e^{-i(E_i t - p_i x)} |\nu_i(0, 0)\rangle \\ &= \sum_{i, \beta} U_{\alpha i} e^{-i(E_i t - p_i x)} U_{\beta i}^* |\nu_\beta(0, 0)\rangle \end{aligned} \quad (1.14)$$

が得られる。これより、時間 t だけ経過する間にフレーバーが α から β に変化する遷移振幅は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} A(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= \langle \nu_\beta | \nu_\alpha(x, t) \rangle \langle \nu_\beta | \nu_\alpha(x, t) \rangle \\ &= \sum_{i, \beta} U_{\alpha i} U_{\beta i}^* e^{-i(E_i t - p_i x)} \end{aligned} \quad (1.15)$$

ニュートリノの質量は十分小さく、相対論的に運動するため、 $p_i \gg m_i$ 、 $E \sim p_i$ として、

$$E_i = \sqrt{m_i^2 + p_i^2} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2p_i} \simeq p_i + \frac{m_i^2}{2E} \quad (1.16)$$

となる。よって、フレーバー α が距離 L を伝播したのち β に変化する確率は、

$$\begin{aligned} P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= |A(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta)|^2 \\ &= \left| \sum_i U_{\alpha i} U_{\beta i}^* e^{-i \frac{m_i^2}{2E} L} \right|^2 \\ &= \sum_{i, j} U_{\alpha i} U_{\beta i}^* U_{\alpha j}^* U_{\beta j} \exp\left(-i \frac{\Delta m_{ij}^2}{2E} L\right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

となる。ただし、途中で自然単位系では $t \sim L$ であることを用いた。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つのフレーバー間でのニュートリノ振動を考える。このとき、式 (1.10) の $U_{\alpha i}$ は、

$$U_{\alpha i} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

と表される。したがって、式 (1.17) より、

$$\begin{aligned}
 P(\nu_\alpha \rightarrow \nu_\beta) &= 2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \theta \left(\exp\left(-i \frac{\Delta m_{12}^2}{2E} L\right) + \exp\left(i \frac{\Delta m_{12}^2}{2E} L\right) \right) \\
 &= \sin^2 2\theta \sin^2\left(\frac{\Delta m_{12}^2}{4E} L\right) \\
 &= \sin^2 2\theta \sin^2\left(1.27 \frac{\Delta m_{12}^2 [\text{eV}^2]}{E [\text{GeV}]} L [\text{km}]\right)
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

となる。

ニュートリノ振動が初めて観測されたのは、1998年のスーパーカミオカンデ実験であり、この実験では大気ニュートリノ中の ν_μ の減少が確認された [8]。また、2002年の SNO 実験 [10, 11] では、D₂O を用いて、

$$\nu_x + e^- \rightarrow \nu_x + e^- \text{ (ES)} \tag{1.20}$$

$$\nu_e + d \rightarrow e^- + p + p \text{ (CC)} \tag{1.21}$$

$$\nu_x + d \rightarrow \nu_x + p + n \text{ (NC)} \tag{1.22}$$

$$(x = e, \mu, \tau)$$

のような3種類の反応による観測を行い、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 1.4 に SNO 実験で得られた太陽ニュートリノのフラックスを示す。フラックスの総量は標準太陽模型から得られる予測と一致するのに対して、 ν_e の量は減少しており、 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。

さらに、KamLAND 実験では、原子炉から飛来するニュートリノを観測することにより、ニュートリノ振動の明確な振動パターンが観測された。この実験では検出器のある岐阜県の神岡鉱山を中心に半径約 180 km の距離にある原子炉から来る反電子ニュートリノを観測した。このとき、 $\bar{\nu}_e$ の逆ベータ崩壊

$$\bar{\nu}_e + p \rightarrow e^+ + n \tag{1.23}$$

を遅延同時計測で検出することにより、背景事象を大幅に削減している。図 1.5 に KamLAND で観測されたニュートリノ振動の結果を示す。KamLAND 実験では2周期にわたるニュートリノ振動が観測されたため、質量の二乗差について高い感度を持ち、特に Δm_{12}^2 を最も精密に測定した。ここから、 Δm_{12}^2 と θ の最適解が大混合角と呼ばれるパラメータ領域にあることが明らかになった。KamLAND 実験では、 $\Delta m_{12}^2 = 7.54_{-0.18}^{+0.092}$ 、 $\tan^2 \theta_{12} = 0.481_{-0.080}^{+0.092}$ という結果を得ている。

1.3 ニュートリノ質量と階層構造

前節で述べた実験や、その他加速器を用いた T2K 実験など、様々な実験によりニュートリノ振動のパラメータが測定された。複数の実験での測定結果をまとめると表 1.1 のようになる。これらの実験結果から、ニュートリノが有限の質量を持つことが明らかになった。しかし、ニュートリノ振動の観測から決定できるのは質量の二乗差のみであり、質量の絶対値は決められない。また、質量の大小関係に関しても、 m_1 と m_2 についてのみ、太陽内部など物質密度の高い場所で発

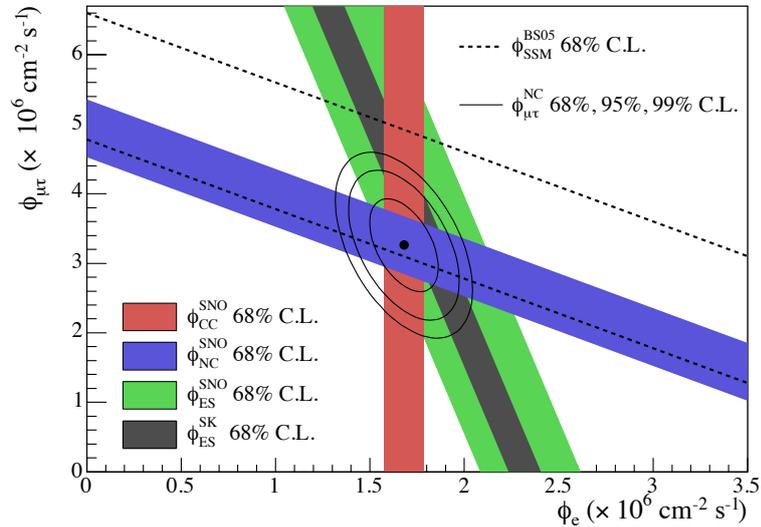


図 1.4 SNO 実験、スーパーカミオカンデ実験で得られた太陽ニュートリノのフラックスおよび標準太陽モデルでの予測フラックス [10]。黒点線は標準太陽モデルの予測を表す。黒点と黒線で囲まれた領域は SNO の弾性散乱、CC 反応、NC 反応の結果から求められた NC 反応の $\phi_{\mu\tau}$ のフィット結果であり、標準太陽モデルの予測と一致していることがわかる。 $\phi_{\mu\tau}$ の値がゼロでないことはニュートリノ振動の存在を示している。

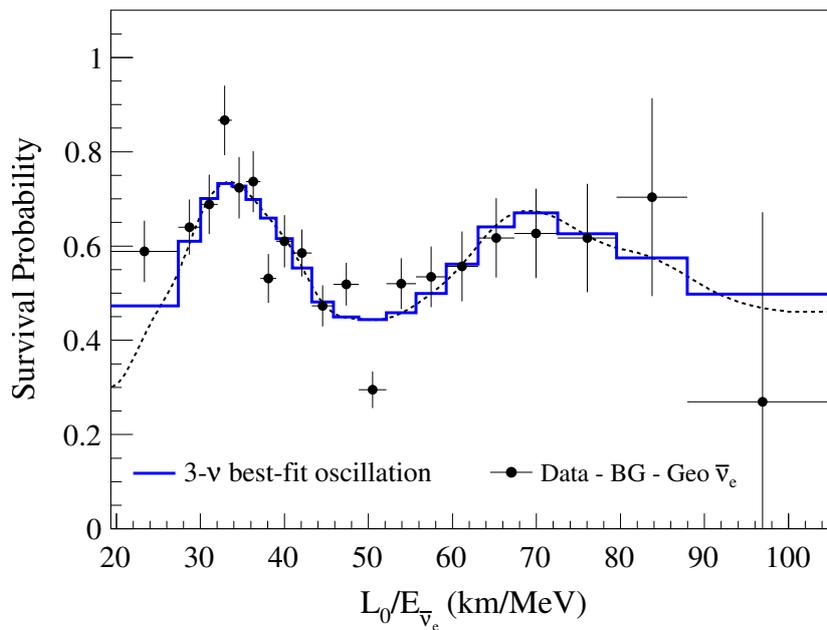


図 1.5 KamLAND で観測されたニュートリノ振動 [12]。縦軸は $\bar{\nu}_e$ の生存確立であり、約 2 周期分の振動パターンが確認できる。 L_0 は原子炉までの平均距離 180 km である。

表 1.1 測定から得られたニュートリノ振動パラメータ [13]。best-fit $\pm 1\sigma$ の値を示す。

パラメータ	順階層	逆階層
$(\sin^2 \theta_{12})/10^{-1}$	$3.20^{+0.20}_{-0.16}$	$3.20^{+0.20}_{-0.16}$
$(\sin^2 \theta_{23})/10^{-1}$	$5.47^{+0.20}_{-0.30}$	$5.51^{+0.18}_{-0.30}$
$(\sin^2 \theta_{13})/10^{-2}$	$2.160^{+0.083}_{-0.069}$	$2.220^{+0.074}_{-0.076}$
$\delta/^\circ$	238^{+38}_{-27}	281^{+23}_{-27}
$\Delta m_{21}^2 [10^{-5} \text{ eV}^2]$	$7.55^{+0.20}_{-0.16}$	$7.55^{+0.20}_{-0.16}$
$\Delta m_{32}^2 [10^{-3} \text{ eV}^2]$	2.50 ± 0.03	$2.42^{+0.03}_{-0.04}$

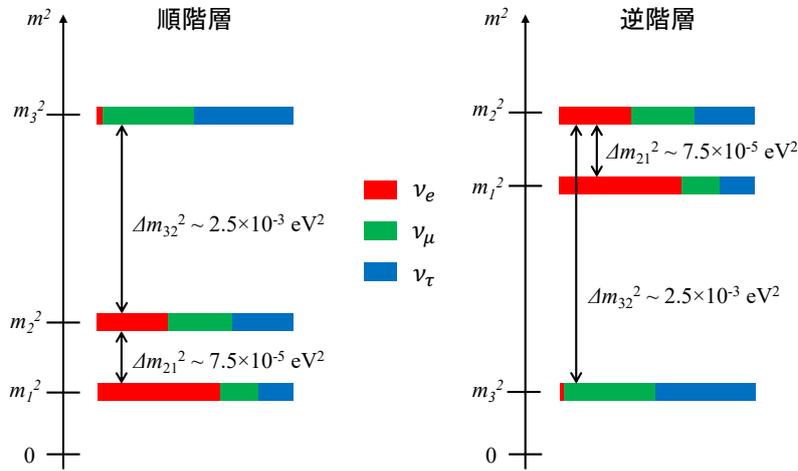


図 1.6 ニュートリノの質量階層構造。左が順階層構造、右が逆階層構造である。

生じ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ることで振動の振る舞いが変わる MSW 効果から $m_1 < m_2$ とわかっているが、 m_3 との大小関係は決まっていない。ニュートリノの質量階層構造は次の 3 つのモデルが考えられる。図 1.6 に質量階層構造の概念図を示す。

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、二重 β 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進められている。また、KATRIN 実験などの、ニュートリノ質量の絶対値の直接測定を目指した実験も取り組まれている。KATRIN 実験は、Q 値 18.6 keV のトリチウムの β 崩壊 (${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e$) のエネルギースペクトルを精密に測定し、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て質量の測定を試みている。現在、

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

という制限が与えられている [14]。

ニュートリノの質量に制限を与える別の手法として、宇宙背景放射などの宇宙構造を解析する方法もある。ニュートリノが有限の質量を持つことによる宇宙膨張や宇宙大規模構造への影響から、質量に制限がかけられる。この方法により、ニュートリノの質量和に対して、

$$\sum m_\nu < 0.16 \text{ eV}/c^2 \text{ (95\%C.L.)} \quad (1.25)$$

という制限が与えられている [15]。

1.4 ニュートリノのマヨラナ性

マヨラナ性とは、粒子と反粒子が同一であるという性質であり、このような性質を持つ粒子をマヨラナ粒子という。ニュートリノを除くクォークとレプトンは、電荷を持つため粒子と反粒子が同じになることはない。対して、ニュートリノは電氣的に中性であるため、マヨラナ粒子である可能性がある。ニュートリノがマヨラナ粒子である場合、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り、シーソー機構によってニュートリノの極端に小さい質量を自然に説明できる。

1.4.1 ディラック質量

ニュートリノはディラック方程式に従う電荷を持たないフェルミオンである。ディラック質量を m_D と書くと、ディラック方程式は

$$(i\gamma^\mu \partial_\mu - m_D)\psi = 0 \quad (1.26)$$

であり、対応するラグランジアン密度 \mathcal{L} は

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

となる。第一項は運動エネルギー、第二項はディラック質量項に対応する。ディラック質量項を取り出すと、

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

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 は次のようにスピノルで表せる。

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_R + \psi_L = P_R\psi + P_L\psi \\ (P_R &= \frac{1}{2}(1 + \gamma^5), P_L = \frac{1}{2}(1 - \gamma^5)) \end{aligned} \quad (1.29)$$

ただし、 P_R, P_L は次の条件を満たす。

$$P_R P_L = P_L P_R = 0 \quad (1.30)$$

式 (1.29) を用いて式 (1.28) を書き直すと、

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

となる。ただし、式 (1.30) から $\bar{\psi}_R\psi_R = \bar{\psi}P_L P_R\psi = 0$, $\bar{\psi}_L\psi_L = \bar{\psi}P_R P_L\psi = 0$ となることを用いた。式 (1.31) を見ると、右 (左) 巻き粒子と左 (右) 巻き反粒子が結合することによりディラック質量が得られることがわかる。したがって、どちらか一方のカイラリティ状態しか存在しない場合、ディラック質量は 0 となる。

1.4.2 マヨラナ質量

ニュートリノがマヨラナ粒子であるためには、粒子と反粒子が同一である必要がある。すなわち、 ψ^C を ψ の荷電共役として、

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

のマヨラナ条件が波動関数に課される。この条件では、新たに $\bar{\psi}^C\psi$, $\bar{\psi}\psi^C$ というスカラーを用いて質量項を作ることができる。この質量項を式 (1.28)、(1.31) と同様に書くと、

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

となる。スピノルの荷電共役が

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

であることから、式 (1.33) は左巻きのカイラリティのみを持つ項と右巻きのみを持つ項にまとめることができる。

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ \mathcal{L}_R &= m_R (\bar{\psi}_R\psi_L^C + \bar{\psi}_L^C\psi_R) \\ \mathcal{L}_L &= m_L (\bar{\psi}_L\psi_R^C + \bar{\psi}_R^C\psi_L) \end{aligned} \quad (1.35)$$

さらにマヨラナ条件を適用することで、最終的に

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_M &= \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_L \\ \mathcal{L}_R &= m_R \bar{\psi}_R\psi_R \\ \mathcal{L}_L &= m_L \bar{\psi}_L\psi_L \end{aligned} \quad (1.36)$$

が得られ、右巻き粒子と左巻き粒子で独立に質量を持たせることができる。

波動関数 ψ とその荷電共役 ψ^C は電荷の符号を逆にした方程式にそれぞれ従う。そのため、電荷を持つ粒子ではマヨラナ条件を課すと波動関数が方程式を満たせなくなる。したがって、電荷を持たないニュートリノだけがマヨラナ粒子であることを許される。

1.4.3 シーソー機構

ディラック質量項に 1.4.2 項で導出したマヨラナ質量項を合わせると、ニュートリノのラグランジアンは次のように表される。

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{mass} &= \mathcal{L}_D + \mathcal{L}_M \\ &= m_D \bar{\psi}_L \psi_R + m_D \bar{\psi}_L^C \psi_R^C + m_L \bar{\psi}_L \psi_R^C + m_R \bar{\psi}_L^C \psi_R + h.c. \\ &= (\bar{\psi}_L \quad \bar{\psi}_L^C) \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_R^C \\ \psi_R \end{pmatrix} + h.c.\end{aligned}\tag{1.37}$$

ここで、

$$M = \begin{pmatrix} m_L & m_D \\ m_D & m_R \end{pmatrix}\tag{1.38}$$

は質量行列と呼ばれる。この質量行列 M を対角化すると、

$$\begin{aligned}M &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(m_R + m_L) - \frac{1}{2}\sqrt{(m_R - m_L)^2 + 4m_D^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(m_R + m_L) + \frac{1}{2}\sqrt{(m_R - m_L)^2 + 4m_D^2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{1.39}$$

となる。ここで、右巻きニュートリノが観測されないことより、右巻きニュートリノのマヨラナ質量は非常に重く $m_D \ll m_R$ 、また左巻きニュートリノのマヨラナ質量は非常に軽い $m_D \gg m_L \approx 0$ と仮定すると、ニュートリノの質量は次のように書ける。

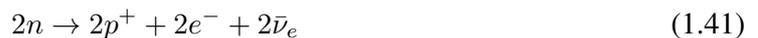
$$\begin{aligned}m_1 &\approx -\frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}m_R \sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx \frac{m_D^2}{m_R} \\ m_2 &\approx \frac{1}{2}m_R + \frac{1}{2}m_R \sqrt{1 + \frac{4m_D^2}{m_R^2}} \approx m_R\end{aligned}\tag{1.40}$$

式 (1.40) を見ると、 $m_D \ll m_R$ より m_1 は非常に軽いことがわかり、ニュートリノの極めて小さい質量がよく説明されている。また、 m_2 は非常に質量が重く、人工的に作り出せないため発見されていないと考えられている。ここで、 m_2 を重くすればするほど、 m_1 が軽くなることから式 (1.40) はシーソー機構と呼ばれている。

ニュートリノがマヨラナ粒子であればシーソー機構によってその小さい質量を自然に説明できるため、ニュートリノのマヨラナ性が世界中で検証されている。しかし、これを実証できる実験的方法は一つしかなく、それが 1.5 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

放射性崩壊の一種である β 崩壊 ($n \rightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}_e$) が 2 回同時に起こることが稀にあり、この現象は二重 β 崩壊 (Double beta decay) と呼ばれている。二重 β 崩壊の反応式は次のようになる。



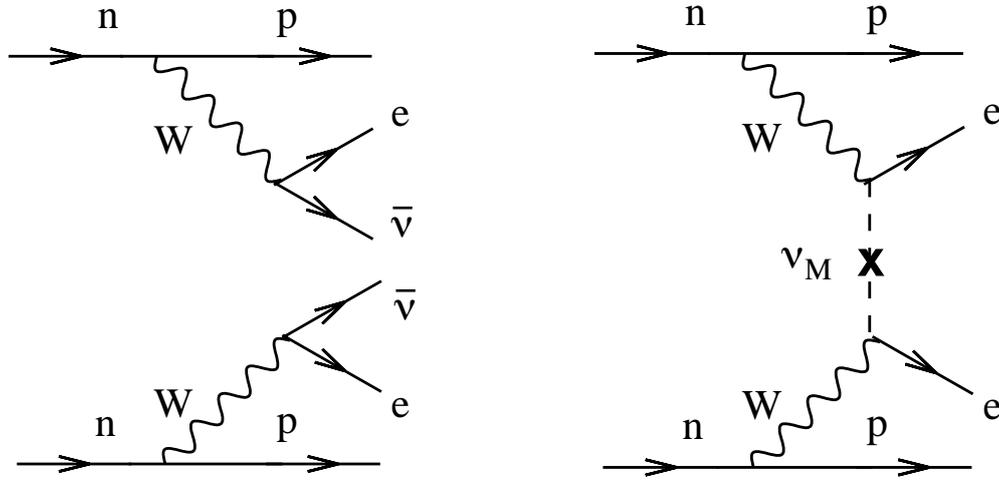


図 1.7 $2\nu\beta\beta$ (左) と $0\nu\beta\beta$ (右) のダイアグラム [16]。 ν_M はマヨラナニュートリノを表す。

この反応は弱い相互作用の 2 次のプロセスであり、標準理論で許される反応で、レプトン数は保存される。通常の β 崩壊を 2 回同時に起こすことによってより低いエネルギー準位に遷移できるような原子核で起こる。 β 崩壊よりもはるかに起こりにくく、その半減期は 10^{19} 年程度である。

一方、ニュートリノがマヨラナ粒子であれば、ある中性子から放出された右巻きの反ニュートリノが、有限の質量を持つことにより左巻きのニュートリノとして別の中性子に吸収され、結果として 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) も起こりうる。ニュートリノを伴わない二重 β 崩壊の反応式は次のように書ける。



ニュートリノを伴わない二重 β 崩壊ではレプトン数が反応の前後で保存しないため、標準理論では許されない。通常の二重 β 崩壊とニュートリノを伴わない二重 β 崩壊はそれぞれ $2\nu\beta\beta$ 、 $0\nu\beta\beta$ と呼ばれることもある。 $2\nu\beta\beta$ と $0\nu\beta\beta$ のダイアグラムを図 1.7 に示す。

$0\nu\beta\beta$ 崩壊の特徴は放出される 2 つの電子のエネルギーの和が決まった値となることである。通常の $2\nu\beta\beta$ 崩壊ではニュートリノが崩壊時のエネルギーの一部を持ち出すため、電子のエネルギー分布は連続的になる。対して、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊ではほとんど全てのエネルギーが 2 つの電子に分配されるため、エネルギー分布は Q 値での線スペクトルとなる。しかし、実際の検出においては、検出器のエネルギー分解能により $0\nu\beta\beta$ 崩壊のスペクトルも広がりを持つ。図 1.8 に $2\nu\beta\beta$ と $0\nu\beta\beta$ の電子のエネルギー和の分布を示す。

$0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験では、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期 $T_{1/2}^{0\nu}$ を測定することで、次の式からマヨラナ有効質量 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ に制限を与えることができる。

$$\left(T_{1/2}^{0\nu}\right)^{-1} = G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \langle m_{\beta\beta} \rangle^2 \quad (1.43)$$

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle = \left| \sum_{i=1}^3 U_{ei}^2 m_i \right| \quad (1.44)$$

ここで、 $G^{0\nu}$ は位相空間因子、 $M^{0\nu}$ は核行列要素と呼ばれ、それぞれ理論計算により求められ

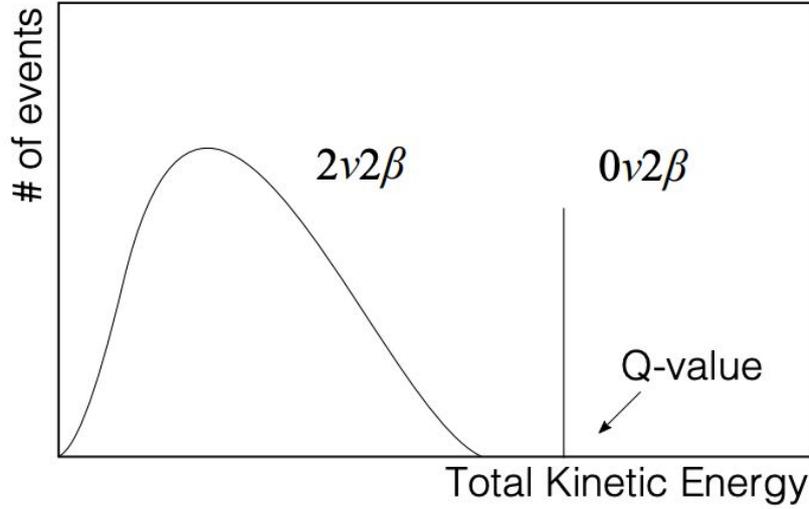


図 1.8 二重 β 崩壊でのエネルギースペクトル

る。また U_{ei} はニュートリノのフレーバー固有状態、質量固有状態の混合行列である。 $\langle m_{\beta\beta} \rangle$ はニュートリノの質量の絶対値の情報を含む物理量である。

$0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験は世界各地で行われているが、現在までで最も感度の高い実験が KamLAND-Zen800 実験である [17]。KamLAND-Zen800 実験では、液体シンチレータに二重 β 崩壊核種である ^{136}Xe を溶かすことで、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊を探索していた。この実験は、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対して、

$$T_{1/2}^{0\nu} > 3.8 \times 10^{26} \text{ year} \quad (90\% \text{ C.L.}) \quad (1.45)$$

という制限を与え、図 1.9 に示すようにマヨラナ有効質量に対して、

$$\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28-122) \text{ meV} \quad (1.46)$$

という現状最も厳しい制限を与えている。

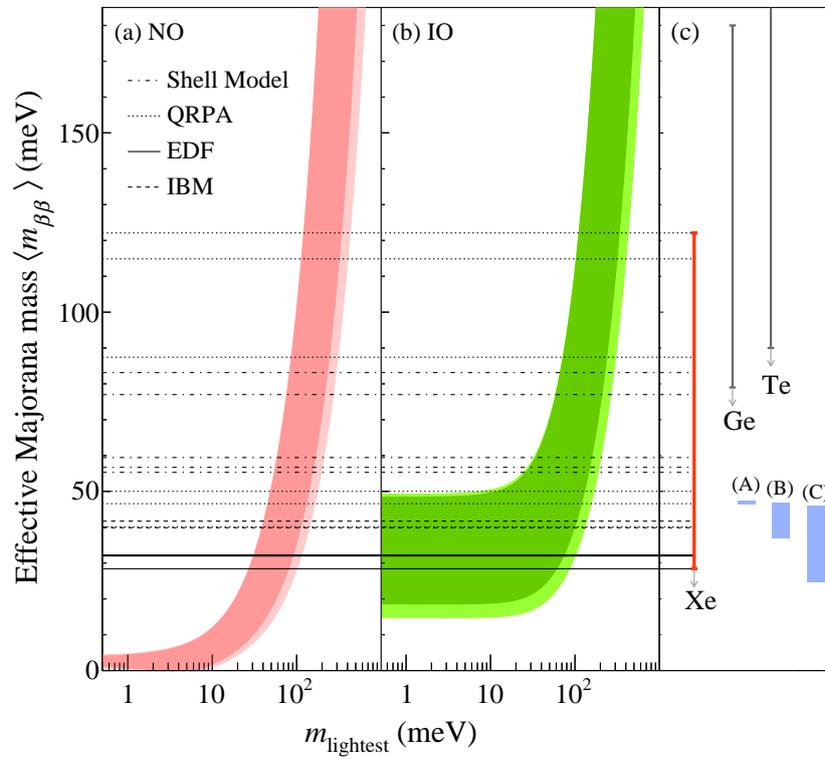


図 1.9 KamLAND-Zen800 実験で得られたマヨラナ有効質量への制限 [17]

第 2 章

KamLAND2-Zen 実験

2.1 KamLAND 検出器

KamLAND(Kamioka Liquid scintillator Anti-Neutrino Detector) 検出器は岐阜県飛騨市の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 1000 m の位置にあり、ニュートリノ観測の妨げとなる宇宙線ミュオンを地上の約 10 万分の 1 に低減している。KamLAND 検出器は円筒型水槽（直径 20 m、高さ 20 m）とその内部に設置されたステンレス製球形タンク（直径 18 m）で構成されており、背景事象を測定する外部検出器（Outer Detector）と物理現象を観測する内部検出器（Inner Detector）とに大別できる。図 2.1 に KamLAND 検出器の構造を示す。

KamLAND 実験では、極低放射能環境下で主に $\bar{\nu}_e$ の反応で生じるシンチレーション光を観

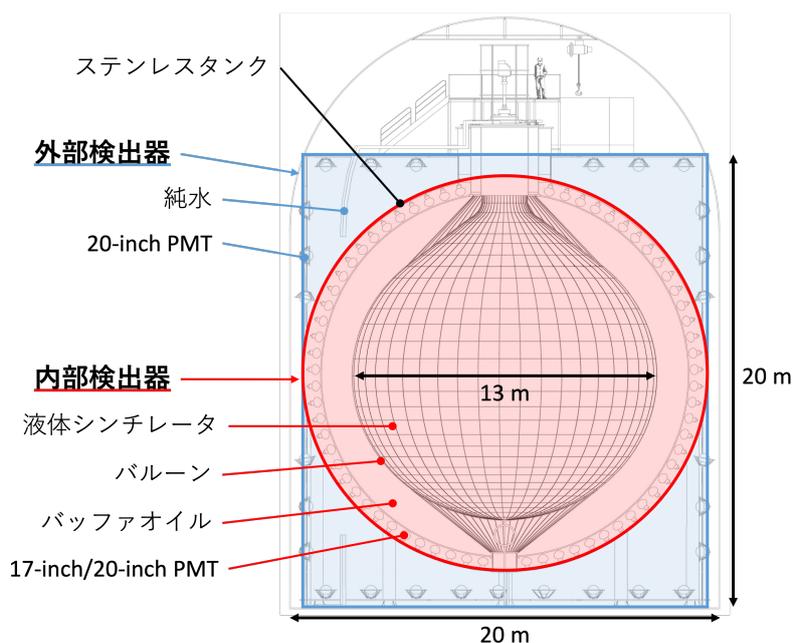


図 2.1 KamLAND 検出器の概略図

測することにより、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おいて成果をあげてきた。

2.1.1 外部検出器 (Outer Detector)

外部検出器 (Outer Detector; OD) は円筒型水槽とステンレス製球形タンクとの間の層を 3200 ton の純水で満たしたもので、主に岩盤を透過してきた宇宙線ミュオンを観測や岩盤由来の放射線の遮蔽、内部の液体シンチレータの熱浴といった役割を持つ。宇宙線の検出には水チェレンコフ光を利用しており、円筒型水槽の内壁に取り付けられた 140 本の光電子増倍管 (Photomultiplier Tube; PMT) で宇宙線によるチェレンコフ光を検出し、バックグラウンドを取り除いている。宇宙線通過後の 2 ms 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などと他の物理事象を区別している。

2.1.2 内部検出器 (Inner Detector)

内部検出器 (Inner Detector; ID) はステンレス製球形タンクの内部のことであり、OD と同様に液体と PMT で構成される。液体は直径 13 m のバルーンによって二層に分かれており、バルーンの外側と球形タンクの間にはバッファオイルが満たされていて、バルーンの内側には約 1 kt の液体シンチレータが満たされている。PMT については、1325 本の 17 インチ PMT と 554 本の 20 インチ PMT がタンク内壁に取り付けられており、液体シンチレータからのシンチレーション光を検出している。

液体シンチレータ

液体シンチレータ (Liquid Scintillator; LS) は、放射線によって蛍光 (シンチレーション光) を発する液体であり、一般に溶媒と溶質 (蛍光剤) から構成される。発光メカニズムは次の 1~3 の通りである。

1. 放射線により、溶媒分子が励起する。
2. 溶媒分子と溶質分子の衝突などにより、溶質分子へエネルギーが移行する。
3. 溶質分子が基底状態に戻る際にシンチレーション光が放出される。

溶質が一種類の場合、この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シンチレーション光が放出される。発光の時定数は過程 2 が支配的であり、典型的に $O(1 - 10)$ ns 程度で、非常に早い応答を示す。

必ずしも放射線の全エネルギーが光エネルギーへ移行するわけではなく、クエンチング (消光) 効果によって光以外のエネルギーに移行し、観測される発光量が減少することがある。このクエンチング効果は代表的なもので 5 つに分類され、以下にその詳細を述べる。

- 化学クエンチング
発光過程の中でも特に溶媒分子と発光剤との間でエネルギーが移行する際に生じるクエンチング。その影響の大きさは液体シンチレータの化学的特性に関係している。
- 色クエンチング
シンチレータの発光波長付近に吸収波長を持つ液体シンチレータ中の物質がシンチレーション光の一部を吸収することで生じるクエンチング。このようにクエンチングを引き起こす物質をクエンチャーと呼ぶ。クエンチャーを除去することで、クエンチングを低減できる。
- 酸素クエンチング
溶媒分子の励起エネルギーが発光剤ではなく液体シンチレータ中の溶存酸素に吸収されて生じるクエンチング。窒素ガス等を用いて液体シンチレータ中の酸素を追い出すことでクエンチングを抑えることができる。
- 濃度クエンチング
発光剤の濃度を大きくするにつれて発光量も増加するが、ある一定の濃度を超えると発光剤自身が吸光を起こし、これによって生じるクエンチング。特に発光剤の発光波長と吸光波長が重なる場合に顕著に現れる。
- 電離クエンチング
液体シンチレータ中を α 線などの電離能の大きな粒子が通過した際に、電離分子や励起分子が高密度になる領域が形成され、発光効率が低下することで生じるクエンチング。特に α 線によって生じるクエンチングを α クエンチングと呼ぶ。

KamLAND で使用される液体シンチレータ (KamLAND-LS または KamLS と呼称される) は、表 2.1 に示すように、溶媒として 1,2,4-トリメチルベンゼン (1,2,4-Trimethylbenzene、通称 Pseudocumene; PC)、溶質として 2,5-ジフェニルオキサゾール (Diphenyloxazole; PPO)、希釈剤としてドデカン (Dodecane; N12) を用いている。ドデカンは発光には寄与せず、液体の密度と透過率の調整のために使用している。PPO からシンチレーション光が放出され、KamLS は 350 ~ 500 nm に発光波長を持つ。

表 2.1 KamLS の組成

物質名	分子式	密度	比率
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm ³	80%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C_9H_{12}	0.875 g/cm ³	20%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$C_{15}H_{11}NO$	-	1.36 g/L
KamLS	-	0.77721 g/cm ³	-

バッファオイル

バッファオイル (Buffer Oil; BO) は、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 厚の球殻層を満たす液体であり、表 2.2 に示すようにドデカンとイソパラフィンの混合液である。シンチレーション光を放出せず、ステンレスタンクや PMT に含まれる放射線を液体シンチレータに侵入させない役割を持つ。また、液体シンチレータより僅かに小さい密度を持ち、内側のバルーンが浮かないようにしている。

表 2.2 バッファオイルの組成。比率は体積比を表す。

物質名	分子式	密度	比率
ドデカン (N12)	$C_{12}H_{26}$	0.749 g/cm ³	53%
イソパラフィン	C_nH_{2n+2}	0.795 g/cm ³	47%
バッファオイル	-	0.77690 g/cm ³	-

アウターバルーン

アウターバルーン (Outer Balloon; OB) は、液体シンチレータを保持する厚さ 135 μm のフィルムである。単にバルーンとも呼ばれる。バルーンは、透過率や強度を考慮し、3 層のナイロンフィルムと 2 層のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 製フィルムの合計 5 層で構成されている。また、このバルーンを支えるために 44 本のケブラーロープが使用されている。

光電子増倍管

光電子増倍管 (Photomultiplier Tube; PMT) は光電効果を利用して光信号を電気信号に変換する高感度光検出器である。KamLAND ではこの機器を用いてシンチレーション光を検出している。光電面に入射した光子は光電効果によって光電子に変換され、この光電子が高電圧の印加されたダイノードで 10^7 倍程度まで増幅される。増幅された光電子は最終的に陽極にて電流として出力される。KamLAND では、ステンレス製球形タンクの内壁に 1879 本の PMT が設置されており、そのうち 1325 本が 17 インチ PMT (R7250)、554 本が 20 インチ PMT (R3600) である。外部検出器にも PMT が設置されており、2016 年の改修工事以降は 140 本の新しい 20 インチ PMT (R3600-06MOD) が使用されている。内部検出器に使用されている PMT の概略図と性能をそれぞれ図 2.2、表 2.3 に示す。

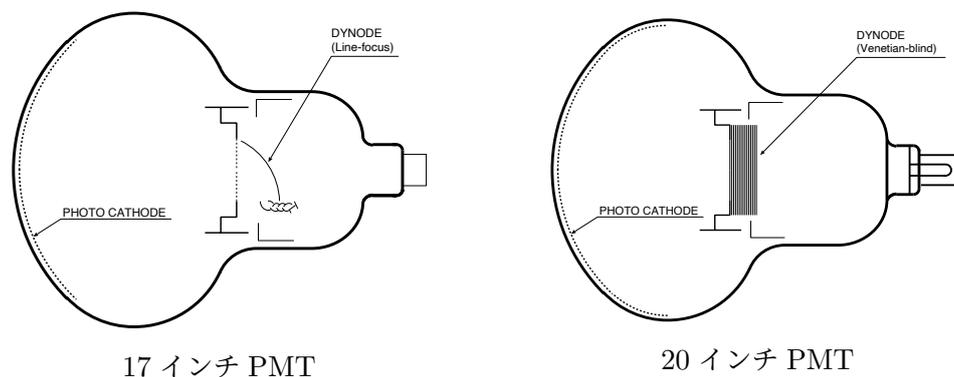


図 2.2 17 インチ PMT (左) と 20 インチ PMT (右) の概略図

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 (λ = 390 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	22 kHz

2.2 KamLAND-Zen 実験

KamLAND-Zen (KamLAND Zero-neutrino double beta decay search) 実験とは、KamLAND 検出器を用いた $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索実験である。この実験では、図 2.3 に示すように、アウターバルーンの内側にもう一つバルーンを導入し、その中に二重 β 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満たすことで、観測を行った。KamLAND-Zen 実験は 2011 年から 2024 年まで行われたが、Xe の量によって大きく 2 つのフェーズに分けることができる。約 400 kg の Xe を用いた 1 つ目のフェーズは KamLAND-Zen400、約 800 kg に増量した 2 つ目のフェーズは KamLAND-Zen800 と呼ばれる。

Xe 含有液体シンチレータ

KamLAND-Zen 実験では、「安定な希ガスのため液体シンチレータへの溶解や回収が容易である」、「同位体の自然存在比が高く、濃縮方法が確立されている」、「 $2\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期が長く、Q 値付近のバックグラウンドが少ない」、「比較的安価である」といった理由から、 ^{136}Xe を二重 β

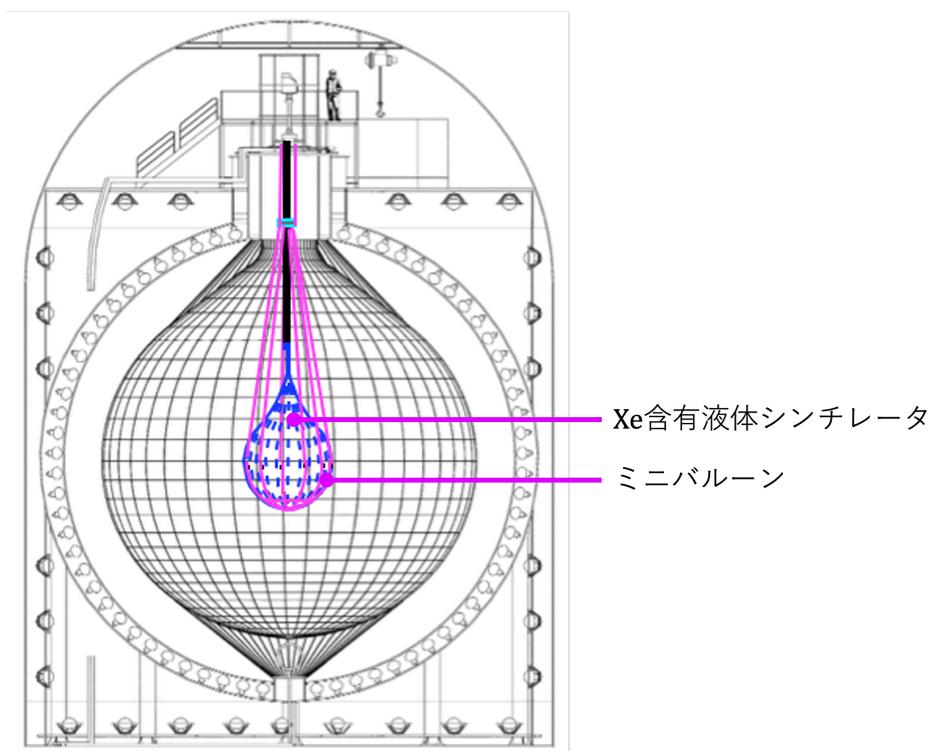


図 2.3 KamLAND-Zen 実験時の KamLAND 検出器

崩壊核として用いている。遠心分離によって ^{136}Xe の同位体比を 90.85% まで濃縮し、それを液体シンチレータに溶かし込むことで Xe 含有液体シンチレータ (Xe-LS) を作成している。Xe を溶解させることで生じる密度増加を調節するために組成を KamLS と変え、ドデカンの代わりにより低密度のデカン (Decane; N10) を用いている。また、Xe を溶かすことで生じるクエンチングによる発光量減少を補うため、PPO を KamLS の約 2 倍の 2.7 g/L に増やしている。表 2.4 に Xe-LS の組成を示す。

表 2.4 Xe-LS の組成

物質名	分子式	密度	比率
デカン (N10)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.735 g/cm ³	82.4%
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC)	C_9H_{12}	0.875 g/cm ³	17.6%
2,5-ジフェニルオキサゾール (PPO)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$	-	2.7 g/L
キセノン	Xe	-	3.13 wt%
Xe-LS	-	0.777 g/cm ³	-

インナーバルーン

インナーバルーンは (Inner Balloon; IB) は Xe-LS を格納するためのフィルムであり、これにより Xe-LS は KamLS と分離した状態で KamLAND 検出器の中心部に導入されている。素材は液体シンチレータへの耐性や光透過率、放射性不純物含有量などを考慮して選定されており、厚さ $25 \mu\text{m}$ のナイロンフィルムが用いられている。KamLAND-Zen400 では直径 3.08 m 、KamLAND-Zen800 では直径 3.84 m の IB が使用された。また、極低バックグラウンドを実現するために、作成はクラス 1 以下のスーパークリーンルームで行われた。このバルーンはミニバルーンと呼ばれることもある。

2.2.1 KamLAND-Zen400 実験

2011 年 10 月に開始した KamLAND-Zen400 実験は、2012 年 6 月までの 1st phase と 2013 年 11 月から 2015 年 10 月までの 2nd phase に分けられる。1st phase では、当初予期していなかった $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の混入が確認され、実験を一時中断して 2012 年 2 月に LS の濾過が行われた。 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ は自然界に存在しない核種であるため、福島第一原子力発電所の事故に由来するものと考えられた [18]。濾過による純化では $^{110\text{m}}\text{Ag}$ の有意な減少が確認できなかったため、液液抽出と蒸留による純化が 2012 年 6 月から 2013 年 11 月にかけて行われ、この純化により $^{110\text{m}}\text{Ag}$ によるバックグラウンドの低減に成功し、2nd phase として再びデータ取得が開始された。1st phase と 2nd phase の結果を図 2.4 に示す。

1st phase と 2nd phase を合わせた結果が 2016 年に報告され、 ^{136}Xe の $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu} > 1.07 \times 10^{26} \text{ yr}$ (90% C.L.)、ニュートリノのマヨラナ有効質量に対して $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (61-165) \text{ meV}$ という世界で最も厳しい制限を与えた [19]。

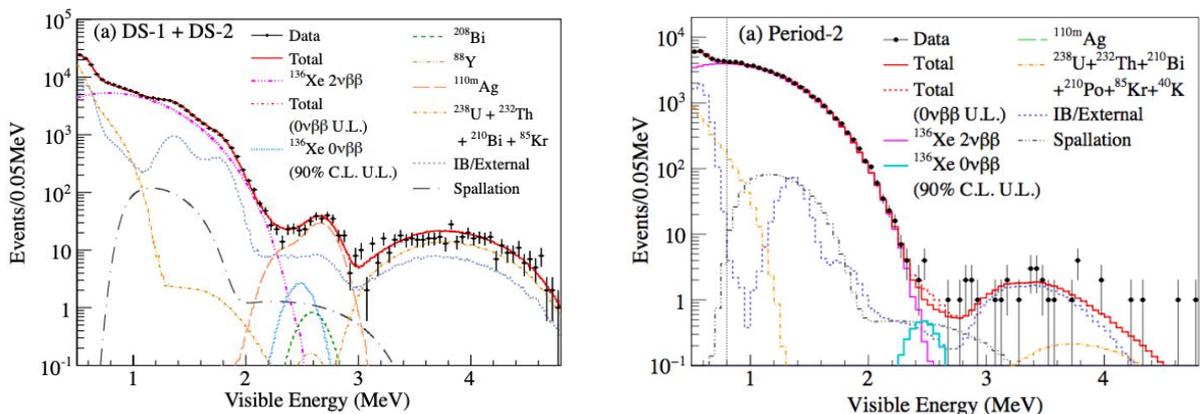


図 2.4 KamLAND-Zen400 実験の結果。左が 1st phase[20]、右が 2nd phase[19] の結果である。DS-1 と DS-2 はそれぞれ 1st phase の濾過前、濾過後を表す。

2.2.2 KamLAND-Zen800 実験

KamLAND-Zen400 実験から濃縮 Xe の量を 745 kg に増量した KamLAND-Zen800 実験が 2019 年 1 月から 2024 年 1 月まで行われた。KamLAND-Zen800 実験では、Xe の増量に合わせて、直径を 3.84 m に拡張したインナーバルーンが新規作成された。Zen400 と同様にクリーンルームで作成することにより、インナーバルーン起源のバックグラウンドを 10 分の 1 以下に抑えている。また、 ^{10}C などの宇宙線起源のバックグラウンドに関しても、ミュー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するツールを開発し、 ^{10}C 事象について 99.3% の除去効率を実現した。KamLAND-Zen800 実験では最終的に、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の半減期に対して $T_{1/2}^{0\nu} > 3.8 \times 10^{26}$ yr (90% C.L.)、マヨラナ有効質量に対して $\langle m_{\beta\beta} \rangle < (28-122)$ meV という制限を与えている [17]。KamLAND-Zen800 実験で得られたエネルギースペクトルを図 2.5 に、マヨラナ有効質量に対する制限を図 1.9 に示す。

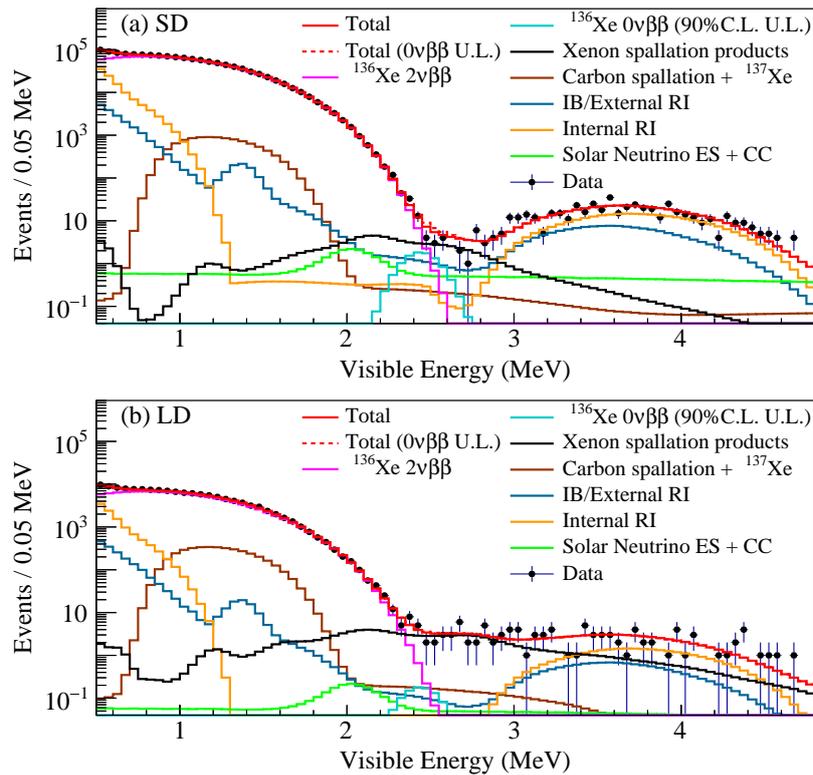


図 2.5 KamLAND-Zen800 実験で得られたエネルギースペクトル [17]。シングルデータセット (上) と宇宙線による原子核破碎事象 (long-lived products) のデータセット (下) を表す。

2.3 KamLAND-Zen 実験の背景事象

$0\nu\beta\beta$ 崩壊は極めて稀な事象であるため、バックグラウンドを小さくする必要がある。ここでは、KamLAND-Zen 実験で問題となる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

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、図 1.8 のように $0\nu\beta\beta$ 崩壊の信号は $2\nu\beta\beta$ 崩壊の連続スペクトルの終端での線スペクトルとなる。しかし、実際の検出機には有限の分解能があり、スペクトルが幅を持つため、2つの信号は重なる。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊を起こしうる原子核は必ずそれより短い半減期で $2\nu\beta\beta$ 崩壊を起こすため、 $0\nu\beta\beta$ 信号の領域への $2\nu\beta\beta$ 信号の染み出しは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は、 $2\nu\beta\beta$ 崩壊の寿命が長い原子核を選定することと検出器のエネルギー分解能を向上させることである。

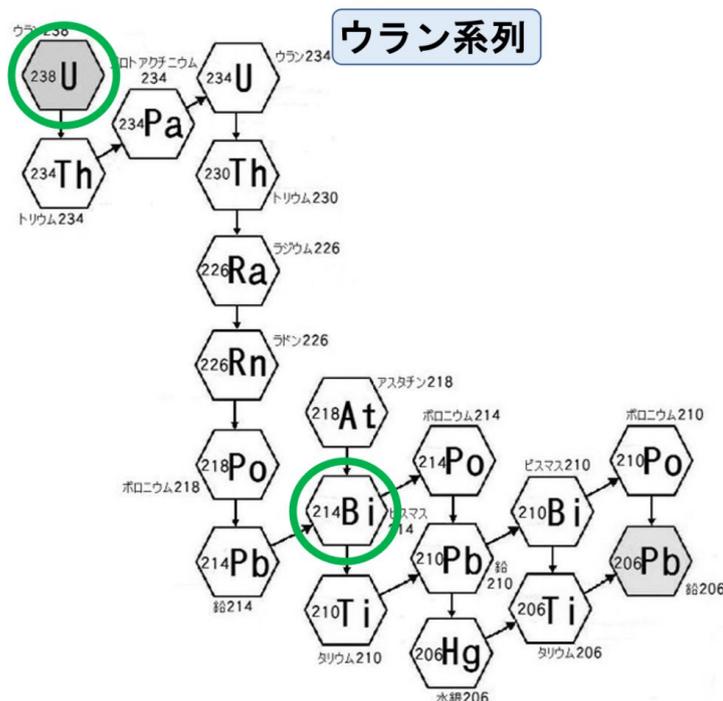
2.3.2 ^{10}C の崩壊事象

天然に存在する炭素の同位体の内、99% は安定な ^{12}C であるが、高エネルギー宇宙線ミュオンによる LS 中の ^{12}C の原子核破碎によって、 21.1 ± 1.8 events/day/kton の頻度で ^{10}C が生成される。 ^{10}C は、崩壊寿命 19.3 sec、Q 値 3.65 MeV を持つ不安定核であり、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊の観測においてバックグラウンドとなる。

宇宙線ミュオンによる ^{12}C の原子核破碎では 90% の確率で中性子が生じる。この中性子は運動エネルギーが低く、熱中性子と呼ばれるが、熱中性子は約 210 μsec 後に陽子に捕獲され、重陽子となる際に γ 線を放出する。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 崩壊事象を解析的に識別し、除去できる。

2.3.3 Xe の崩壊事象

宇宙線ミュオンが Xe-LS 中の Xe 原子核を破碎してできる不安定核は、KamLAND-Zen800 の主要なバックグラウンドとなっている。Xe の場合、Xe 原子核と同程度の質量数まで、様々な質量数の原子核が生成される [21]。実際には、不安定核の娘核の崩壊がバックグラウンドになることもある。Xe 原子核破碎は、インナーバルーン全体だと $0\nu\beta\beta$ 崩壊のエネルギー領域に年間 20 イベントほどあると見積もられている。炭素の原子核破碎が年間 70 イベントであることと比較すると、イベント数は少ないが、長寿命の原子核が多く、解析での除去が難しい。現在は、破碎生成物の周りの中性子捕獲イベントについて、(1) 近くにある有効な中性子イベント数、(2) 近くの中性子までの距離、(3) 起源となったミュオンとの時間の 3 つを用いる、最尤推定法をベースとしたタグにより除去している [22]。このタグにより、40% 程度の Xe 原子核破碎事象がタグされている。タグ効率の向上には中性子検出効率の改善が必要である。

図 2.6 ^{238}U 系列の崩壊過程 [23]

2.3.4 ^{214}Bi の崩壊事象

^{238}U 系列の崩壊娘核である ^{214}Bi は、半減期 19.9 min、Q 値 3.272 MeV で β 崩壊を起こすため、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊観測のバックグラウンドとなる。LS 中やインナーバルーンの素材であるナイロンに ^{238}U 系列の放射性不純物が付着・混入している。図 2.6 に ^{238}U 系列の崩壊過程を示す。

LS 中の ^{214}Bi は、娘核の ^{214}Po が 0.164 msec という短い半減期で α 崩壊を起こすため、遅延同時計測により高効率で検出可能である。一方、インナーバルーンに付着した ^{214}Bi に関しては、 ^{214}Po からの α 線のエネルギーの一部がインナーバルーンを透過する間に失われてしまうため、タグ効率が低い。そのため、インナーバルーンから離れた領域を有効体積に設定し、解析に用いることで、このバックグラウンドを低減している。

2.3.5 ^{212}Bi と ^{212}Po のパイルアップ事象

^{232}Th 系列の崩壊娘核である ^{212}Bi は、Q 値 2.254 MeV で ^{212}Po に β 崩壊する。その後、 ^{212}Po は 299 nsec という短い半減期で α 崩壊する。この崩壊の Q 値は 8.8 MeV であるが、 α クエンチにより観測される α 線のエネルギーは 0.7 MeV 程度となる。 $0\nu\beta\beta$ 崩壊観測において注目しているエネルギー領域は 2.35~2.7 MeV であるため、 ^{212}Bi - ^{212}Po 連続崩壊のパイルアップ事象は $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなる。図 2.7 に ^{232}Th 系列の崩壊過程を示す。

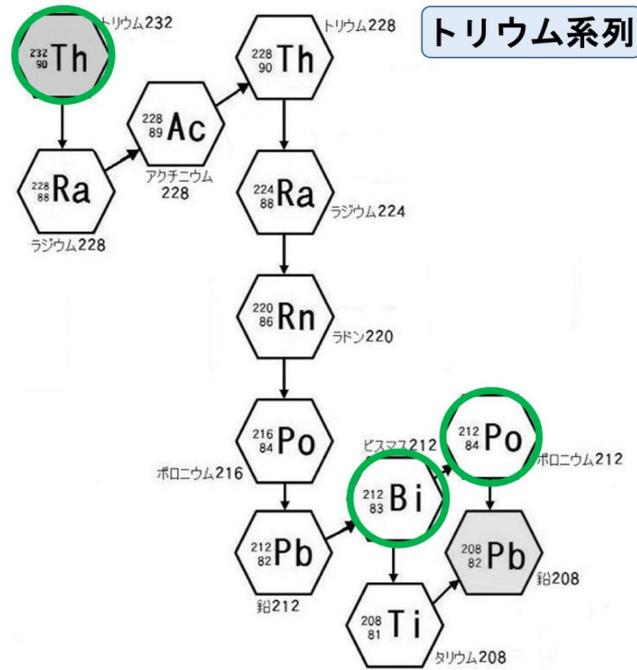


図 2.7 ^{232}Th 系列の崩壊過程 [23]

2.3.6 太陽ニュートリノ

太陽ニュートリノの内、式 (2.1) のような ^8B の β^+ 崩壊によって放出される電子ニュートリノは $0\nu\beta\beta$ 信号のバックグラウンドとなり得る。



スペクトルが広がっており、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索への影響は小さいものの、除去が極めて困難なバックグラウンドである。

2.4 これまでの液体シンチレータの純化方法

これまで KamLAND では、低放射能環境を実現するために、濾過、純水を用いた液液抽出、蒸留による液体シンチレータの純化が行われてきた。ここでは、それぞれの純化方法の概要を述べる。

2.4.1 濾過 (Filtration)

KamLAND では濾過精度 50 nm の PTFE 製フィルターを用いており、液体シンチレータ中に存在している埃を除去している。濾過による純化は、純化速度が速く、液体シンチレータの組成を変えずに不純物を除去できるという利点を持つ。

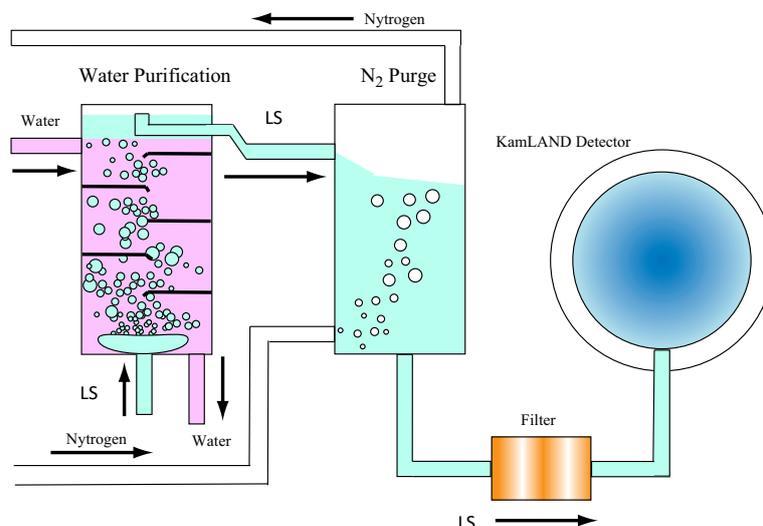


図 2.8 KamLAND の液液抽出塔と窒素パージ塔 [24]。左側が液液抽出塔、右側が窒素パージ塔である。

2.4.2 液液抽出 (Water Extraction)

純水を用いた液液抽出が行われており、液体シンチレータと純水を混合することで ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{40}K などの放射性金属不純物を除去している。純水と分離した液体シンチレータには微量の水分が含まれており、この水分は窒素ガスにより取り除いている。窒素パージは酸素や放射性希ガス元素を液体シンチレータ中から取り除く役割も持つ。液液抽出、および窒素パージの設備は図 2.8 のようになっている。

2.4.3 蒸留 (Distillation)

図 2.9 のように PC、N12、PPO のそれぞれを精製する 3 つの蒸留塔があり、 ^{210}Pb 、 ^{85}Kr などの放射性金属不純物を $\sim 10^{-5}$ まで低減している。酸化物の生成や熱による成分の変性を避けるため、3 つの蒸留塔の内部はそれぞれに応じた圧力まで減圧されている。また、蒸留効率を高めるために図 2.10 のような充填物が塔の内部に入れられている。蒸留により大量の液体シンチレータを純化できるが、多大な人的コストと時間的コストがかかるという欠点もある。

2.5 KamLAND2-Zen 実験

KamLAND-Zen 実験は世界最高感度で $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索を行っていたが、観測には至らなかった。そこで、検出器を大幅にアップグレードした KamLAND2-Zen 実験が計画されており、現在その準備が進行中である。2.3.1 項で述べた通り、 $0\nu\beta\beta$ 崩壊観測の主なバックグラウンドとして $2\nu\beta\beta$ 崩壊事象があり、 $2\nu\beta\beta$ 信号と $0\nu\beta\beta$ 信号を区別するためにはエネルギー分解能の向上が必要不可欠である。これを踏まえ、さらなるバックグラウンドの低減と集光量増加によるエネルギー

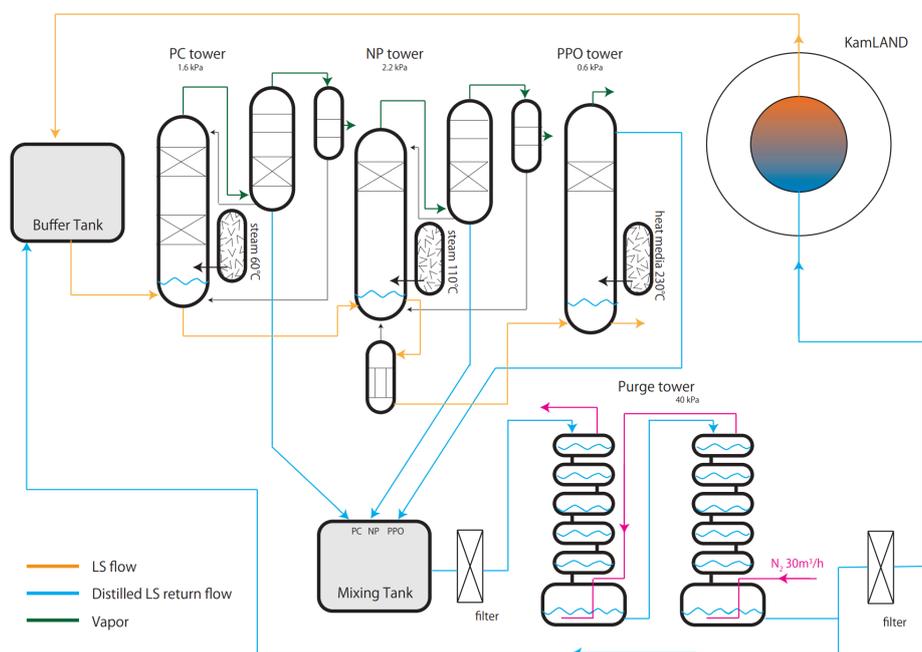


図 2.9 KamLAND の蒸留塔 [25]。3 つの蒸留塔があり、液体シンチレータの成分ごとに精製する仕組みとなっている。



図 2.10 蒸留装置で使用している充填物

ギー分解能の向上を目指した改良が検出器に加えられる。ここでは、主な改良点とその詳細を述べる。

2.5.1 Xe の増量

KamLAND-Zen800 実験では 745 kg の濃縮 Xe を使用していたが、約 1000 kg に増量することを予定している。これに伴い Xe-LS の量が増えるため、インナーバルーンの直径を 3.8 m から

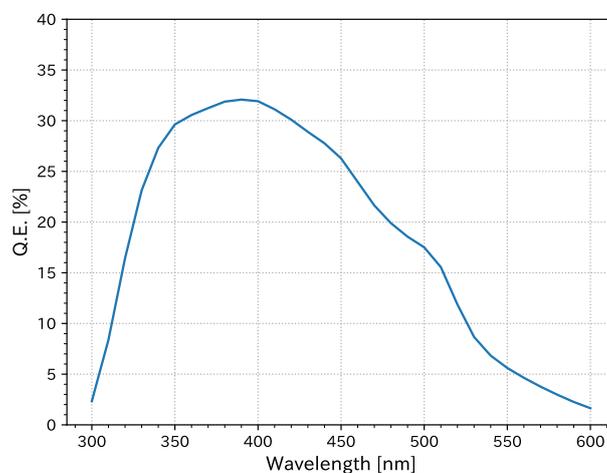


図 2.11 HQE-PMT の量子効率

約 4 m に拡大する。

2.5.2 集光ミラー

PMT に集光ミラーと呼ばれる多角形型のミラーを取り付けることが計画されている。KamLAND-Zen 実験における PMT の被覆率は約 34% であったが、集光ミラーを取り付けることにより実質的な被覆率を向上させる。これにより集光量が 2 倍以上増加することが期待されている [26]。

2.5.3 高量子効率 PMT

光子が PMT の光電面に入射した時の光電子の放出確率は量子効率と呼ばれ、量子効率が高いほど、信号の大きさや検出効率も高くなる。KamLAND-Zen 実験で使用していた PMT の量子効率は最大で約 20% であったが、KamLAND2-Zen 実験では HQE-PMT と呼ばれる量子効率が最大約 30% の PMT を使用する。これにより、集光量が 1.9 倍に増加すると見込まれている [27]。HQE-PMT の量子効率を図 2.11 に示す。

2.5.4 発光性バルーン

2.3.4 項で述べたように、 ^{214}Po の崩壊による α 線がインナーバルーンに吸収されてしまうため、 ^{214}Bi 崩壊事象の識別率は低いままである。この問題を解決するため、発光性を有するフィルムで作成したバルーンがインナーバルーンとして導入されることが計画されている。発光性バルーンを導入することにより、 α 線がバルーンに入射した場合でもバルーンから光が放出され、遅延同時計測により ^{214}Bi 崩壊事象の識別が可能となる。フィルムの素材としては図 2.12 に示したポリエチレンナフタレート (PolyEthylene Naphtalate; PEN) が候補として考えられている。

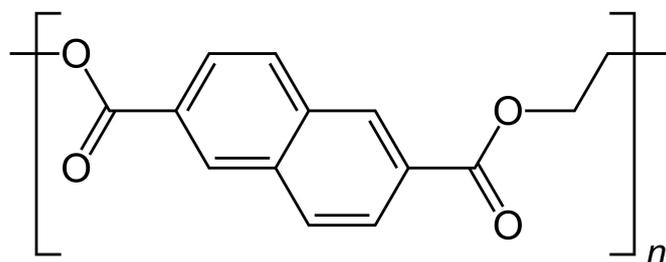


図 2.12 PEN の構造式

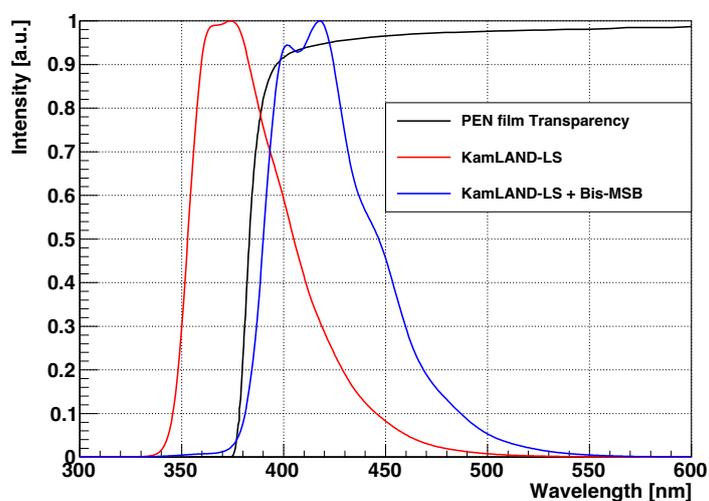


図 2.13 PEN フィルムの透過率と KamLS の発光波長 [29]

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を 99.7% 除去できると見込まれている [28]。

また、図 2.13 のように LS の発光溶質である PPO の発光波長では PEN フィルムの透過率が低いため、インナーバルーン内の LS からの光は PEN フィルムをほとんど透過しない。そのため、第二発光溶質として波長変換剤である Bis-MSB を導入し、LS の発光波長を長波長側へシフトさせることが計画されている。Bis-MSB の構造式を図 2.14 に示す。

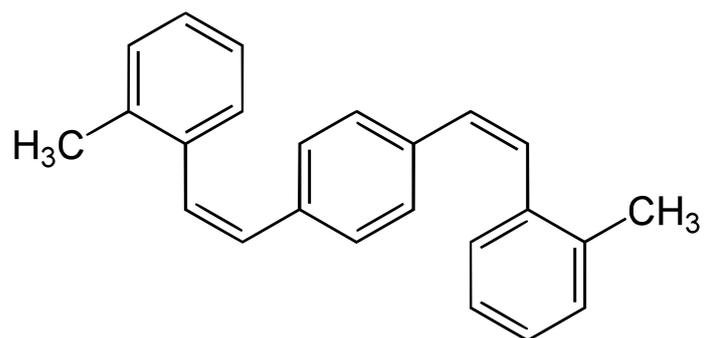


図 2.14 Bis-MSB の構造式

第 3 章

液体シンチレータの評価方法と KamLAND2 に向けての課題

3.1 液体シンチレータ成分の性能評価方法

KamLAND で使用する液体シンチレータの重要なパラメータとして透過率と発光量があげられる。バルーン内で放出された光は液体シンチレータ中を伝播する間に減衰する。一方、KamLAND 検出器は大容量一体型の液体シンチレータを用いているため、液体シンチレータでの伝播距離が最大 6.5 m と非常に長くなっている。そのため、わずかな透過率の減少も集光量に大きく影響する。また、検出器のエネルギー分解能は発光量の平方根に反比例するため、発光量も高くなければならない。

本研究では液体シンチレータの性能の指標として透過率と発光量を用いる。ここではそれらの測定方法を述べる。また、液体シンチレータ中の不純物量を評価するためにガスクロマトグラフィーを使用するため、これについても本節で述べる。

3.1.1 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 と島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-2600i を用いて液体シンチレータの透過率を測定した。U-3900 は以前から使用されてきた分光光度計であり、UV-2600i はより高精度に透過率を評価するために 2024 年に導入した新しい分光光度計である。UV-2600i の詳細は第 6 章で述べ、ここでは U-3900 を用いた測定方法を説明する。

測定原理

光透過率 T は一般に、特定波長の入射光強度 I_0 と透過光強度 I を用いて、

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

のように、入射光が試料を透過する割合で表される。また、ランベルト・ベールの法則から、

$$T = e^{-\alpha l} \quad (3.2)$$

と表すこともできる。ここで、 α は吸収係数と呼ばれる媒質に依存する定数であり、 l は経路長である。

U-3900 では、可視領域でハロゲンランプ、紫外領域で重水素ランプが光源として用いられており、回折格子により単色光に分光される。単色光として取り出された光は回転式の反射ミラーで2光束に分けられ、サンプルとレファレンスに照射される。図 3.1 に U-3900 の外観と測定原理を示す。サンプル用とレファレンス用のセルには、経路長がそれぞれ 10 cm と 1 cm の石英セルを用いており、10 cm 透過率と 1 cm 透過率の比、すなわち 9 cm 透過率を測定している (式 (3.5) 参照)。



図 3.1 U-3900 の外観 (左) と測定原理 (右)

屈折率の異なる物質間の境界面に光が入射すると、フレネル反射によって一部の光が反射される。光が垂直に入射した場合の反射率 R は次のように表される。

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.3)$$

ここで、 n_1 と n_2 は各物質の屈折率である。光が試料を通過する際には、空気と石英 (反射率 R_1)、石英と試料 (反射率 R_2) の境界面で計 4 回の反射が起きる。石英の透過率 $e^{-\alpha' l'}$ も考慮すると、試料透過後の光の強度は

$$I = (1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 e^{-2\alpha' l'} e^{-\alpha l} I_0 \quad (3.4)$$

となる。これより、10 cm セルと 1 cm セルの 2 つを使用することで、フレネル反射と石英での吸光による影響を打ち消すことができる (式 (3.5))。

$$\frac{T_{10\text{cm}}}{T_{1\text{cm}}} = \frac{(1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 e^{-2\alpha' l'} e^{-\alpha 0.1}}{(1 - R_1)^2 (1 - R_2)^2 e^{-2\alpha' l'} e^{-\alpha 0.01}} = e^{-\alpha 0.09} = T_{9\text{cm,relative}} \quad (3.5)$$

さらに、短距離での透過率がほぼ 100% である物質を基準値 (ベースライン) として用いることで、試料の絶対的な透過率が得られる。本研究では屈折率 n が液体シンチレータと比較的近い

$n = 1.42$ であるシクロヘキサン (cyclohexane) を採用した。以上より、サンプルの 9 cm 透過率は

$$T_{9\text{cm}}[\%] = \frac{T_{9\text{cm,relative}}(\text{sample})}{T_{9\text{cm,relative}}(\text{baseline})} \times 100 \quad (3.6)$$

$$= \frac{I_{10\text{cm}}(\text{sample})/I_{1\text{cm}}(\text{sample})}{I_{10\text{cm}}(\text{baseline})/I_{1\text{cm}}(\text{baseline})} \times 100 \quad (3.7)$$

と表せる。

測定手順

測定は次の手順で行った。

1. 分光光度計本体の電源を入れ、光源が安定するまで 1 時間待つ。
2. アセトンと TechnoWipe を用いてセルを洗浄する。
3. セルにシクロヘキサンを入れ、試料室に置いた後 5 分待ち、ベースライン補正を行う。
4. セルを試料室に置いたまま、シクロヘキサンの透過率を測定する。
5. セルを洗浄し、サンプルを入れ、試料室に置いて 5 分待ち、サンプルの透過率を測定する。
6. 5 の操作を合計 3 回繰り返す。
7. セルを洗浄し、シクロヘキサンの透過率を測定する。

セルを試料室のセルホルダーに設置した後は、液体の対流が落ち着くまで 5 分間待機した。セル表面の汚れや、光軸に対するセルの傾きは再現性を低下させる主要因であるため、セルの洗浄を丁寧に行い、毎回できる限り光軸に対して垂直にセルを設置した。セルの洗浄は、まずアセトンで内部に残った液体を洗い流し、乾燥させた後、アセトンを染み込ませた TechnoWipe (素材: レーヨン + ポリエステル + ポリオレフィン) でセル表面の汚れを拭き取るという手順で行った。

透過率の評価では、3 回の測定結果の平均値をサンプルの 9 cm 透過率とした。また、KamLS の発光スペクトル (図 2.13) と HQE-PMT の量子効率 (図 2.11) の積は図 3.2 のようになる。この積の強度が大きい 350~450 nm の波長域は、高い透過率が要求される領域であるため、本研究における関心領域とした。この範囲は図 3.2 に示すスペクトルの約 96% をカバーしている。

さらに、KamLS の発光スペクトルおよび HQE-PMT の量子効率を考慮した実効的な透過率 $T_{\text{eff},x\text{ cm}}$ を次式のように定義した。ここで、 $T_{x\text{ cm}}(\lambda)$ はサンプルの x cm 透過率、 $S(\lambda)$ は KamLS の発光スペクトル、 $QE(\lambda)$ は HQE-PMT の量子効率である。実効透過率 $T_{\text{eff},x\text{ cm}}$ に付く誤差はサンプルの x cm 透過率 $T_{x\text{ cm}}(\lambda)$ の測定誤差から誤差伝播により求めた。

$$T_{\text{eff},x\text{ cm}} = \int T_{x\text{ cm}}(\lambda) S(\lambda) QE(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

測定誤差

セルに付着した汚れや各測定間でのセルの光軸に対する傾きの違いは、光の反射や屈折の変化を引き起こし、測定誤差を増大させる。このような人為的な操作による誤差と装置の安定性に起

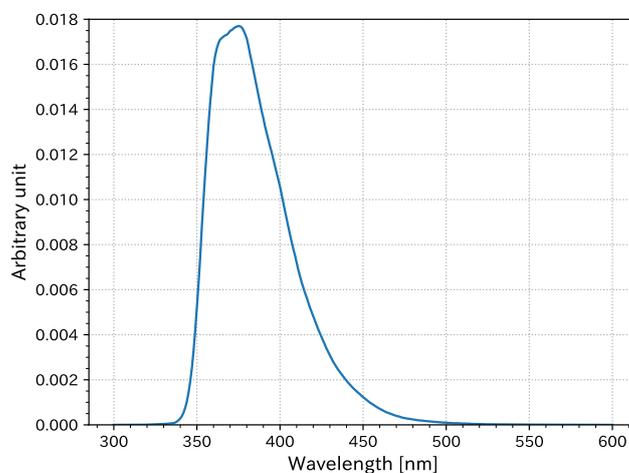


図 3.2 KamLS の発光スペクトルと HQE-PMT の量子効率の積

因する誤差を評価するために、次の 3 種類の測定を行った。

- シクロヘキサンをセルホルダーに設置したまま 5 回測定する。
- 測定のたびにセルを洗浄し、シクロヘキサンの透過率を 5 回測定する。
- 先述の測定手順を 1 セットとしたときに、手順通りに PC の透過率を 3 セット測定する。

(a)~(c) の測定結果の標準偏差を図 3.3 に示す。なお、(c) については、3 セット分 9 回の PC の透過率の標準偏差を示した。関心領域下端である 350 nm より長波長の領域を見ると、(a) より、装置の安定性に起因する誤差は 0.05% 以下であることが分かる。また、(b) から基準として用いているシクロヘキサンの透過率の誤差は 0.15% 以下であり、(c) からサンプルの透過率の誤差は 0.20% 以下である。これより、1 回の透過率の測定で生じる誤差を $\sqrt{0.05^2 + 0.15^2 + 0.20^2} \approx 0.3\%$ と見積もった。

3.1.2 発光量測定

本研究では、 ^{137}Cs の γ 線によるコンプトン散乱の後方散乱と液体シンチレータの発光の同時計測によって発光量を測定した。

測定原理

γ 線と物質の相互作用には光電効果、コンプトン散乱、電子陽電子対生成の 3 種類があり、物質の種類と γ 線のエネルギーによって相互作用が異なる。液体シンチレータの主な構成元素は炭素と水素であり、 ^{137}Cs の崩壊により放出される γ 線のエネルギーは 662 keV である。この場合にはコンプトン散乱が支配的になる。

コンプトン散乱では γ 線が物質内の電子との衝突によりさまざまな角度に散乱され、散乱角に

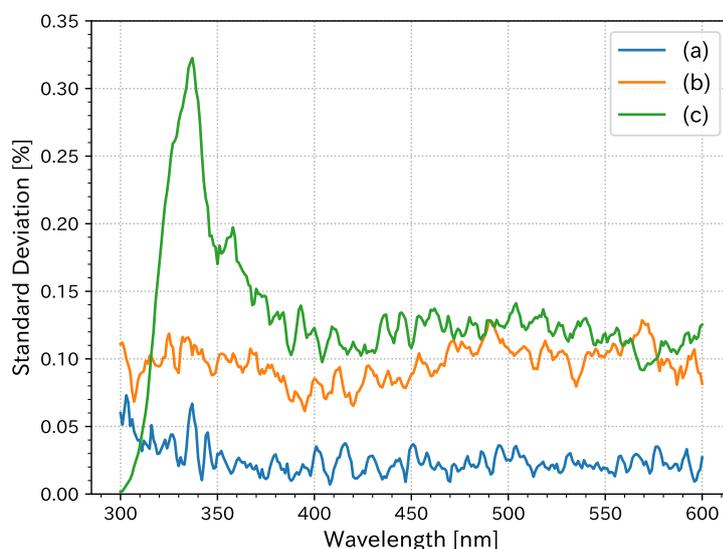


図 3.3 9 cm 透過率の誤差の見積もり。(a)、(b)、(c) のそれぞれについて波長ごとに標準偏差を計算した。(c) に関しては、3 セット分 9 個の PC の透過率の標準偏差を示した。

応じたエネルギーを電子に与える。この電子に与えられるエネルギー E_e は、 γ 線のエネルギーを E_γ 、電子の静止質量を $m_e c^2$ とすると、エネルギー保存則と運動量保存則から

$$E_e = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (3.9)$$

と表される。散乱角 θ が 180° のとき電子に与えられるエネルギーが最大となり、今回の測定では 447 keV となる。このとき、後方散乱した γ 線のエネルギーは 185 keV となる。

実際の測定では、液体シンチレータの発光を 2 インチ PMT (浜松ホトニクス社製)、後方散乱した γ 線を NaI シンチレータと 2 インチ PMT で検出し、2 つの信号を同時計測することで、後方散乱事象による発光のみを観測した。データの取得には FADC (CAEN 社製 DT5751) を使用した。発光量測定概念図を図 3.4 に示す。

解析では FADC で取得した波形を積分することで電荷 Q を求め、この電荷 Q のヒストグラムをガウシアンでフィットした mean 値を発光量とした。このとき、時間差と NaI 側の Q のヒストグラムのピーク位置でカットをかけている。実際に測定を行い解析した結果を図 3.5 に示す。

測定手順

発光量測定は次のような手順で行った。

1. ガラスバイアルに 150 ml の液体シンチレータを入れる。
2. 酸素濃度 0.5% 以下のグローブボックス内にて流量 550 ccm で窒素バブリングを 7 分間行う。

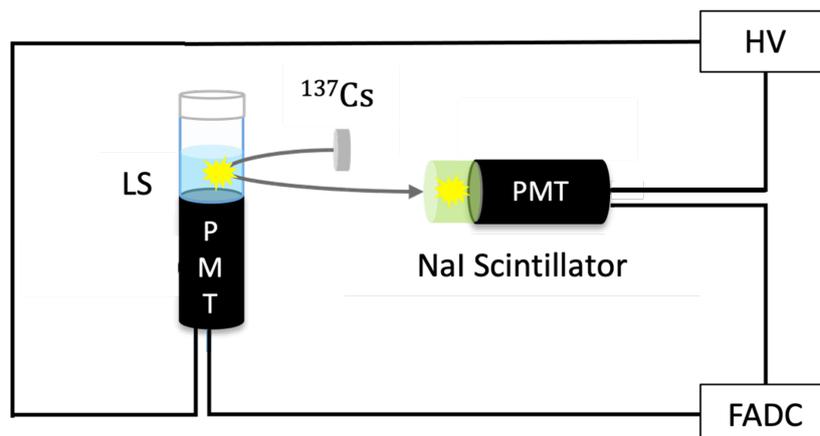


図 3.4 発光量測定装置の概念図

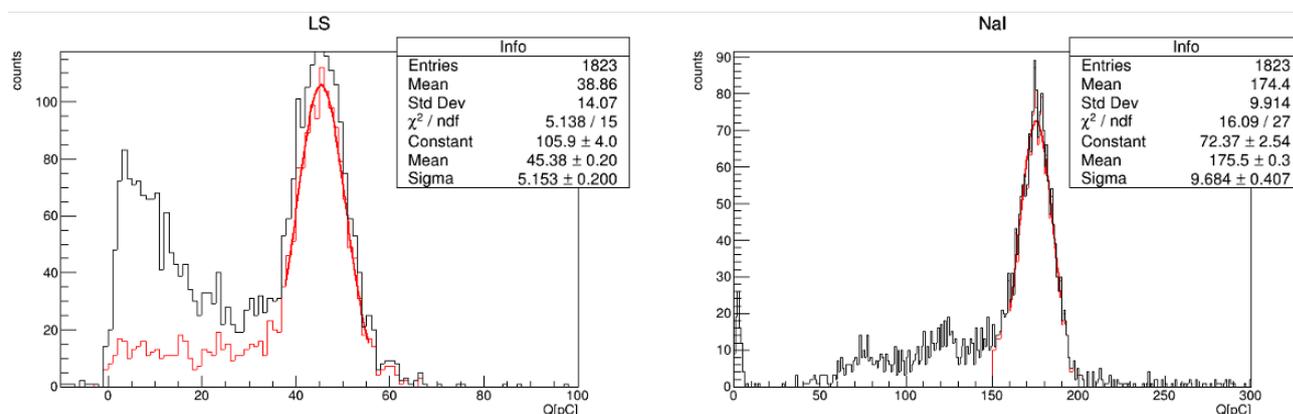


図 3.5 発光量の測定結果の例。左図が LS 側の PMT で得られた電荷分布、右図が NaI 側の PMT で得られた電荷分布を示している。右図のガウシアンでフィットしたスペクトルは 185 keV の γ 線によるイベントを表している。左図の黒線のヒストグラムは全イベント、赤線のヒストグラムは NaI 側の電荷分布を用いてセレクションされた 447 keV の反跳電子による発光イベントを表している。赤線の電荷分布をガウシアンでフィットした mean 値を発光量とした。

3. バイアルの側面と底面を清拭し、測定装置に設置する。
4. LS 側の PMT に 1800 V、NaI 側の PMT に 1700 V の高電圧を印加する。
5. 測定を 2 時間行う。

全ての測定で、評価したいサンプルを用いて KamLS を作成し、その KamLS の発光量を測定した。酸素クエンチングを抑制するために、窒素バブリングにより液体シンチレータ中の酸素を除去した。流す窒素の総量としては、使用する液体シンチレータの体積の約 15 倍に相当する量が望ましいとされている。本研究では 150 ml のサンプルを使用し、十分に酸素が除去された状態を実現するため、流量 550 ccm で 7 分間バブリングを行うこととした。

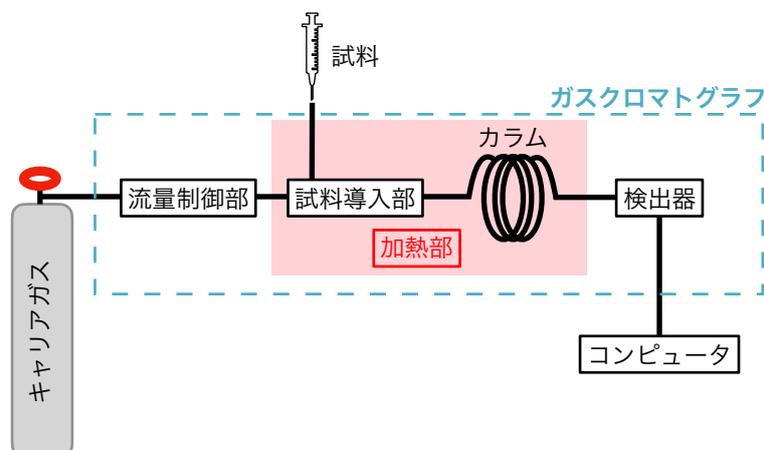


図 3.6 ガスクロマトグラフィーの概念図 [30]

測定誤差

発光量の測定において考えられる誤差としては、FADC などの装置のエネルギー分解能に起因するものや、サンプル作成時の試料の計量に伴うものがあり、誤差の大部分が人為的操作に由来する。そこで、再現性を確認するため、次の 2 種類の測定を行った。

- (a) KamLS を独立に 7 個作成し、それぞれの発光量を測定する。
- (b) (a) で作成したサンプルの 1 つを用い、測定毎に窒素バブリングやバイアルの清拭を行ったうえで、発光量を 4 回測定する。

この 2 種類の測定で得られた合計 11 個の測定値から平均値と標準偏差を計算すると、それぞれ 43.4 pC、1.0 pC となった。このことから、本研究では 43.0 pC 程度の発光量に対し、誤差を ± 1.0 pC と見積もった。

3.1.3 ガスクロマトグラフィーによる成分分析

本研究ではジーエルサイエンス社製ガスクロマトグラフ GC353B を用いてサンプルの成分分析を行った。

ガスクロマトグラフィーとは、移動層として気体を用い、カラム内に保持された固定相と試料の相互作用を利用して混合物を分離、検出する手法である。ガスクロマトグラフィーにより、分析する試料に含まれている成分の特定や、その濃度を調べることが可能となる。図 3.6 にガスクロマトグラフィーの概念図を示す。

試料導入部から注入された液体サンプルは加熱、気化された後、キャリアガスによりカラムへ送られる。カラム中では、試料の各成分と固定相との相互作用によりカラムを通過する時間に違いが生じ、各成分が分離される。試料導入から検出までの時間は保持時間と呼ばれ、保持時間を横軸、物質の量に応じて出力される電圧値を縦軸にとったものはクロマトグラムと呼ばれる。本

研究ではキャリアガスとしてヘリウム、固定相としてキャピラリーカラムを使用した。また、検出器には水素炎イオン化検出器 (Flame Ionization Detector; FID) を採用している。FID は、可燃性の有機化合物を水素炎中で燃焼させた際に生成されるイオンを検出し、ほとんど全ての有機物に対して高い感度を示す。水素と空気を混合、点火して得られた水素炎の中を、カラムから溶出した試料が通過すると、



のような反応によりオキシメチリウムイオン (CHO^+) が生成される。このオキシメチリウムイオンは、燃焼により生じた周囲の水分子と反応し、次式のように (オリゴマー) オキシニウムイオン ($(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$) となる。



このイオンが検出されることにより、キャリアガスの場合と比較して大きな電気信号が得られる。この電気信号は分子中の CH の量に対応している。

さらに、ガスクロマトグラフィーで得られる保持時間はおおよそ炭素数に対応している。表 3.1 に液体シンチレータの成分として用いられている PC、N10、N12、PPO について、炭素数と測定で得られたおおよその保持時間を示す。

表 3.1 液体シンチレータ成分の炭素数と保持時間

物質名	炭素数	保持時間 [min]
PC	9	5.41
N10	10	6.03
N12	12	12.14
PPO	15	23.37

3.2 KamLAND2 に向けた KamLS の光学特性低下の課題

KamLAND2-Zen 実験では、インナーバルーンとアウトバルーンの間を導入する液体シンチレータとして、KamLAND-Zen 実験で使用していた KamLS を純化して再利用する。しかし、現行の KamLS では、放射性不純物を除去するために実施された蒸留の影響により、蒸留前と比較して検出光量が約 24% 低下している [31]。この検出光量の低下が、KamLS の透過率の低下に起因するものなのか、あるいは発光量の低下によるものなのかは、明らかになっていない。

そこで、KamLAND 蒸留塔で KamLS から精製された PC および N12 の透過率・発光量を測定した。さらに、これら精製された PC および N12 に不純物が含まれているかどうかをガスクロマトグラフィーにより分析した。本節では、これらの測定結果とそれを踏まえた本研究の目的について述べる。

3.2.1 PC の光学特性および不純物

PC の透過率および発光量

KamLAND の蒸留塔で KamLS から精製した PC と、薬品メーカーから購入した高純度 PC の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 3.7、図 3.8 に示す。なお、発光量の測定に当たっては、それぞれの PC に N12 と PPO を KamLS と同じ成分比で混合し、KamLS として測定を行った。

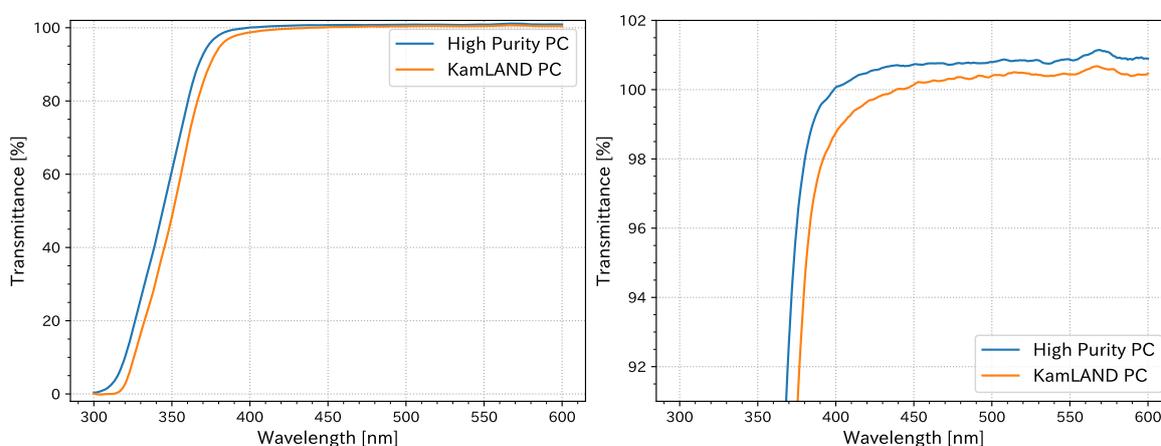


図 3.7 市販品の高純度の PC と KamLAND 蒸留塔で精製された PC の 9 cm 透過率。右図は左図を拡大したグラフである。高純度 PC では 430 nm 付近から透過率が減少し始めるのに対し、蒸留された PC では 480 nm 付近から減少し始めている。関心領域である 350 nm～450 nm において顕著な差が確認でき、誤差 $\pm 0.3\%$ を考慮しても、蒸留塔で蒸留された PC の方が透過率が低い。

図 3.7 より、測定誤差 $\pm 0.3\%$ を考慮しても、KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC の透過率は高純度 PC に比べて低いことが分かる。特に、関心領域である 350 nm～450 nm において顕著な減少が確認できる。KamLS の発光スペクトルと HQE-PMT の量子効率の積のピーク波長である 376 nm に着目すると、高純度 PC の透過率が $96.6 \pm 0.3\%$ であるのに対し、KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC の透過率は $91.4 \pm 0.3\%$ にまで低下しており、この値を 6.5 m 透過率に換算すると、高純度 PC の約 1/50 となる。また、それぞれの PC の 9 cm 透過率から実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ を計算すると、高純度 PC では $93.0 \pm 0.3\%$ 、蒸留された PC では $88.0 \pm 0.3\%$ であり、ここからも関心領域で透過率が減少していることがわかる。さらに、図 3.8 から、高純度 PC では発光量が 45.4 ± 1.0 pC であるのに対し、蒸留された PC では 39.5 ± 1.0 pC と低下していることが確認できる。

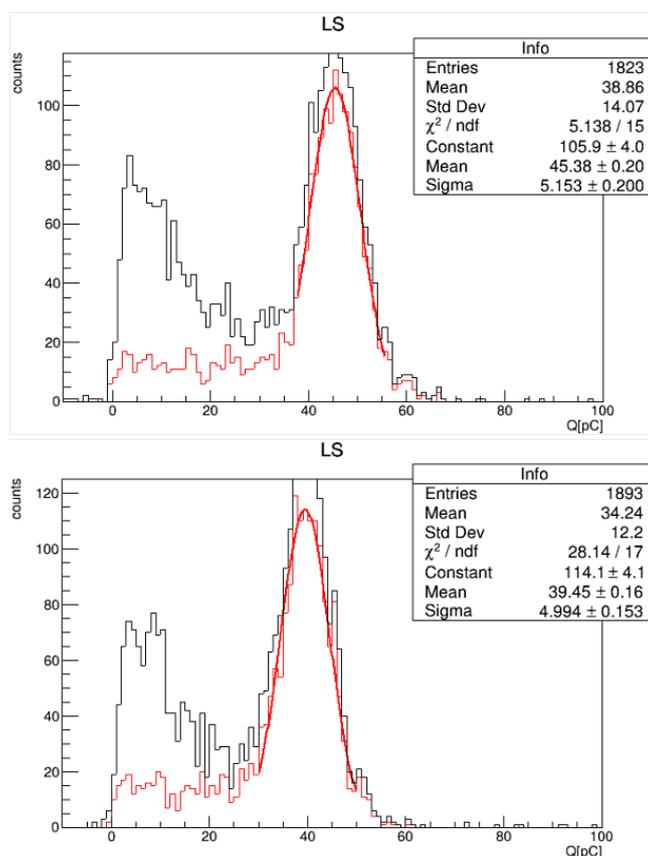


図 3.8 市販品の高純度の PC (上) と KamLAND 蒸留塔で精製された PC (下) の発光量。どちらも N12、PPO を KamLS と同じ成分比になるように混合してから測定した。図から、高純度 PC の発光量は 45.4 ± 1.0 pC、蒸留塔で蒸留された PC の発光量は 39.5 ± 1.0 pC であり、蒸留された PC の方が約 13% 低いことがわかる。

PC 中の不純物

KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC と高純度 PC のガスクロマトグラフィーによる成分分析の結果を図 3.9 に示す。上図が高純度 PC、下図が KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC であり、5 分付近に位置する最も大きなピークが PC のピークである。両者を比較すると、蒸留された PC には 6 分付近に高純度 PC には見られない比較的大きなピークが存在することがわかる。さらに、図 3.10 に示した図 3.9 の拡大図を見ると、8~15 分の間にも高純度 PC には見られないピークが複数存在することが確認できる。加えて、PC の右隣に位置する複数のピークでは、ピーク面積の比較から、その割合が増加していることが分かる。また、表 3.2 に示す、別途業者に依頼して実施した蒸留された PC の成分分析の結果を参照すると、PC およびその構造異性体 (1,3,5-トリメチルベンゼンおよび 1,2,3-トリメチルベンゼン) 以外にも複数の物質が含まれていることが分かる。このうち、N10 は Xe-LS の構成成分であり、インナーバルーンからの漏洩等により混入した可能性がある。一方、エチルトルエンや低沸点成分、高沸点成分、不揮発分は、本来 KamLS には含

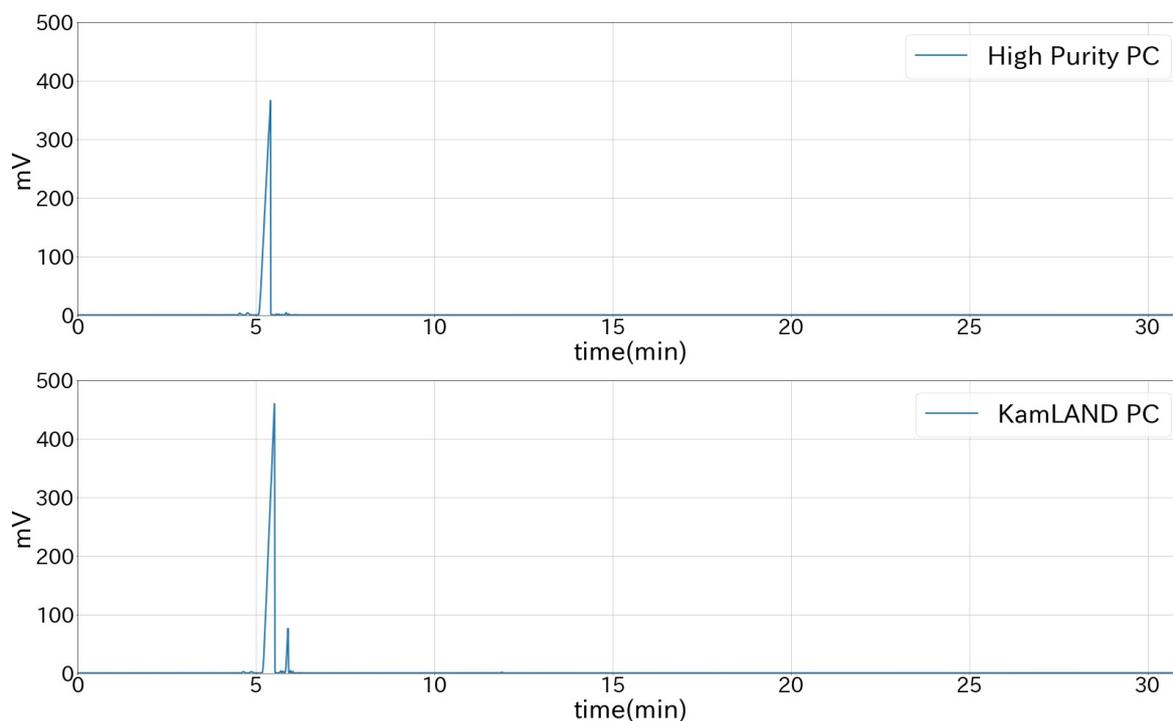


図 3.9 高純度 PC と KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC のクロマトグラム。上が高純度 PC、下が蒸留された PC の結果である。5 分付近にある最も大きなピークが PC のピークである。蒸留された PC の方には高純度 PC には見られないピークが 6 分付近に存在する。このピークは、第 4 章で詳述するが、N10 であることが判明している。

まれていないと考えられる物質である。なお、蒸留された PC に見られる 6 分付近のピークおよび 12 分付近のピークは、第 4 章で詳述するが、それぞれ N10 および N12 であることが判明している。

表 3.2 業者に依頼した KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC の成分分析の結果

物質名	割合
1,2,4-トリメチルベンゼン (PC) (C_9H_{12})	94.69%
デカン (N10) ($C_{10}H_{22}$)	4.32%
1,3,5-トリメチルベンゼン (C_9H_{12})	0.30%
エチルトルエン (C_9H_{12})	0.28%
低沸点成分	0.20%
1,2,3-トリメチルベンゼン (C_9H_{12})	0.14%
高沸点成分	0.04%
水分	0.02%
不揮発分	10 ppm

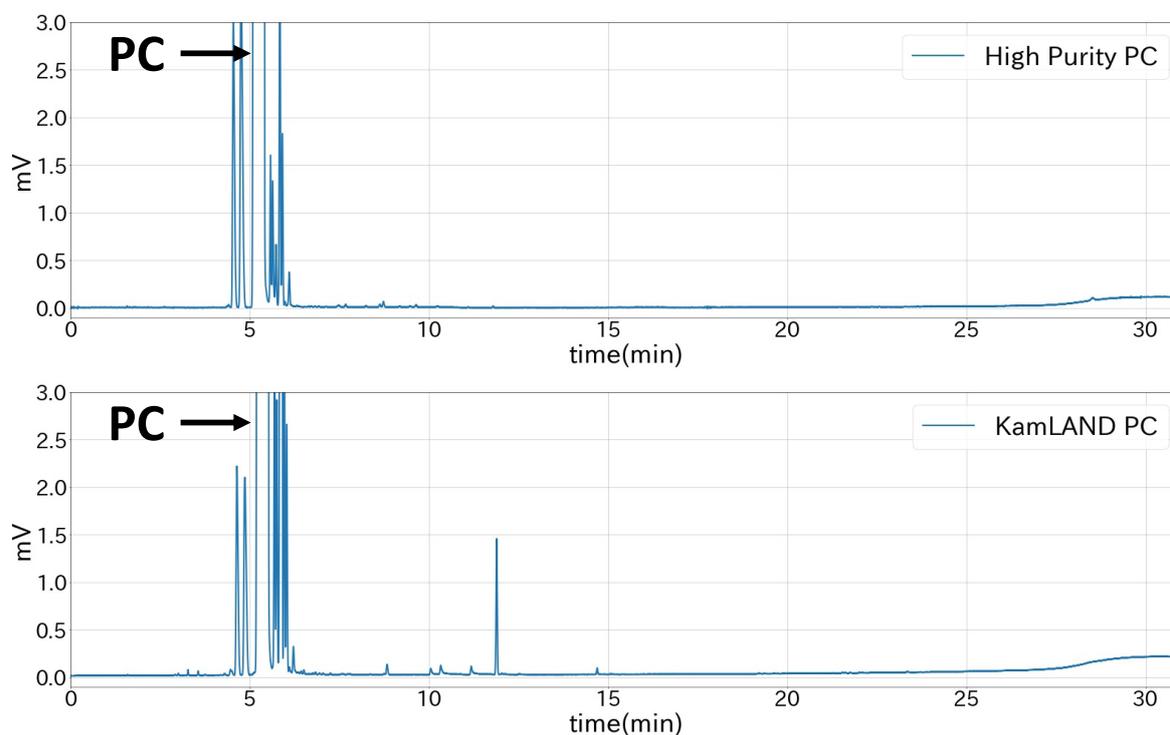


図 3.10 高純度 PC と KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC のクロマトグラムの拡大図。上が高純度 PC、下が蒸留された PC の結果である。蒸留された PC の方には高純度 PC には見られないピークが 8～15 分の間に複数存在する。この内、約 12 分の位置に存在する比較的大きなピークは、第 4 章で詳述するが、N12 であることが判明している。また、PC の右隣、6～7 分の間にある複数のピークの割合が増加している。

3.2.2 N12 の光学特性および不純物

N12 の透過率および KamLS にした際の発光量

KamLAND 蒸留塔で KamLS から精製された N12 と、市販品の高純度 N12 の 9 cm 透過率を測定した結果を図 3.11 に示す。また、それぞれの N12 を用いて作成した KamLS の発光量を図 3.12 に示す。なお、KamLS の作成には高純度 PC を使用しており、高純度 N12 を用いた場合のグラフは図 3.8 の上図と同一である。

図 3.11 より、関心領域 (350～450 nm) において、KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 の透過率が明かに低いことが分かる。376 nm では、高純度 N12 の透過率が $99.5 \pm 0.3\%$ であるのに対し、蒸留された N12 の透過率は $95.7 \pm 0.3\%$ まで低下している。この値を 6.5 m 透過率に換算すると、高純度 N12 の約 $1/20$ となる。実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ を計算すると、高純度 N12 では $99.6 \pm 0.3\%$ 、蒸留された N12 では $95.0 \pm 0.3\%$ であり、関心領域で透過率が減少していることが確認できる。また、N12 は発光には寄与しない物質であるが、図 3.12 に示すように、蒸留された N12 を用いて作成した KamLS の方が発光量が低い。高純度 N12 を用いた場合の発光量が $45.4 \pm 1.0 \text{ pC}$ であるのに対し、蒸留された N12 を用いた場合は $42.1 \pm 1.0 \text{ pC}$ であり、測定誤差

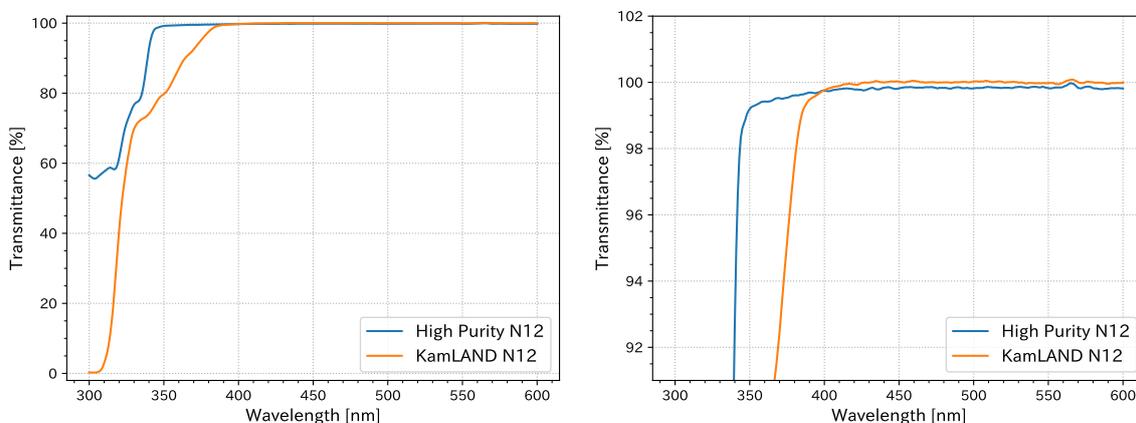


図 3.11 高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で精製された N12 の 9 cm 透過率。右図は左図を拡大したグラフである。蒸留された N12 の方が、380 nm より低い波長域で明かに透過率が低くなっている。

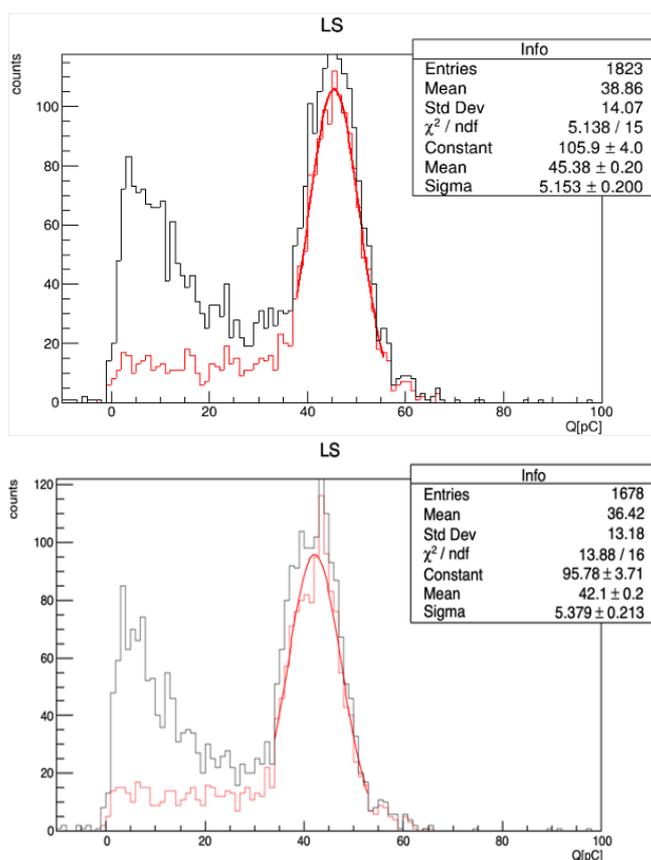


図 3.12 高純度 N12 を使用した KamLS (上) と KamLAND 蒸留塔で精製された N12 を使用した KamLS (下) の発光量。高純度 N12 で作成した KamLS の発光量は 45.4 ± 1.0 pC であるのに対し、蒸留された N12 で作成した KamLS の発光量は 42.1 ± 1.0 pC と、約 7% 低い。

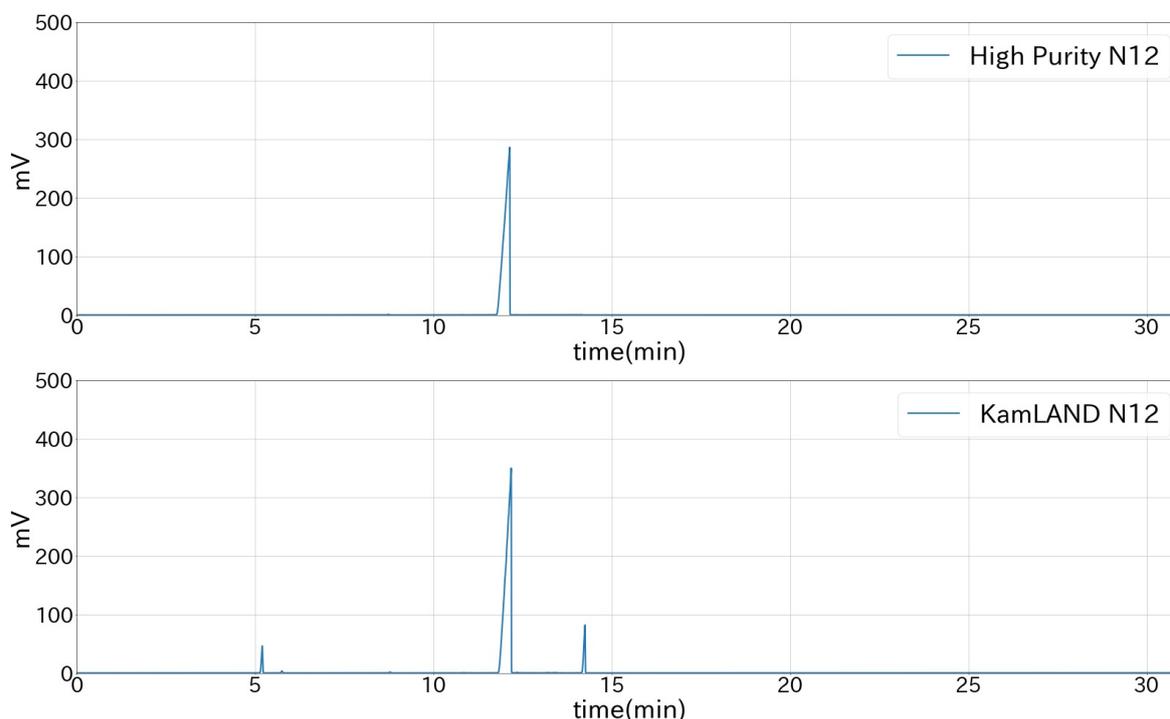


図 3.13 高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 のクロマトグラム。上が高純度 N12、下が蒸留された N12 の結果である。12 分付近にある最も大きなピークが N12 のピークである。

を考慮しても低下していることが分かる。

N12 中の不純物

KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 と高純度 N12 のガスクロマトグラフィーによる成分分析の結果を図 3.13 に、その拡大図を図 3.14 に示す。上図が高純度 N12、下図が蒸留された N12 であり、12 分付近にある最も大きなピークが N12 に対応する。図 3.14 の上図と下図を比較すると、蒸留された N12 には 4~6 分および 15~16 分の間に高純度 N12 には見られないピークが存在することが分かる。また、8~11 分に見られる N12 より前のピークや 12~14 分に見られる N12 より後のピークは両サンプルに共通して存在しているが、蒸留された N12 の方が全体に占める割合が大きくなっている。

3.2.3 KamLS の光学特性の課題と本研究の目的

第 2 章で述べたように、KamLAND2-Zen における最重要課題はエネルギー分解能の向上である。しかし、本章で示した通り、これまでに実施された蒸留作業の影響により、現状の PC および N12 では透過率と発光量が低下している。したがって、KamLS を構成するこれらの成分について、透過率および発光量の改善が必要である。さらに、現状の PC や N12 には不純物が含まれており、これが光学特性の劣化要因となっている可能性がある。以上を踏まえ、本研究では

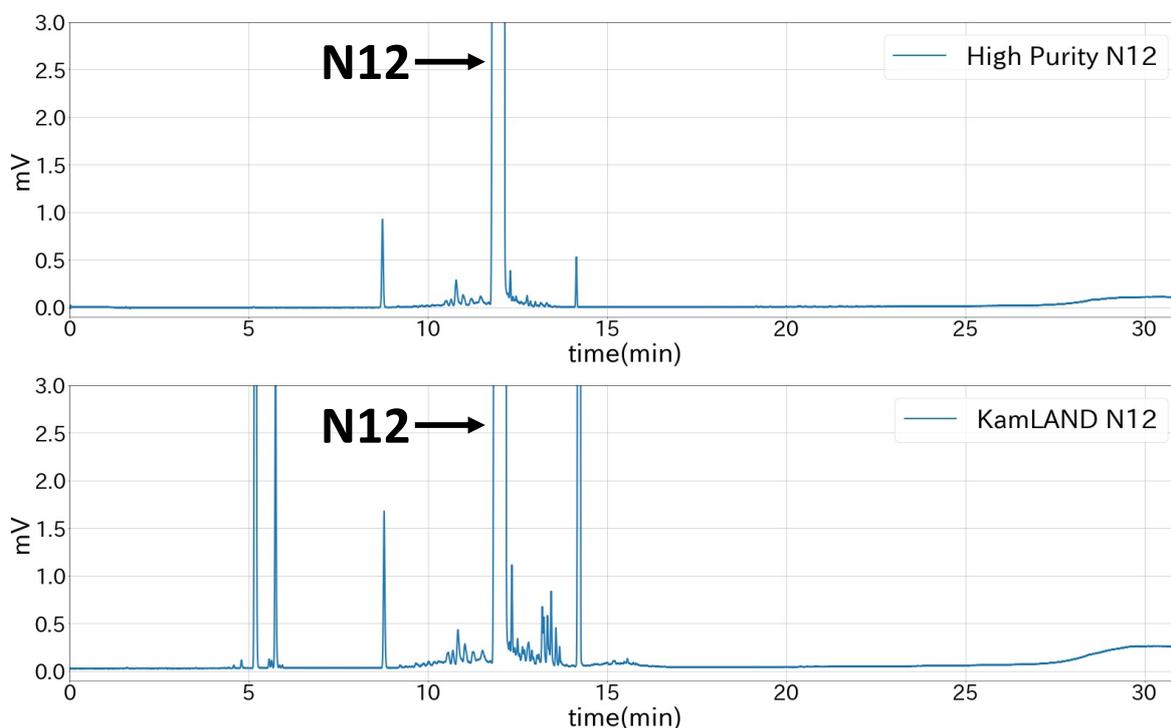


図 3.14 高純度 N12 と KamLAND 蒸留塔で蒸留された N12 のクロマトグラムの拡大図。上が高純度 N12、下が蒸留された N12 の結果である。蒸留された N12 の方には高純度 N12 には見られないピークが 5 分付近および 15 分付近に複数存在する。

KamLAND 検出器のエネルギー分解能向上を目的とし、以下の 2 点を目指す。

1. KamLS 成分からの不純物除去による透過率および発光量の向上

KamLAND 蒸留塔で蒸留された KamLS 成分の光学特性を高純度試薬と同等にすることを目標とする。具体的には、PC の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ について 93.0%、発光量について 45.4 pC、N12 の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ について 99.6%、発光量について 45.4 pC を目標値とする。

2. 光学特性を低下させている不純物の特定

GC 分析により、透過率や発光量の低下に寄与している不純物に対応するピークを特定することを目標とする。特定することにより、光学特性を向上させる際の指針が得られる。

なお以降では、表 3.3 に示す通り、市販品の高純度試薬にはラベル「0」、KamLAND の蒸留塔で精製されたサンプルにはラベル「1」を付与する。したがって、本研究では PC#1 および N12#1 に含まれる不純物を除去し、透過率と発光量の向上を目指す。PC の光学特性向上については第 4 章で、N12 の光学特性向上については第 5 章で述べる。

表 3.3 サンプルの呼称

サンプル名	詳細
PC#0	業者から購入した高純度の PC (純度：98%)
PC#1	KamLAND で使用していた KamLS から蒸留塔にて精製した PC
N12#0	業者から購入した高純度の N12 (純度：98%)
N12#1	KamLAND で使用していた KamLS から蒸留塔にて精製した N12

第 4 章

PC の光学特性の向上

3.2 節で述べた通り、KamLS を KamLAND2-Zen 実験で用いるには、透過率および発光量の向上が求められる。本章では、PC#1 中の不純物を除去することでこれらの光学特性が改善されるかを検証するとともに、光学特性低下の要因となる不純物の特定を試みた結果を示す。

4.1 試験した不純物除去方法

PC#1 中の不純物を除去するために、蒸留、液液抽出、および吸着剤を用いた吸着法を実施した。本節ではこれらの不純物除去方法の原理および実験方法について述べる。

4.1.1 蒸留 (Distillation)

蒸留とは、混合物の成分を沸点の差を利用して分離する手法である。混合物を加熱すると、試料中の沸点の低い成分が先に蒸発し、蒸気が発生する。この蒸気を冷却・凝縮して得られる液体を収集することで、沸点の低い成分が濃縮された試料を得ることができる。このような操作は単蒸留と呼ばれ、目的成分と不純物との沸点の差が大きい場合に有効である。通常、蒸気温度が一定になった時点で留出液の収集を開始し、このとき得られる液体を本留と呼ぶ。蒸留の初期段階で得られる留出液は初留と呼ばれ、蒸気温度が一定でないため、不純物を多く含む傾向がある。また、蒸留フラスコ内に残る残留液には、高沸点成分が濃縮されている。

沸点の差が小さい場合や、より高精度な分離が求められる場合には、分留（分別蒸留）という手法が用いられる。分留では蒸発と凝縮を繰り返すことにより、効率よく成分を分離することができる。混合物を加熱していくと、各成分の蒸気圧の和が系の圧力と一致したときに沸騰が始まる。このとき発生する蒸気の組成はラウールの法則に従い、液面の成分組成とその温度での各成分の蒸気圧から決定される。今、成分 A と B からなる二成分系液体の平衡状態を考え、平衡状態の温度における各成分の蒸気圧をそれぞれ P_A 、 P_B 、液相のモル分率を x_A 、 x_B 、気相のモル分率を y_A 、 y_B とする。このとき、ラウールの法則とドルトンの分圧の法則から、

$$\begin{aligned}(P_A + P_B)y_A &= P_A x_A \\ (P_A + P_B)y_B &= P_B x_B\end{aligned}\tag{4.1}$$

が成り立つ。式 (4.1) の上式と下式の比をとり、 $x_A + x_B = 1$ 、 $y_A + y_B = 1$ であることを考慮すると、

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (4.2)$$

が得られる。ここで、 $\alpha \equiv P_A/P_B$ は比揮発度と呼ばれ、A の沸点が B より低い場合には $\alpha > 1$ であり、 $y_A > x_A$ となる。すなわち、平衡状態にある蒸気を液化させると、得られる液体中では成分 A が元の液体よりも濃縮される。この気化-液化のサイクルを n 回繰り返したとき、液相と平衡状態にある気相のモル分率を $y_{A,n}$ と書くと、

$$\frac{y_{A,n}}{1 - y_{A,n}} = \alpha^n \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (4.3)$$

が得らる。 n が十分に大きい場合、蒸気を凝集させて得られる液体では成分 A が濃縮されることが分かる。式 (4.3) の n は理論段数と呼ばれ、蒸留カラム内の分離効率を表す指標となる。気化-液化のサイクルを繰り返し、理論段数 n を大きくすることによって分離効率を高くすることができる。そのため、凝縮液の大部分を環流液としてカラムに戻すようにし、充填物を詰めた蒸留カラムなどを用いて、蒸気と環流液を十分に接触させることが有効である。

また、沸点の高い物質や高温で分解しやすい物質を蒸留する場合、蒸留系内を減圧し沸点を下げる減圧蒸留という手法が用いられる。減圧下では、微小な圧力変化に伴って沸点が急激に変化するため、突沸やフラッシングといった現象が発生しやすい。このような現象は分留効率の低下につながるため、圧力を一定に保つことが重要である。圧力と沸点の関係は、式 (4.4) に示す Antoine 式によって比較的精度良く求められる。

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + \theta(^{\circ}\text{C})} \quad (4.4)$$

ここで、 A 、 B 、 C は Antoine 定数と呼ばれ、物質ごとに固有の値をもつ。表 4.1 に PC および N12 の Antoine 定数を、図 4.1 に式 (4.4) と表 4.1 から計算した蒸気圧曲線を示す。

表 4.1 PC および N12 の Antoine 定数

	A	B	C
PC	7.044	1573.27	208.56
N12	6.985	1625.93	180.31

蒸留は、物質の形態によらず、沸点の差のみによって成分を分離できるという利点を持つ。さらに、操作が比較的簡単であり、蒸留塔のような大型の装置を用いることで大量のサンプルを精製することも可能である。一方、沸点が近い成分同士は分離できず、加熱が必要なため、熱に弱い物質では変性の恐れがある。また、PC のような引火点の低い物質を扱う際には、安全対策も必須となる。

本研究では、図 4.2 に示すようなガラス器具で構築された蒸留装置を用いて蒸留を行った。系内は真空ポンプにより減圧されており、圧力計で系内の圧力を監視している。原料はオイルバス

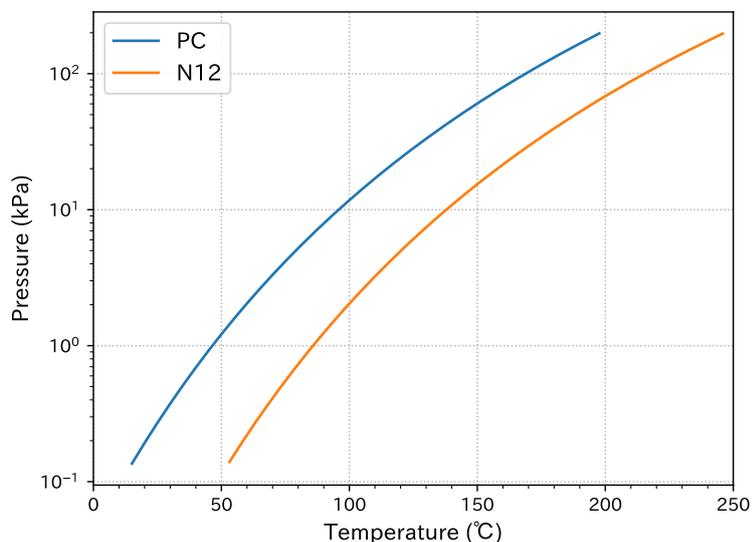


図 4.1 PC および N12 の蒸気圧曲線

で熱されたシリコンオイルによって加熱される。この際、突沸を防止するために、原料中に窒素を流すことで原料を対流させている。発生した蒸気は蒸留カラムを上昇し、カラム上部の枝分かれ部に到達すると凝縮して液体となり、一部は留出液として回収され、残りはカラムに戻る。蒸留カラムは熱損失を抑えるために真空断熱構造となっており、内部にステンレスウールを充填することで分留効率を向上させている。また、原料フラスコ底部および枝分かれ部の温度は、熱電対により測定・監視できるようになっている。留出液の収集には2つのフラスコを使用し、一方に初留、もう一方に本留を収集した。

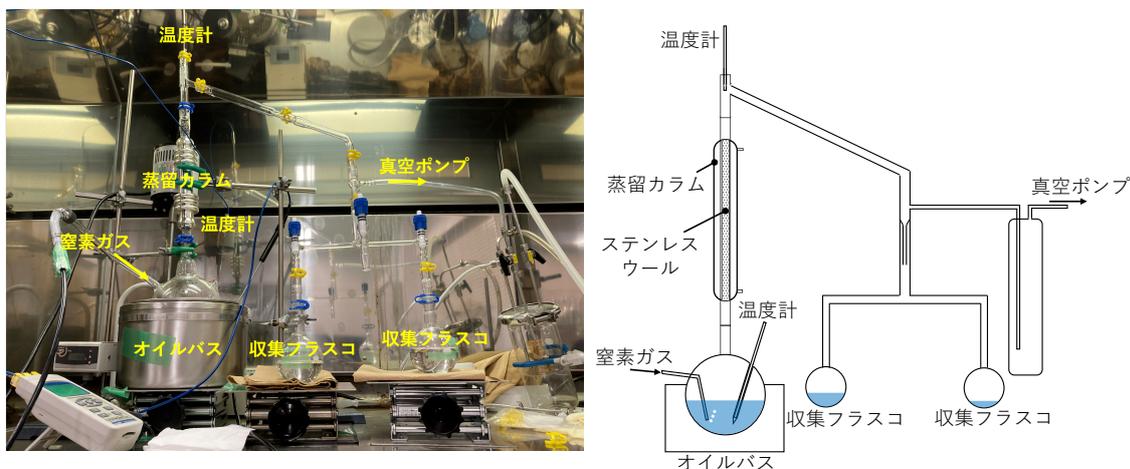


図 4.2 蒸留装置のセットアップ。左が実際の装置の外観、右が装置の概念図である。

PC#1 の蒸留は表 4.2 に示す条件で実施した。圧力について、KamLAND の蒸留塔では 1.6 kPa

で PC の分離・精製が行われているが、本研究では突沸の発生を抑えるため、それより高い約 10 kPa で蒸留を行った。また、初留の体積に幅があるが、これはフラスコに溜まる液体の量を目分量で測っていたためである。

表 4.2 蒸留条件

条件	値
蒸留系内圧力	約 10 kPa
蒸留温度	約 100 °C
初留の体積	原料の 2.5~6.5%
蒸留時間	7~12 時間

4.1.2 液液抽出 (Water Extraction)

液液抽出とは、互いに混ざり合わない 2 種類の液体を混合し、一方の液相中の目的成分を二液間の分配を利用して他方の液相に移す手法である。PC と水を混合して攪拌すると、PC 中に含まれる親水性物質は水相に溶け出す。一方、PC のような無極性有機溶媒と水は混ざり合わず、2 層に分離するため、有機層のみを回収することで親水性の不純物を除去できる。

蒸留と比較すると、加熱が不要なため、熱に弱い物質の精製にも適している。さらに、常温常圧で行えるため、比較的安全である。一方、液液抽出後にはサンプルに微量の水分が含まれており、それらを除去する必要がある。

本研究では、同体積の PC と純水をバイアルに入れて手で攪拌し、2 層に明瞭に分離するまで 10 分以上静置した後、上部の PC 層のみをピペットで取り出した。さらに、PC に残存する微量の水分を除去するため、グローブボックス内で窒素置換を行った。

4.1.3 吸着法 (Adsorption)

吸着とは、固相-気相、固相-液相などの界面において分子が個体表面に捕捉される現象であり、この現象を利用することで気体や液体から不純物を分離・除去することができる。吸着により分子を捕獲する物質を吸着剤、捕獲される分子を吸着質と呼ぶ。吸着は、ファンデルワールス力による電気的な相互作用に起因する物理吸着と、水素結合や共有結合などの化学的な相互作用に起因する化学吸着の 2 種類に大別される。物理吸着は、吸着速度が速く、可逆的であり、非選択的に分子を吸着するといった特徴を持つ。一方、化学吸着は、吸着速度が遅く、不可逆的で、選択的に分子を吸着するといった特徴を持つ。

物理吸着では多くの場合、表面に細孔を持つ物質を吸着剤として用いる。ファンデルワールス力の中でも物理吸着に寄与の大きい London 分散力は原子間距離を r とすると、 r^{-6} に比例するため、吸着質と細孔内壁との距離が小さいほど強い力が働く。したがって、吸着剤の細孔径よりも小さな分子が安定的に吸着され、特に細孔径と同程度の大きさの分子がよく吸着される。

吸着法は低濃度の成分の分離に特に有効であるが、大量のサンプルを処理する際には、大量の吸着剤が必要となり、費用がかさみやすい。また、粉末状の吸着剤の場合には、微粉末が製品に混入する可能性がある。

本研究では、吸着剤として活性炭4種類、活性白土1種類、モレキュラーシーブ3種類、シリカゲル1種類を試験した。以下に、使用した各吸着剤の概要を述べる。

活性炭 (Activated Carbon)

活性炭はおが屑、ヤシ殻、石炭などの炭素物質を原料とし、ガスや薬品と高温で反応させることにより生成される吸着剤である。組成の90～95%が炭素で構成され、典型的には1～10 nmの細孔を有する。表面は疎水性であり、極性分子よりも無極性分子を吸着しやすい。粉末状、粒状、破碎状など用途に応じた様々な形状が存在する。

本研究では粉末状3種類および粒状1種類の計4種類の活性炭を使用した。表4.3に使用した活性炭の特徴を、図4.3に外観を示す。

表4.3 使用した活性炭の特徴

製品名 (呼称)	メーカー	形状	サイズ	細孔径
特製白鷺 (AC#1)	大阪ガスケミカル	粉末状	1 μm 以上	直径 3 nm 付近にピーク
白鷺 P (AC#2)	大阪ガスケミカル	粉末状	1 μm 以上	直径 2 nm 付近にピーク
粒状白鷺 LH2c (AC#3)	大阪ガスケミカル	破碎状	0.300～0.850 mm	不明
活性炭素 (AC#4)	関東化学	粉末状	不明	不明

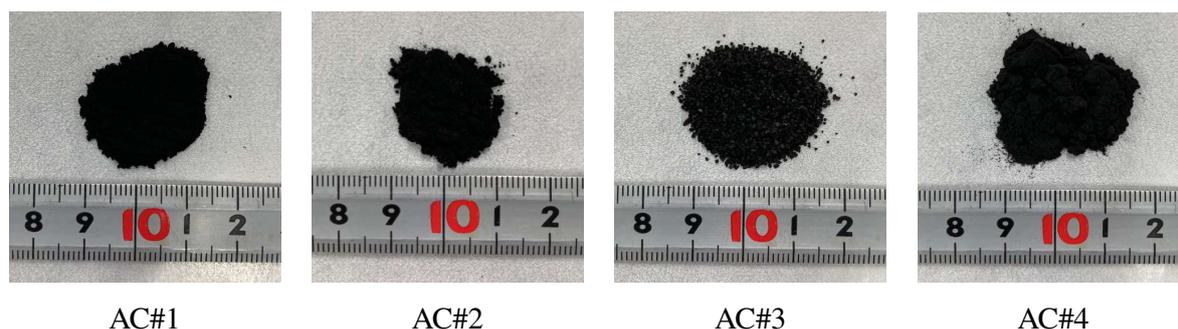


図4.3 使用した活性炭の外観

活性白土 (Activated Clay)

活性白土はモンモリロナイトを主成分とする酸性白土を原料とし、硫酸や塩酸で処理することにより製造される吸着剤である。モンモリロナイトはシリカ-アルミナ-シリカの三層構造を持つ鉱物の一種で、酸処理により活性白土となった後は原料の産地により一定ではないが SiO_2 70～



図 4.4 使用した活性白土の外観

80%、 Al_2O_3 10~20%、 Fe_2O_3 1~2%、 MgO 1~3% から構成される。典型的に 2~50 nm の細孔径を持ち、粉末状と粒状の製品が存在する。主に油脂類の精製に利用されている。

本研究では粉末状の活性白土 1 種類を使用した。表 4.4 に使用した活性白土の特徴を、図に外観を示す。

表 4.4 使用した活性白土の特徴

製品名 (呼称)	メーカー	形状	サイズ	細孔径
活性白土 (Clay)	富士フィルム和光純薬	粉末状	106 μm 以下	不明

モレキュラーシーブ (Molecular Sieve)

モレキュラーシーブはアルミノケイ酸ソーダを加熱結晶化させて製造される吸着剤である。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。金属陽イオン M の種類によって細孔径が異なり、0.3、0.4、0.5、0.9、1.0 nm の細孔径の製品が存在する。極めて均一な細孔径を持つことが特徴であり、この特徴により特定の不純物を選択的に吸着する分子ふるい効果を持つ。表面は親水性であり、極性分子を選択的に吸着することが可能である。形状としては、粉末状や粒状のものもあるが、1/16 インチまたは 1/8 インチのペレット状のものが一般的である。

本研究では 3 種類のモレキュラーシーブを試験した。表 4.5 に使用したモレキュラーシーブの特徴を、図 4.5 に外観を示す。

シリカゲル (Silica Gel)

シリカゲル (Silica Gel) は高純度の二酸化ケイ素を原料とし、二酸化ケイ素から作成したケイ酸を加熱脱水することにより生成される吸着剤である。組成は $\text{SiO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ で表され、典型的に 1~50 nm 程度の細孔径を持つ。表面は親水性であり、極性分子を選択的に吸着することが可能である。そのため、無極性溶媒から水などの極性分子を除去する乾燥剤として広く用いられてい

表 4.5 使用したモレキュラーシーブの特徴

製品名 (呼称)	メーカー	形状	サイズ	細孔径
モレキュラーシーブ 13X1/8 (MS13X1/8)	富士フィルム和光純薬	ペレット状	3.2 mm ϕ	1 nm
モレキュラーシーブ 13X1/16 (MS13X1/16)	関東化学	ペレット状	1.6 mm ϕ	1 nm
モレキュラーシーブ 3A1/16 (MS3A1/16)	富士フィルム和光純薬	ペレット状	1.6 mm ϕ	0.3 nm



図 4.5 使用したモレキュラーシーブの外観

る。外観は透明な粒状であるが、中には塩化コバルトで青色に着色し、水の吸着による色変化を利用して吸湿性の有無を可視化している製品も存在する。

本研究では1種類のシリカゲルを試験した。表 4.6 に使用したシリカゲルの特徴を、図 4.6 に外観を示す。

表 4.6 使用したシリカゲルの特徴

製品名 (呼称)	メーカー	形状	サイズ	細孔径
シリカゲル (Silica)	関東化学	粒状	1.68~4.00 mm	不明

本研究では、それぞれの吸着剤をガラス瓶に入れた PC#1 に投入し、手で1分間攪拌した後、一定時間静置させて不純物除去を行った。静置後は濾紙 (ADVANTEC 社製 5 種 C、保留粒子径 1 μ m) を用いて、吸着剤を分離した。表 4.7 に各吸着剤の使用量と静置時間を示す。

4.2 不純物除去後の PC#1 の光学特性

本節では、4.1 節で示した各方法により不純物を除去した後の PC#1 の透過率および発光量の測定結果について述べる。



図 4.6 使用したシリカゲルの外観

表 4.7 吸着剤の使用量と静置時間

吸着剤	使用量 (/100 ml)	静置時間
AC#1~4	12.4 g	18 時間
Clay	12.4 g	18 時間
#1	65.9 g	24 時間
MS #2	63.1 g	24 時間
#3	68.1 g	24 時間
SG	79.0 g	24 時間

4.2.1 蒸留

PC#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.7、図 4.8 に示す。発光量測定においては、蒸留した PC#1 に N12#0、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.7 を見ると、蒸留後の PC#1 の透過率は蒸留前よりも高く、関心領域においては PC#0 と同等、もしくはそれ以上となっていることが分かる。蒸留後の PC#1 の 9 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $93.8 \pm 0.3\%$ であり、蒸留前の 88.0% から大きく向上し、PC#0 の 93.0% と同等となっている。一方、発光量は $43.7 \pm 1.0 \text{ pC}$ となり、蒸留前の発光量 39.5 pC からの増加が確認された。目標値である PC#0 の発光量 45.4 pC には及んでいないものの、誤差を考慮すると同程度であると考えられる。これらの結果から、蒸留により光学特性を劣化させる物質を除去することが可能であると考えられる。しかし、発光量の測定値が PC#0 よりわずかに低いことを踏まえると、PC と沸点が近く蒸留では分離しづらい不純物が残存している可能性、あるいは分留効率をさらに高める必要性が示唆される。

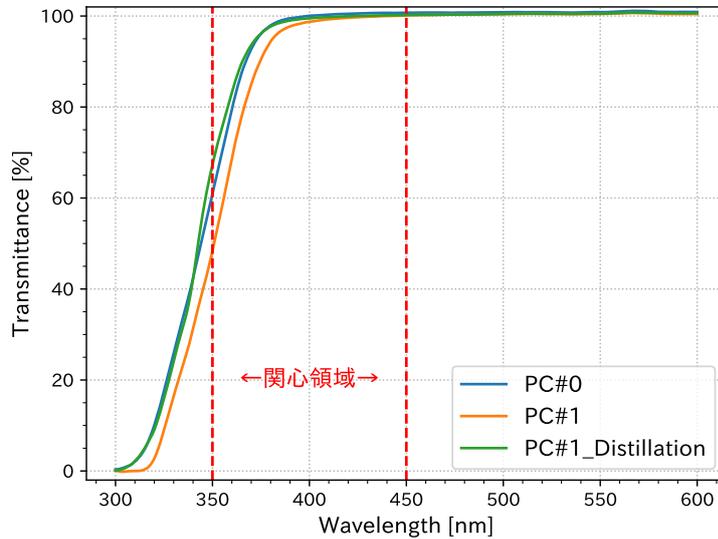


図 4.7 PC#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率。関心領域で PC#0 と誤差の範囲内で一致するか、より高い透過率となっている。

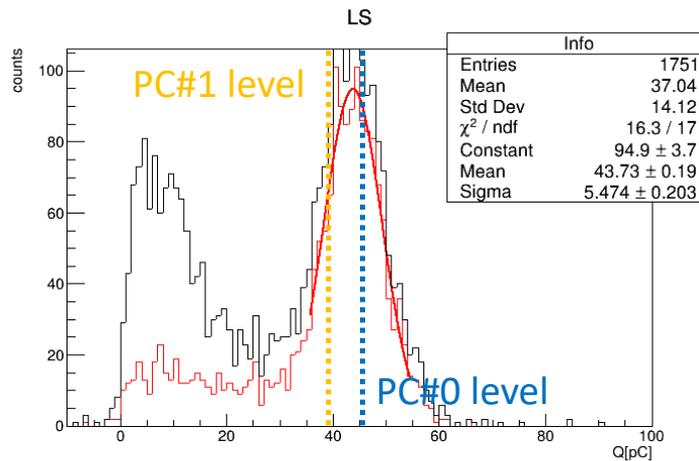


図 4.8 PC#1 を蒸留した後の本留の発光量。蒸留後の発光量は 43.7 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC には到達していないが、PC#1 の発光量 39.5 pC から増加していることが分かる。

4.2.2 液液抽出

液液抽出後の PC#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.9、図 4.10 に示す。発光量測定では、液液抽出した PC#1 に N12#0、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.9 を見ると、液液抽出後の PC#1 の透過率は液液抽出前と誤差の範囲内で一致していることが分かる。実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $88.1 \pm 0.3\%$ であり、液液抽出前後で変化は見られなかった。また、

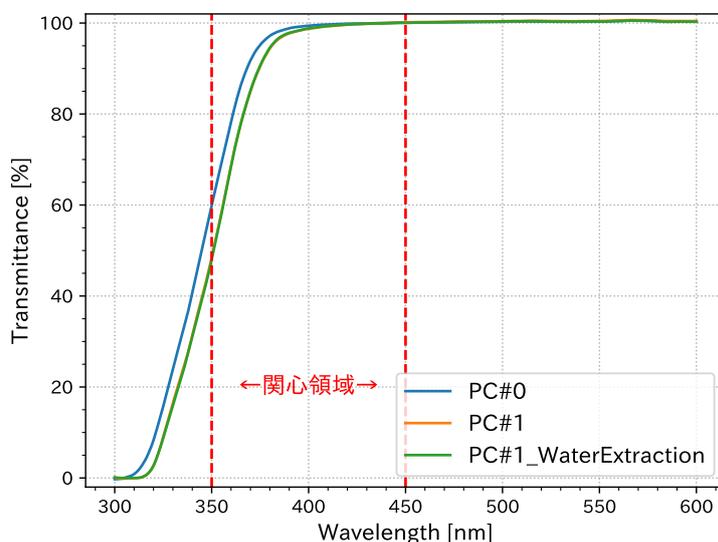


図 4.9 液液抽出後の PC#1 の 9 cm 透過率。PC#1 の透過率と誤差の範囲内で一致している。

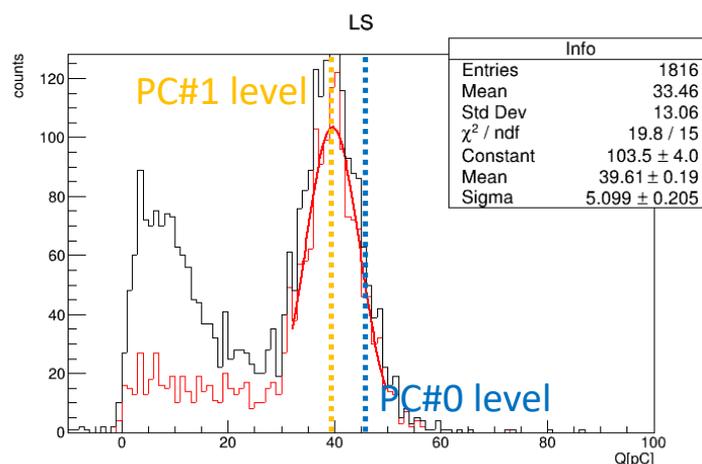


図 4.10 液液抽出後の PC#1 の発光量。液液抽出後の発光量は 39.6 ± 1.0 pC であり、PC#1 の発光量 39.5 pC から変化していないことが分かる。

発光量も 39.6 ± 1.0 pC であり、液液抽出前から変化していない。これらのことから、光学特性劣化の原因物質は親水性ではないと考えられる。

4.2.3 活性炭

4 種類の活性炭それぞれで不純物を除去した後の PC#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.11、図 4.12 に示す。発光量測定では、活性炭処理後の PC#1 に N12#0 と PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.11 より、いずれの活性炭を使用した場合も、透過率が減少していることが分かる。AC#1~4 の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ はそれぞれ、 $83.2 \pm 0.3\%$ 、 $80.8 \pm 0.3\%$ 、

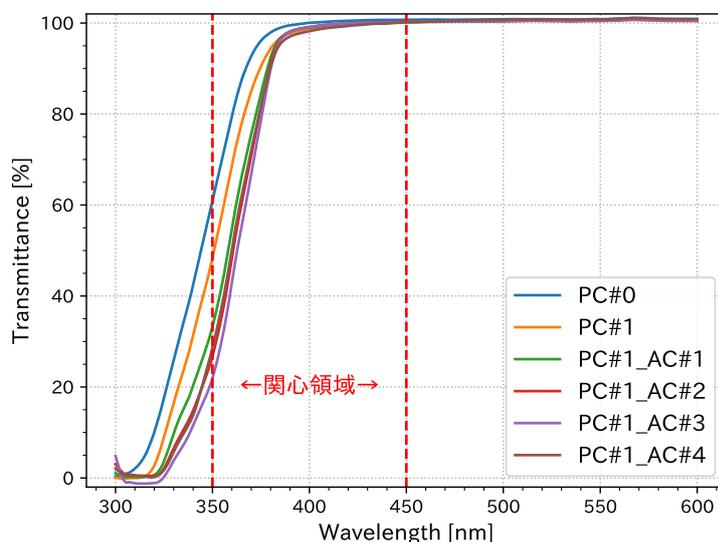


図 4.11 活性炭による不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率。4 種類の活性炭のいずれにおいても、PC#1 の透過率よりもさらに低いことが分かる。

78.7 ± 0.3%、80.9 ± 0.3% となり、活性炭処理前の 88.0% から減少している。また、発光量に関しても、AC#1～3 の場合では PC#1 と誤差の範囲内で一致しており、AC#4 使用時ではわずかに増加しているものの、PC#0 の発光量には達しなかった。

4.2.4 活性白土

活性白土で不純物を除去した後の PC#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.13、図 4.14 に示す。発光量測定においては、活性白土使用後の PC#1 に N12#0 と PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.13 を見ると、活性白土使用後の透過率は使用前よりも明らかに低いことが分かる。また、図 4.14 より、活性白土使用後の発光量は 41.6 ± 1.0 pC であり、PC#1 の発光量 39.5 pC からわずかに増加しているが、目標値である 45.4 pC には到達していない。

4.2.5 モレキュラーシーブ

3 種類のモレキュラーシーブそれぞれで不純物除去を行った後の PC#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.15、図 4.16 に示す。発光量測定においては、モレキュラーシーブ使用後の PC#1 に N12#0、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.15 の左図より、MS13X1/8 および MS13X1/16 使用時には透過率が向上し、MS3A1/16 使用時には大きく減少することが分かる。また、図 4.15 右図の拡大図を見ると、MS13X1/8 使用後の透過率は PC#0 と誤差 ±0.3% の範囲内で一致しているのに対し、MS13X1/16 使用後の透過率は 380～450 nm の領域で PC#0 より低くなっている。実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は、MS13X1/8 で 93.2 ± 0.3%、MS13X1/16

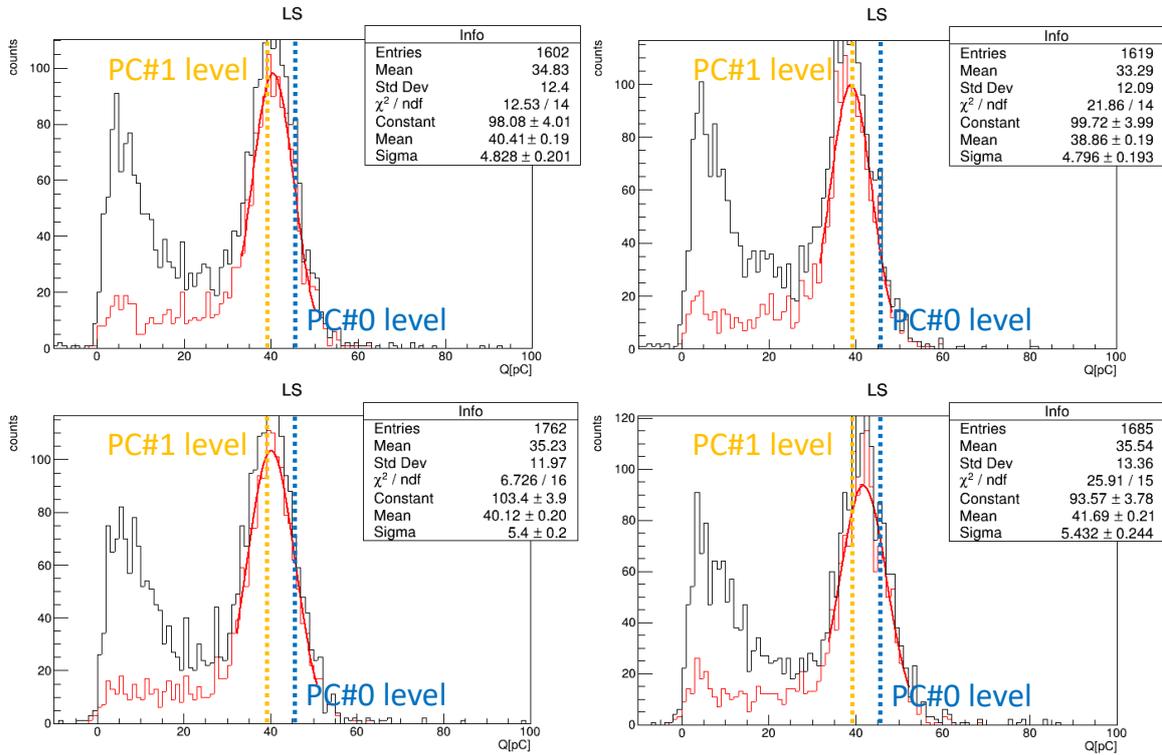


図 4.12 活性炭による不純物除去後の PC#1 の発光量。上段左が AC#1、上段右が AC#2、下段左が AC#3、下段右が AC#4 を使用した後の PC#1 の発光量であり、それぞれ 40.4 ± 1.0 pC、 38.9 ± 1.0 pC、 40.1 ± 1.0 pC、 41.7 ± 1.0 pC である。PC#1 の発光量 39.5 pC と比較すると、AC#1~3 は誤差の範囲内で一致している。AC#4 はわずかに増加しているが、PC#0 には到達していない。

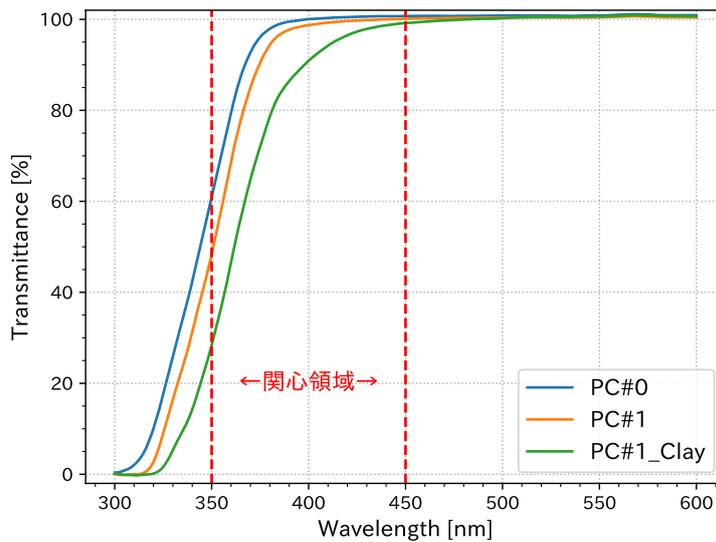


図 4.13 活性白土による不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率。PC#1 の透過率から低下していることが分かる。

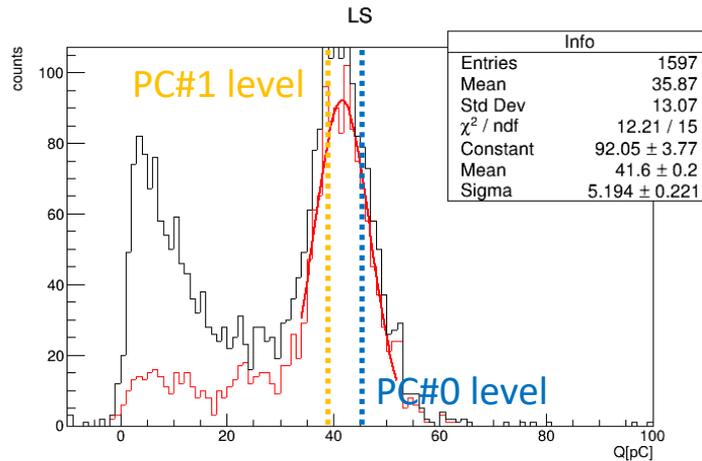


図 4.14 活性白土による不純物除去後の PC#1 の発光量。活性白土使用後の発光量は 41.6 ± 1.0 pC であり、PC#1 の発光量 39.5 pC からわずかに増加したものの、PC#0 には到達していない。

で $92.7 \pm 0.3\%$ 、MS3A1/16 で $57.1 \pm 0.3\%$ となり、MS13X1/8 および MS13X1/16 では目標値である 93.0% と同程度となっている。一方、図 4.16 から、発光量はいずれのモレキュラーシーブでも PC#1 の発光量からわずかに増加しているが、目標値には到達していないことが分かる。以上の結果から、MS13X1/8 および MS13X1/16 の細孔径が 1 nm であることを踏まえると、透過率に影響を与えている不純物の大きさは 1 nm 程度であると推測される。また、これら 2 種類のモレキュラーシーブでは透過率が向上した一方で、発光量はほとんど増加しなかったことから、透過率の劣化要因となる不純物と、発光量を低下させる不純物は別であることが示唆される。

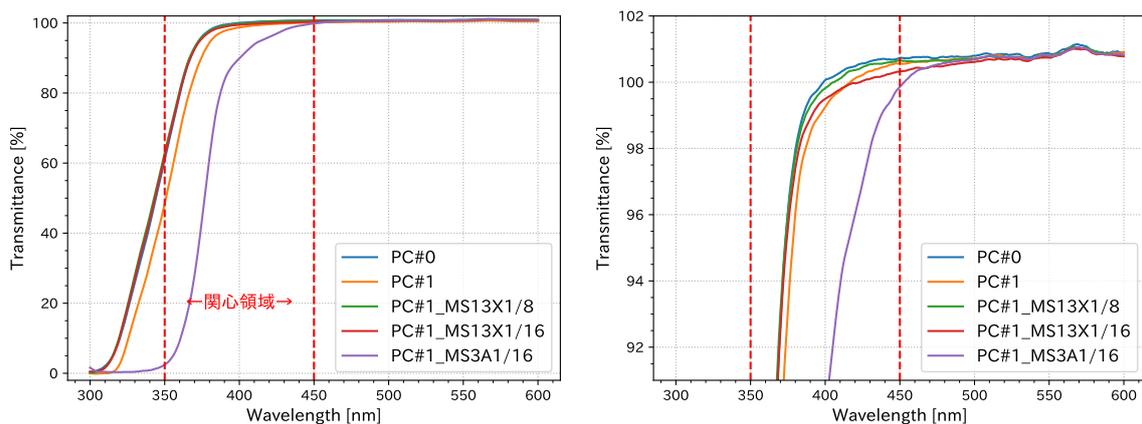


図 4.15 モレキュラーシーブによる不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率。右図は左図を拡大したものである。MS13X1/8 使用後の透過率は PC#0 の透過率と一致している。MS13X1/16 では、PC#1 から増加したものの、380~450 nm の領域で PC#0 よりも低くなっている。MS3A1/16 使用後の透過率は使用前から大きく減少している。

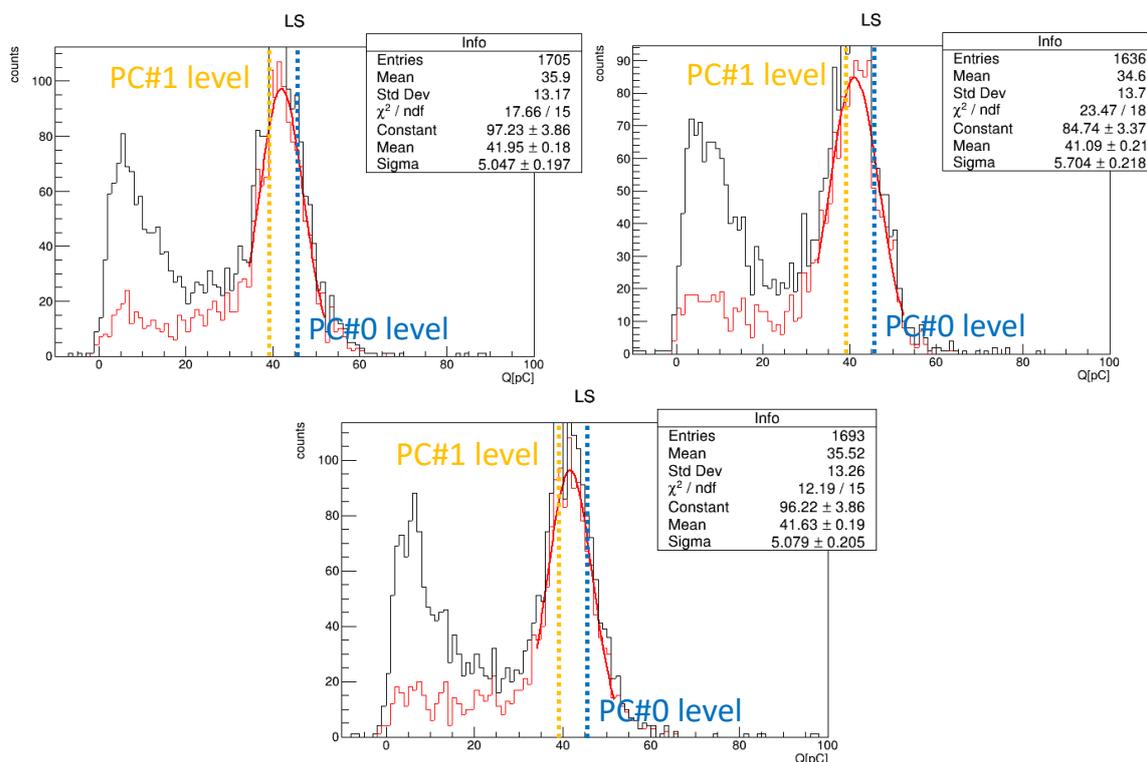


図 4.16 モレキュラーシーブによる不純物除去後の PC#1 の発光量。上段左がモレキュラーシーブ 13X1/8、上段右がモレキュラーシーブ 13X1/16、下段がモレキュラーシーブ 3A1/16 を使用した後の PC#1 の発光量であり、それぞれ 42.0 ± 1.0 pC、 41.1 ± 1.0 pC、 41.6 ± 1.0 pC である。いずれのモレキュラーシーブの場合でも、PC#1 の発光量からわずかに増加しているものの、目標値には達していない。

4.2.6 シリカゲル

シリカゲルで不純物を除去した後の PC#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 4.17、図 4.18 に示す。発光量測定においては、シリカゲル使用後の PC#1 に N12#0 と PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.17 を見ると、関心領域内の 350~380 nm という範囲で透過率が向上しており、350 nm 付近では PC#0 と同程度となっていることが分かる。実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ を計算すると $90.8 \pm 0.3\%$ であり、目標値には届いていないものの、シリカゲル使用前の 88.0% から増加している。また、図 4.18 より、シリカゲル使用後の発光量は 39.6 ± 1.0 pC であり、使用前後で変化していないことが分かる。

4.2.7 不純物除去後の光学特性のまとめ

各方法で不純物除去を行なった後の PC#1 の透過率および発光量を図 4.19 にまとめる。図 4.19 の左図より、蒸留および MS13X1/8 により、透過率が PC#0 と同等あるいはそれ以上まで向上していることが分かる。また、図 4.19 の右図を見ると、目標値には到達していないものの、蒸留で

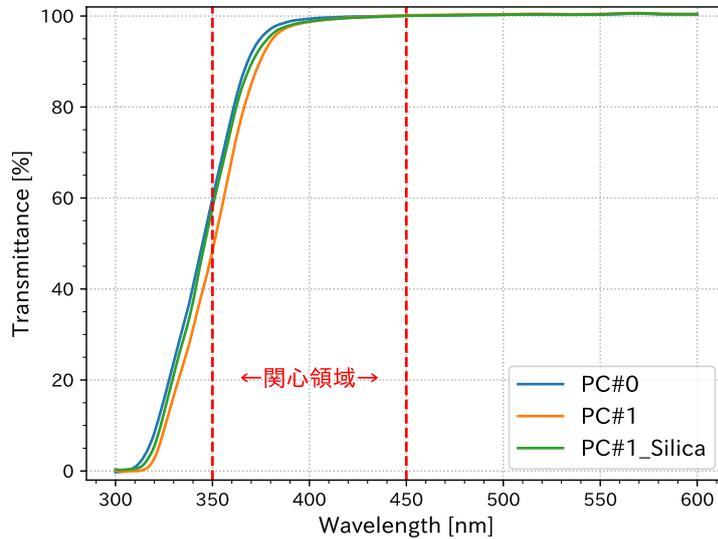


図 4.17 シリカゲルによる不純物除去後の PC#1 の 9 cm 透過率。350～380 nm の範囲でのみ透過率が向上している。

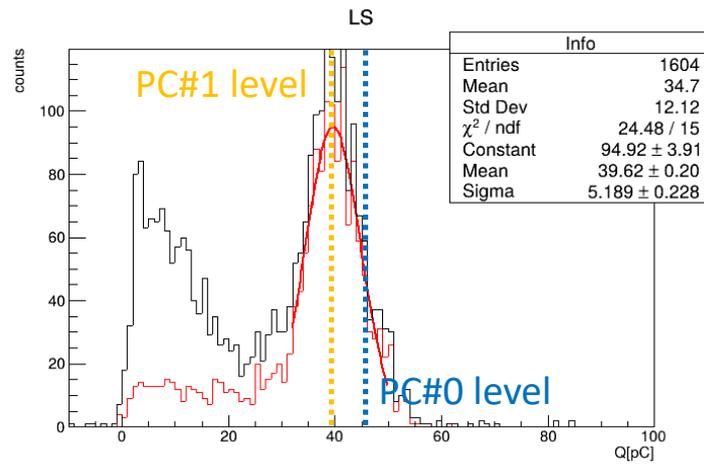


図 4.18 シリカゲルによる不純物除去後の PC#1 の発光量。シリカゲル使用後の発光量は 39.6 ± 1.0 pC であり、PC#1 の発光量 39.5 pC から変化していない。

のみ発光量の向上が確認できる。以上の結果から、PC#1 の光学特性向上には、蒸留が最も有効であると結論づけられる。

4.2.8 蒸留による光学特性向上の再現性

4.2.7 項で述べたとおり、蒸留が PC#1 の光学特性向上に最も効果的であった。そこで、蒸留による光学特性向上の再現性を確認するため、独立に 2 回蒸留を行い (2025/5/26、2025/7/13 に実施)、それぞれについて本留の透過率および発光量を測定した。なお、4.2 節で示した蒸留の

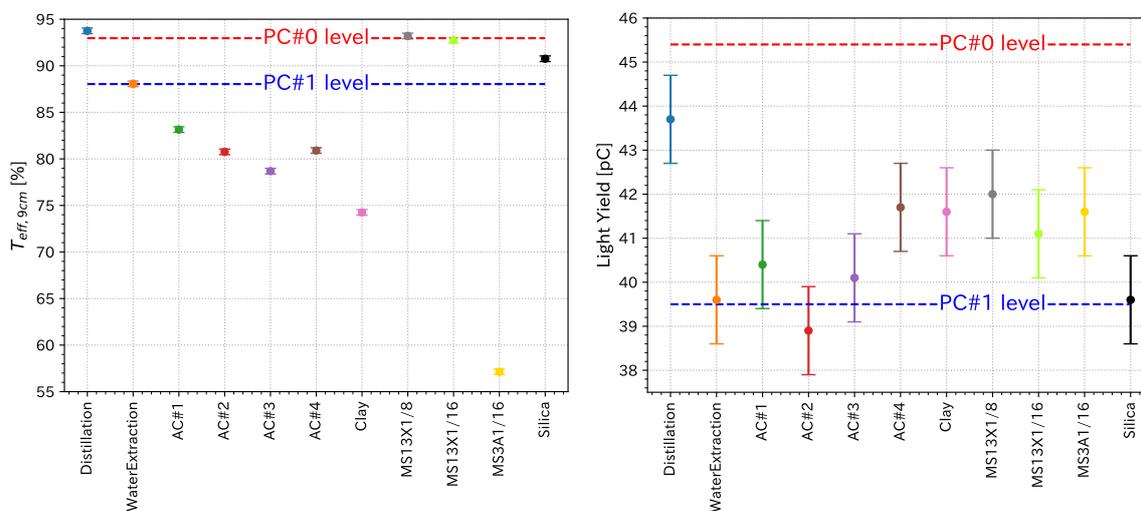


図 4.19 不純物除去後の PC#1 の実効透過率（左）および発光量（右）

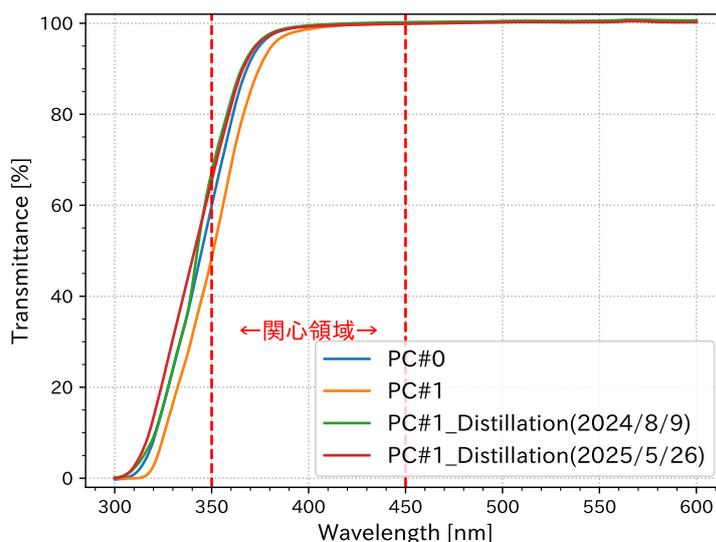


図 4.20 再現性確認のために行った蒸留後の PC#1 の 9 cm 透過率。2024/8/9 と同様に、関心領域で、PC#0 と同等、もしくはそれ以上となっている。

結果は、2024/8/9 に実施した蒸留の結果である。透過率の測定結果を図 4.20 および図 6.13 に、発光量の測定結果を図 4.21 に示す。2025/7/13 の透過率の結果については、UV-2600i を用いて 22.5 cm 透過率を測定したため、第 6 章で述べる。

図 4.20 に示すように、2025/5/26 に実施した蒸留後の PC#1 の透過率は、PC#0 と同等あるいはそれ以上となっており、2024/8/9 に実施した蒸留と同様の結果が得られた。また、2025/7/13 に実施した蒸留においても、図 6.13 から、PC#0 と一致する透過率が得られたことが分かる。発光量についても、図 4.21 より、2 回の蒸留のいずれにおいても、2024/8/9 の結果と同様に蒸留前から向上していることが分かる。以上より、蒸留によって PC#1 の光学特性が向上することの再

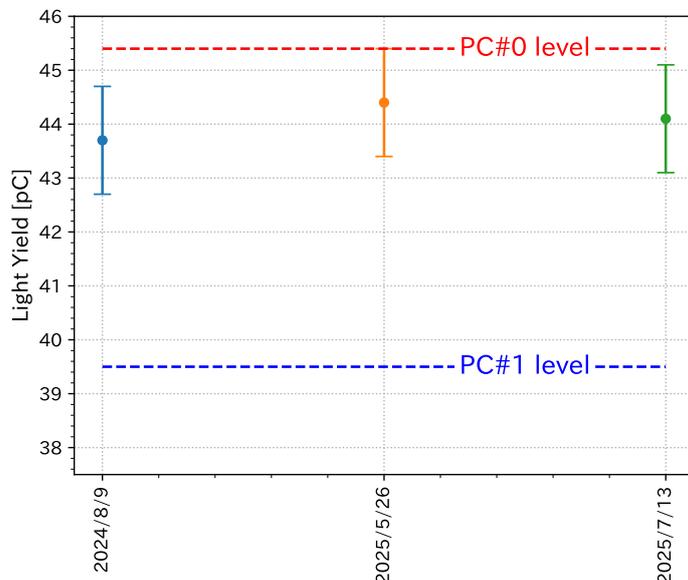


図 4.21 再現性確認のために行った蒸留後の PC#1 の発光量。2024/8/9 の測定点は 4.2 節で示した結果であり、2025/5/26 および 7/13 の測定点が再現性確認のために実施した蒸留の結果である。2025/5/26 の発光量は 44.4 ± 1.0 pC、2025/7/13 の発光量は 44.1 ± 1.0 pC であり、2024/8/9 と同様に蒸留前から発光量が向上している。

現性が確かめられた。

4.3 光学特性劣化に対する既知不純物の影響評価

表 3.2 に示した通り、PC#1 の成分分析を依頼した業者からは、PC#1 には PC およびその異性体 (1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン) 以外に、N10 とエチルトルエンが含まれているとの報告を受けた。なお、これら以外にも低沸点成分および高沸点成分の混入が示唆されたが、具体的な物質名についての言及はなかった。また、自身で PC#1 と N12#0 のクロマトグラムを比較した結果、PC#1 には N12 も含まれていることが確認された。本節では、これらの本来 PC には含まれていない物質である N10、N12、エチルトルエンが透過率および発光量の低下要因となっているかどうかを評価した結果を述べる。

N10

N10 および「PC#0 に微量の N10 を添加した試料 (PC#0+N10)」のクロマトグラムを図 4.22 に示す。図 4.22 の上段は N10、下段は PC#0+N10 のクロマトグラムであり、下段には比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。上段より、N10 のピークは保持時間が約 6 分の位置に現れることが分かる。下段の PC#0+N10 のグラフを見ると、PC ピークの右隣に N10 のピークが確認される。さらに、PC#1 のグラフと比較すると、PC#0+N10 中の N10 のピークは PC#1 中の 6 分付近に現れるピークと一致していることが確認できる。これより、PC#1 には N10 が含まれて

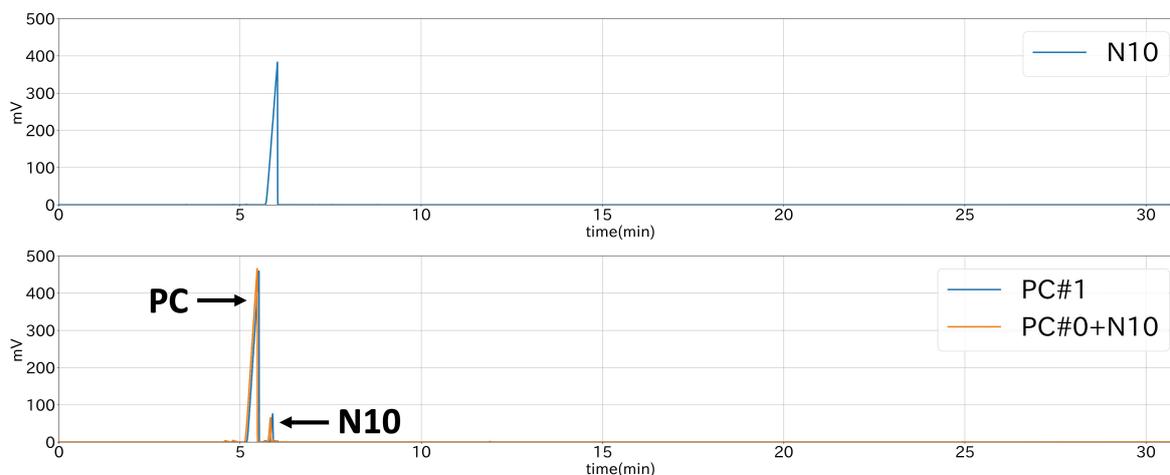


図 4.22 N10 のクロマトグラム（上）と PC#0 に微量の N10 を添加した試料のクロマトグラム（下）。下図には比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。

いることが分かる。なお、クロマトグラムのピーク面積から、PC#1 中の N10 の含有量は全体の 4.254% であるという結果が得られ、この値は業者による分析結果と一致した。また、同様にピーク面積から PC#0 に添加した N10 の割合を算出すると、全体の 3.451% であった。

この PC#0+N10 の透過率および発光量をそれぞれ図 4.23、図 4.24 に示す。発光量測定においては、PC#0+N10 に N12#0、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.23 より、PC#0+N10 の透過率は関心領域において PC#0 と一致している。また、図 4.24 より、PC#0+N10 の発光量は 44.3 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC と比べてわずかに低下しているものの、PC#1 ほどの低下は見られない。したがって、N10 は透過率や発光量低下の主要因ではないと考えられる。

N12

「PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料 (PC#0+N12)」のクロマトグラムを図 4.25 に示す。PC#0+N12 のクロマトグラムを図 3.10 上段の PC#0 のクロマトグラムと比較すると、12 分付近に現れる比較的大きなピークが N12 であることが分かる。さらに、PC#1 のクロマトグラムと比較すると、PC#0+N12 の N12 ピークは、PC#1 中の 12 分付近に現れるピークと一致していることが確認できる。これより、PC#1 には N12 が含まれていることが分かる。なお、クロマトグラムのピーク面積から、PC#1 中の N12 の含有量は全体の 0.066% であると見積もられた。また、同様にピーク面積から PC#0 に添加した N12 の割合を算出したところ、全体の 0.075% であった。

この PC#0+N12 の透過率および発光量をそれぞれ図 4.26、図 4.27 に示す。発光量測定においては、PC#0+N12 に N12#0、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 4.26 より、PC#0+N12 の透過率は関心領域において PC#0 と一致している。また、図 4.27 より、PC#0+N12 の発光量は 46.8 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC からの低下は確認されなかった。したがって、N12 は光学特性低下の原因ではないと考えられる。

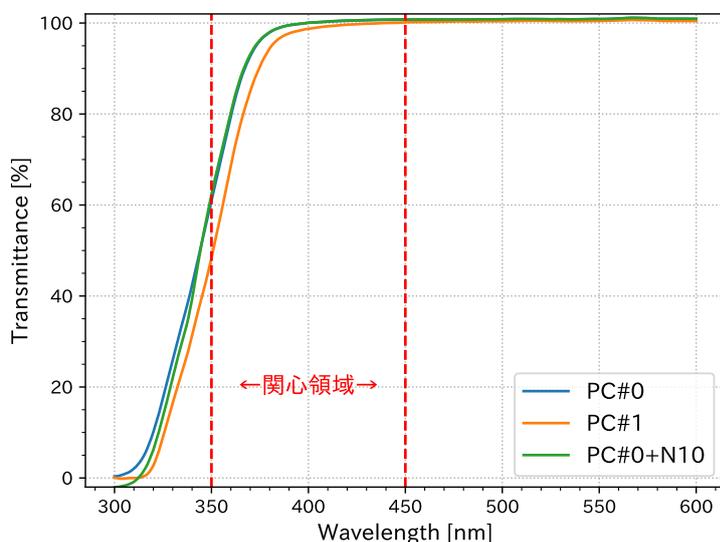


図 4.23 PC#0 に微量の N10 を添加した試料 (PC#0+N10) の透過率。PC#0+N10 の透過率が関心領域 (350~450 nm) において PC#0 と一致している。

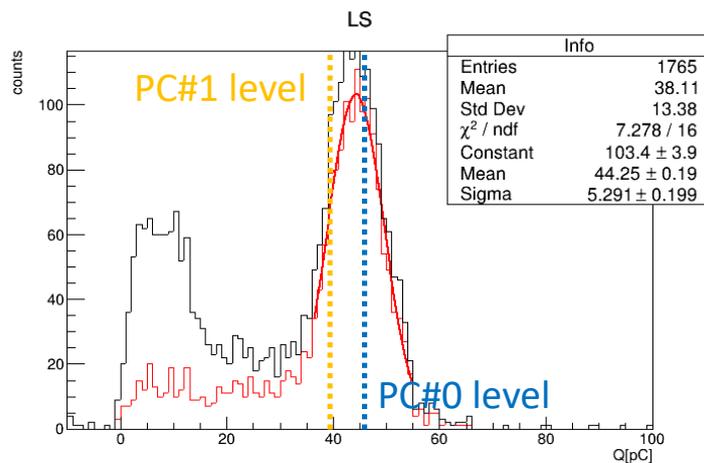


図 4.24 PC#0 に微量の N10 を添加した試料 (PC#0+N10) の発光量。PC#0+N10 の発光量は 44.3 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC と比べてわずかに低下しているが、PC#1 の発光量 39.5 pC ほど大きな低下は見られない。

エチルトルエン

エチルトルエンには、2-エチルトルエン、3-エチルトルエン、4-エチルトルエンの3種類の構造異性体が存在する。各異性体のクロマトグラムを図 4.28 に示す。図 4.28 から、いずれのピークも 4~5 分の間に現れることが分かる。各異性体について、PC#0 に微量添加した際のクロマトグラムを図 4.29~4.31 に示す。添加量は、2-エチルトルエンおよび 3-エチルトルエンでは PC#0

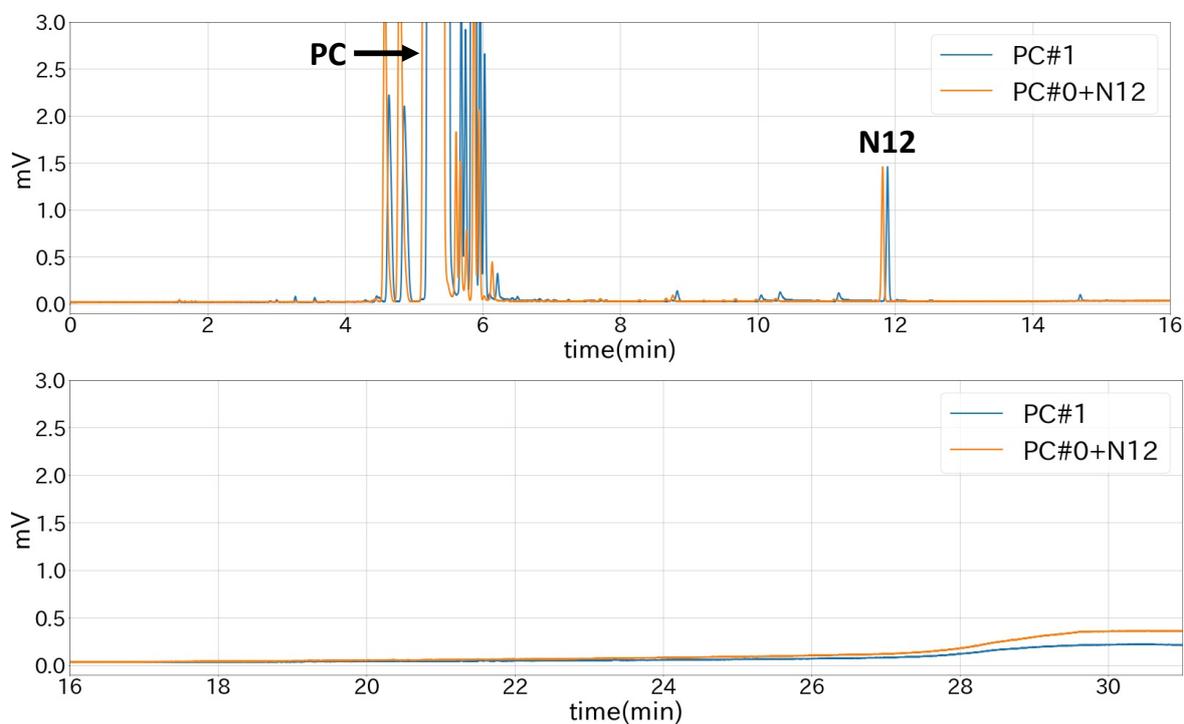


図 4.25 PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。

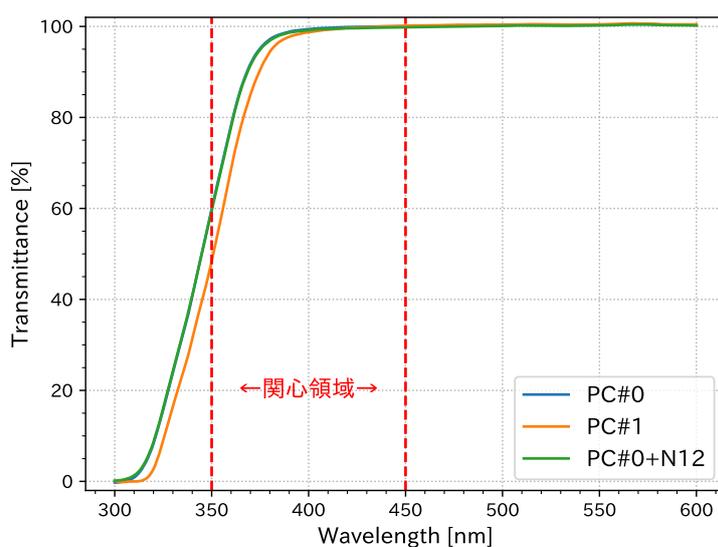


図 4.26 PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料 (PC#0+N12) の透過率。PC#0+N12 の透過率が関心領域 (350~450 nm) において PC#0 と一致している。

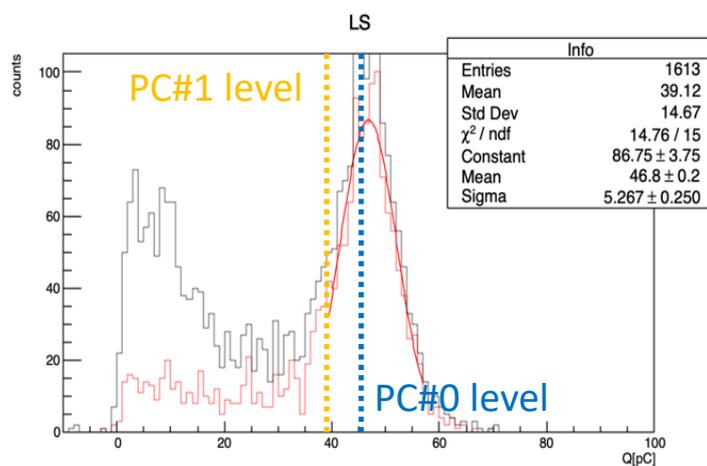


図 4.27 PC#0 に微量の N12#0 を添加した試料 (PC#0+N12) の発光量。PC#0+N12 の発光量は 46.8 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC からの低下は確認されない。

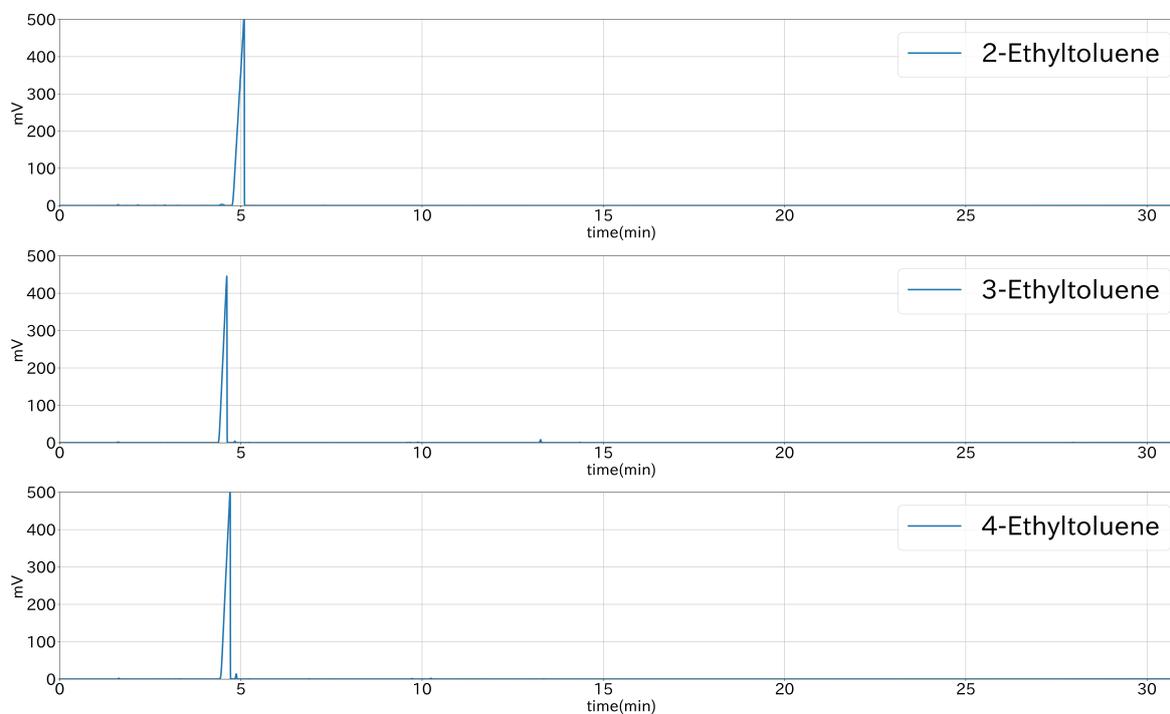


図 4.28 エチルトルエンのクロマトグラム。上段が 2-エチルトルエン、中央が 3-エチルトルエン、下段が 4-エチルトルエンである。

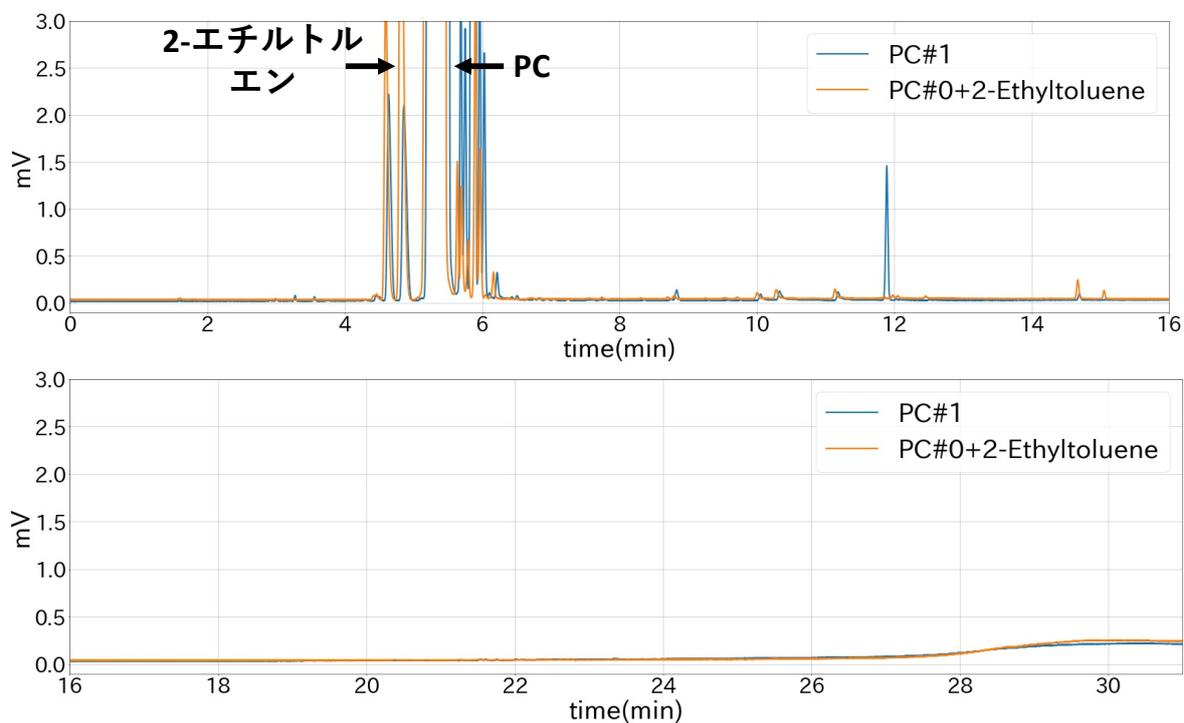


図 4.29 PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。

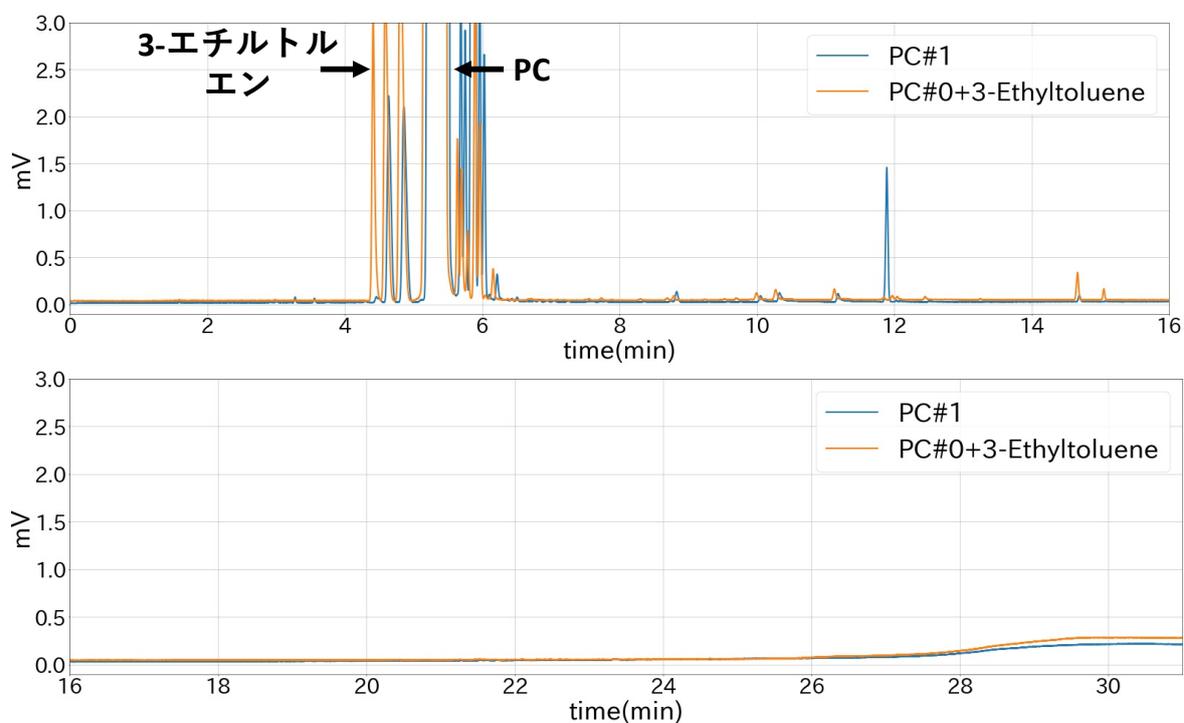


図 4.30 PC#0 に微量の 3-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。

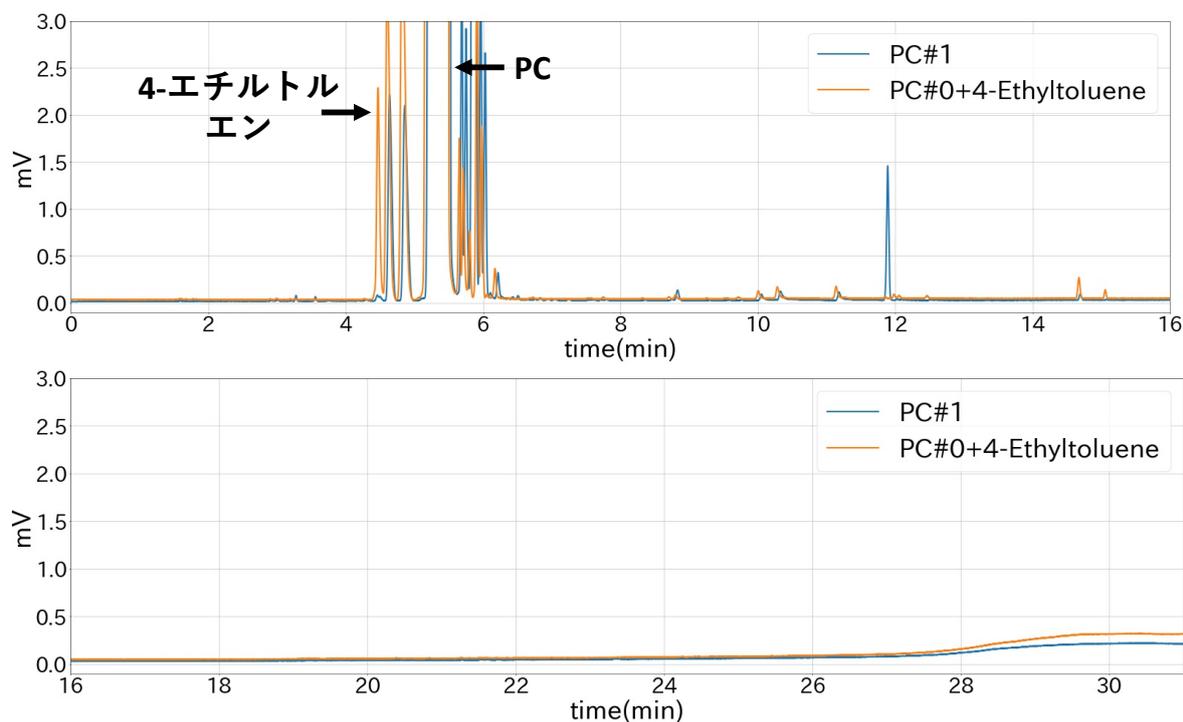


図 4.31 PC#0 に微量の 4-エチルトルエンを添加した試料のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。比較のため PC#1 のクロマトグラムも示した。

の体積の 0.18%、4-エチルトルエンでは 0.14% とした。図 4.29 に示した PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+2-Ethyltoluene) のクロマトグラムを図 3.10 上段の PC#0 のクロマトグラムと比較すると、PC ピークの左隣のピークの面積が増加していることから、2-エチルトルエンのピークは PC の左隣、約 4.8 分の位置に現れることが分かる。このピークは PC#1 にも存在しており、ピーク面積から求めた割合は PC#1 全体の 0.194% と見積もられた。同様に、PC#0 に微量の 3-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+3-Ethyltoluene) および 4-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+4-Ethyltoluene) のクロマトグラムを PC#0 と比較すると、いずれのエチルトルエンのピークも PC ピークの 3 つ左、約 4.4 分の位置に現れることが分かった。このピークは PC#1 にもわずかに存在しており、その割合は PC#1 全体の 0.005% であった。したがって、PC#1 にエチルトルエンは含まれているが、その量は全体の 0.199% であり、業者からの分析結果とは一致しない。

また、エチルトルエンが光学特性に与える影響を調べるために、最も含有量の多かった 2-エチルトルエンを PC#0 に添加した試料 (以降本試料を PC#0+2-Ethyltoluene と呼称) を新たに作成し、その透過率および発光量を測定した。ガスクロマトグラフィーの結果から、本試料中の 2-エチルトルエンの割合は試料全体の 0.549% と見積もられている。透過率および発光量の測定結果をそれぞれ図 4.32、図 4.33 に示す。発光量測定においては、PC#0+2-Ethyltoluene に N12#0、PPO を KamLS と同じ成分比で混合して測定した。図 4.32 より、PC#0+2-Ethyltoluene の透過率は短波長でわずかに PC#0 より低いものの、PC#1 ほどの低下は確認されない。また、図 4.33 より、PC#0+2-Ethyltoluene の発光量は 45.7 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC と一致し

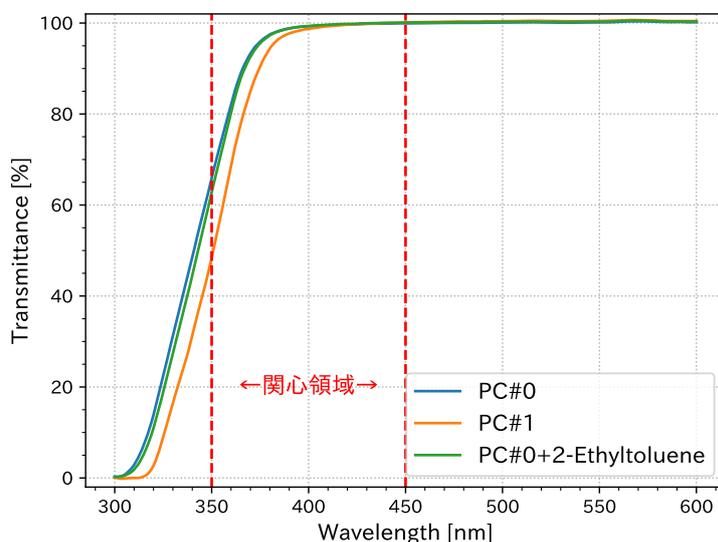


図 4.32 PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+2-Ethyltoluene) の透過率。360 nm より短波長で PC#0 からわずかに減少しているが、PC#1 ほどの低下は見られない。

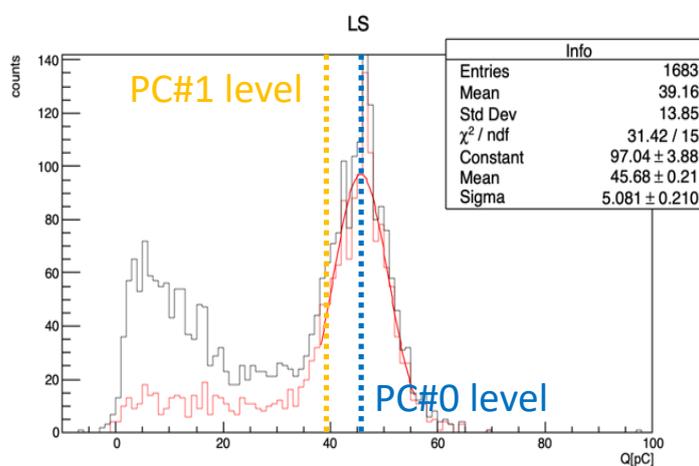


図 4.33 PC#0 に微量の 2-エチルトルエンを添加した試料 (PC#0+2-Ethyltoluene) の発光量。PC#0+2-Ethyltoluene の発光量は 45.7 ± 1.0 pC であり、PC#0 の発光量 45.4 pC と誤差の範囲内で一致している。

ている。したがって、エチルトルエンは透過率や発光量低下の主要因ではないと考えられる。

4.4 光学特性劣化の原因物質の特定

4.2 節に示した通り、蒸留、MS13X1/8、MS13X1/16、およびシリカゲルにより透過率が向上し、また蒸留によって発光量の向上が確認された。本節では、これら光学特性の改善が見られた 4 つの不純物除去方法について、不純物除去の前後における PC#1 中の成分を比較することで、光

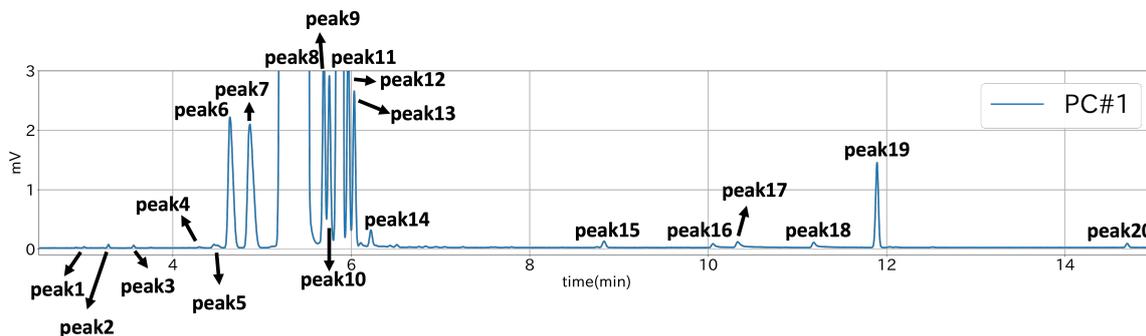


図 4.34 PC#1 のクロマトグラムの各ピークの番号

学特性を劣化させている原因物質の特定を試みた結果について述べる。なお、これら以外の液液抽出、活性炭、活性白土および MS3A1/16 については、結果は付録 A に記載したが、クロマトグラムに顕著な変化が見られない、あるいは新たな不純物の溶出や既存不純物の濃縮が確認された。

以降の議論では、図 4.34 に示すように、PC#1 のガスクロマトグラムにおける各ピークに番号を付して参照する。ピーク 5 および 7 はエチルトルエン、ピーク 8 は PC、ピーク 11 は N10、ピーク 19 は N12 にそれぞれ対応する。

4.4.1 蒸留

PC#1 を蒸留した後の本留のクロマトグラムを図 4.35 に示す。蒸留前後を比較すると、ピーク 15～20 の不純物ピークが蒸留後にはほとんど消失していることが分かる。また、ピーク 9～14 についても、N10 に対応するピーク 11 を除き、割合が減少していることが面積の計算から確認された。炭素数が高い物質ほどクロマトグラムの保持時間が遅くなる傾向があるが、一般に分子量が大きいほど分子間力が強く働き、沸点が高くなることから、保持時間の遅い成分ほど沸点が高いと考えられる。したがって、PC よりも沸点の高い成分が透過率および発光量を低下させている可能性が示唆される。

このことから、蒸留後に原料フラスコに残る残留液では高沸点成分が濃縮されているため、その光学特性は PC#1 よりも低下していると予想される。図 4.36 に示す残留液のガスクロマトグラムを見ると、PC よりも保持時間の遅いピークの割合が増加しており、高沸点成分が濃縮されていることが確認できる。さらに、PC#1 のクロマトグラムでは確認できなかったピークが複数見られ、ピーク 19 と 20 の間に 3 本、ピーク 20 の右側に 1 本の新たなピークが出現している。蒸留系は密閉されているため、系外からの不純物混入は考えにくく、また、減圧蒸留を行っていることから、熱による成分の分解や変性の可能性も低いと考えられる。したがって、これらの新たなピークは、PC#1 中では含有量が少なくピークとして検出されなかったが、残留液では濃縮されたことにより確認できるようになったものだと考えられる。この残留液の透過率および発光量は、それぞれ図 4.37、図 4.38 に示す通り、PC#1 と比較して大幅に低下している。この結果は、PC よりも高沸点の成分が透過率および発光量の低下要因であることを支持する。以上より、光学特性を劣化させている不純物は、蒸留で分離可能なくらい PC よりも高い沸点を持つ物質である可能性

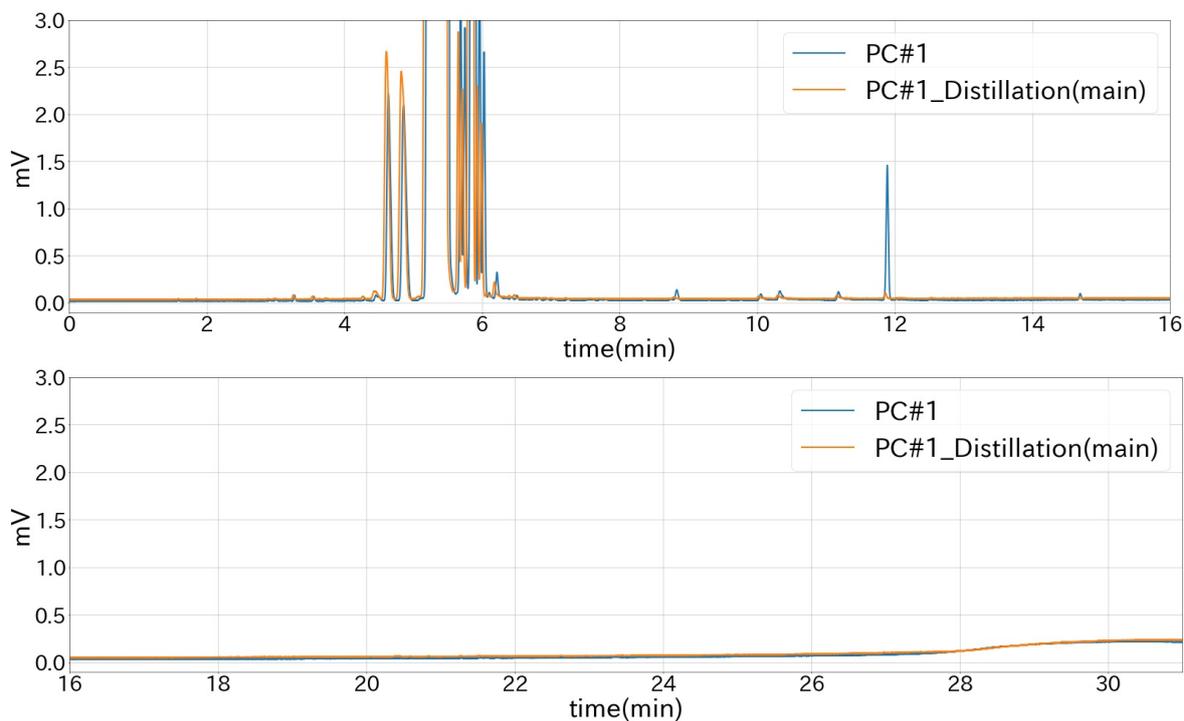


図 4.35 PC#1 および PC#1 を蒸留した後の本留のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。蒸留後では PC よりも保持時間の遅いピークの割合が減少しており、特にピーク 15~20 の不純物ピークはほとんどなくなっている。

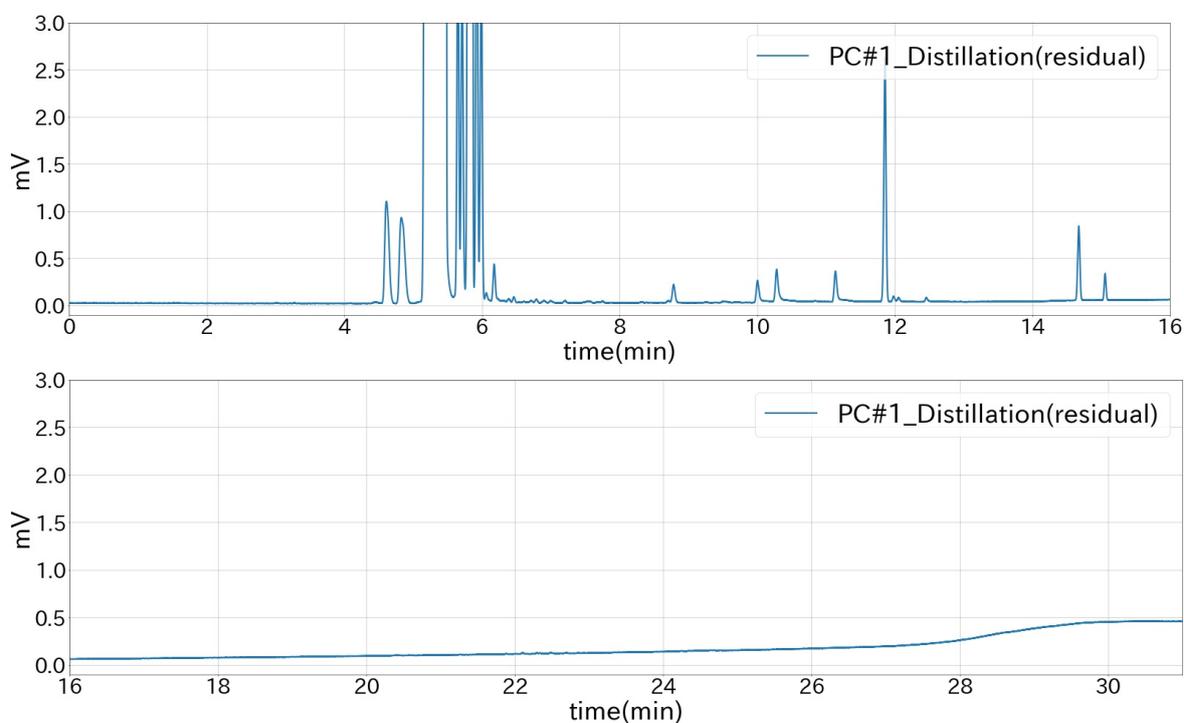


図 4.36 PC#1 を蒸留した後の残留液のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。PC よりも保持時間の遅いピークの割合が大きくなっており、高沸点成分が濃縮されていることが分かる。

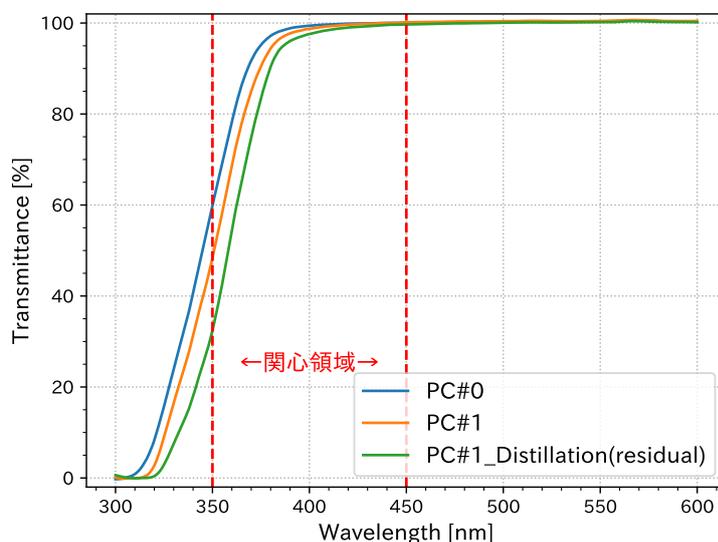


図 4.37 [PC#1 を蒸留した後の残留液の 9 cm 透過率。residual が残留液の透過率である。関心領域で PC#1 よりも透過率が低くなっている。

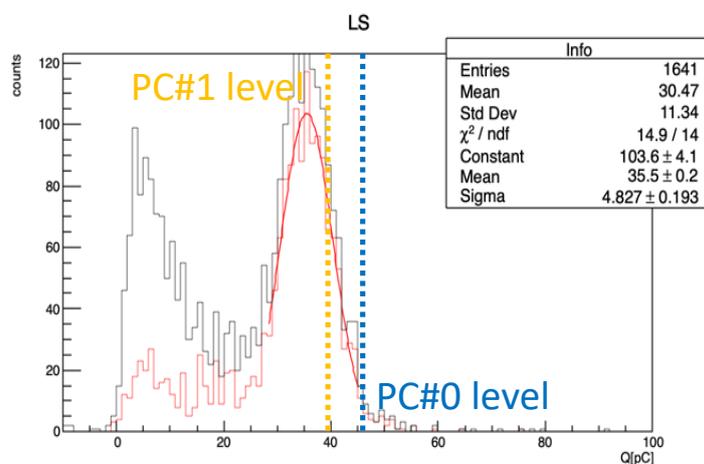


図 4.38 PC#1 を蒸留した後の残留液の発光量。残留液の発光量は 35.5 ± 1.0 pC であり、PC#1 の発光量 39.5 pC から大きく減少している。

が高い。

4.4.2 モレキュラーシーブ

MS13X1/8 および MS13X1/16 を用いて不純物除去を行なった後の PC#1 のクロマトグラムをそれぞれ図 4.39、図 4.40 に示す。いずれのモレキュラーシーブを用いた場合でも、ピーク 16、17、18、20 の 4 本のピークが消失しており、これらに対応する不純物が除去されたことが確認できる。これらのモレキュラーシーブを使用した場合に透過率が向上していたことを考慮すると、

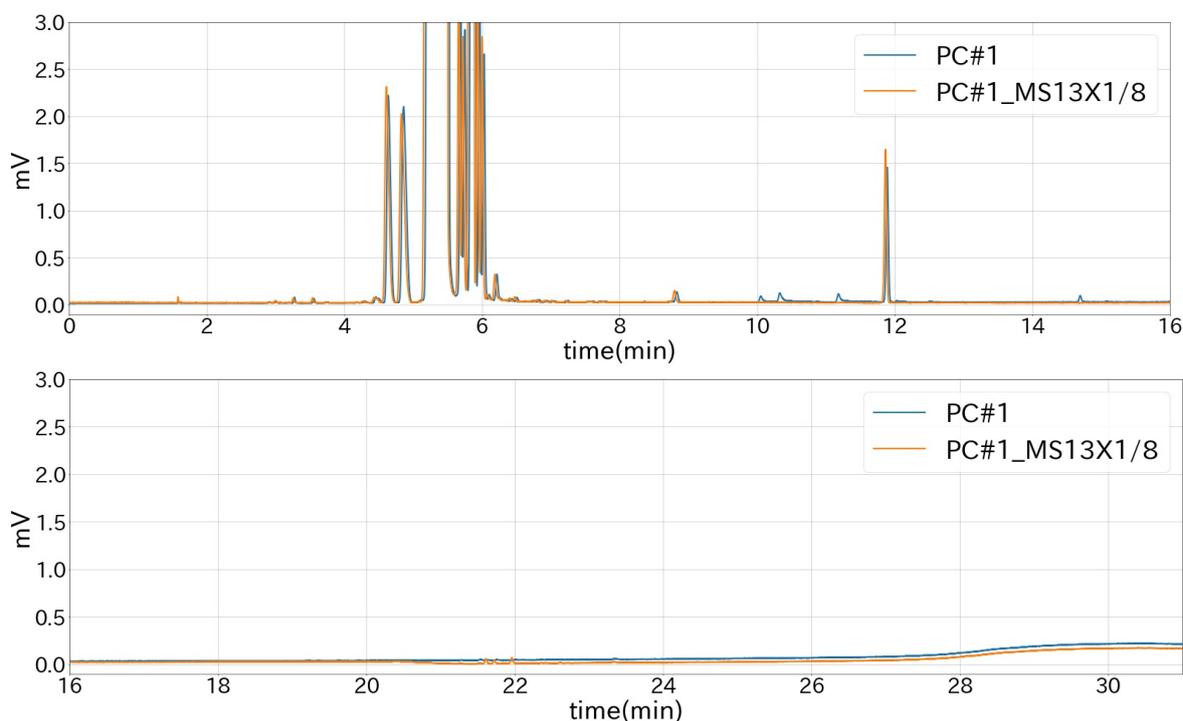


図 4.39 PC#1 および MS13X1/8 使用後の PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。ピーク 16、17、18、20 の 4 つのピークが消失していることが分かる。

消失した 4 つのピークに対応する不純物の少なくとも一部が透過率を低下させていた可能性が高いと考えられる。また、いずれのモレキュラーシーブを用いた場合においても、PC に対応するピーク 8 の割合が約 0.5%pt 減少しており、PC 自身もわずかに吸着されていることが分かる。なお、これら以外のピークについては、ピーク 10 のみ割合の減少が見られたが、他のピークでは変化していない、もしくは増加していることが確認された。

4.4.3 シリカゲル

シリカゲルを用いて不純物除去を行なった後の PC#1 のクロマトグラムを図 4.41 に示す。不純物除去前後のクロマトグラムを比較すると、MS13X1/8 および MS13X1/16 の場合と同様に、ピーク 16、17、18、20 に対応する 4 本のピークが消失していることが分かる。また、PC の割合は約 2.2%pt 減少しており、シリカゲルにより PC 自身も吸着されている。なお、これら以外のピークについては、シリカゲル使用前後で顕著な減少は確認されなかった。

4.4.4 ピーク面積に対する透過率の傾向

透過率が向上した、蒸留、MS13X1/8、MS13X1/16 およびシリカゲルでは、共通してピーク 16、17、18、20 の 4 つのピークに対応する不純物が除去されていた。これを踏まえ、これら 4 つのピークについて、図 4.42 のように、ピーク面積に対する実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ の傾向を確認した。

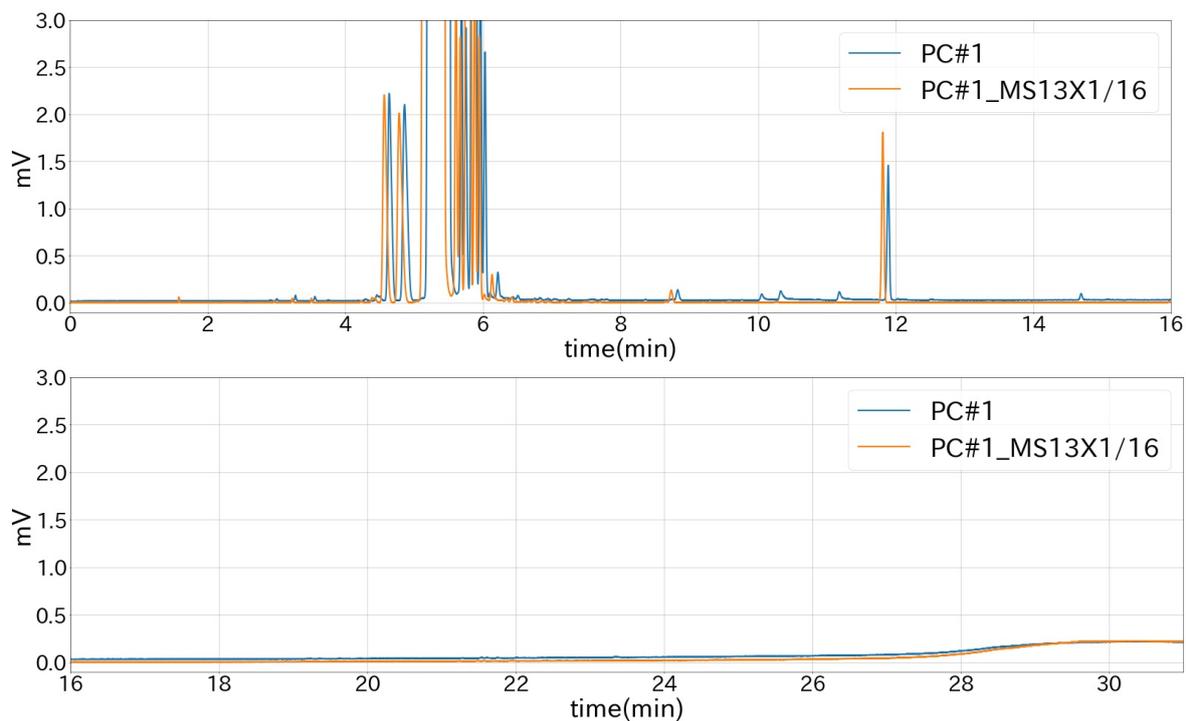


図 4.40 PC#1 および MS13X1/16 使用後の PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。ピーク 16、17、18、20 の 4 つのピークが消失していることが分かる。

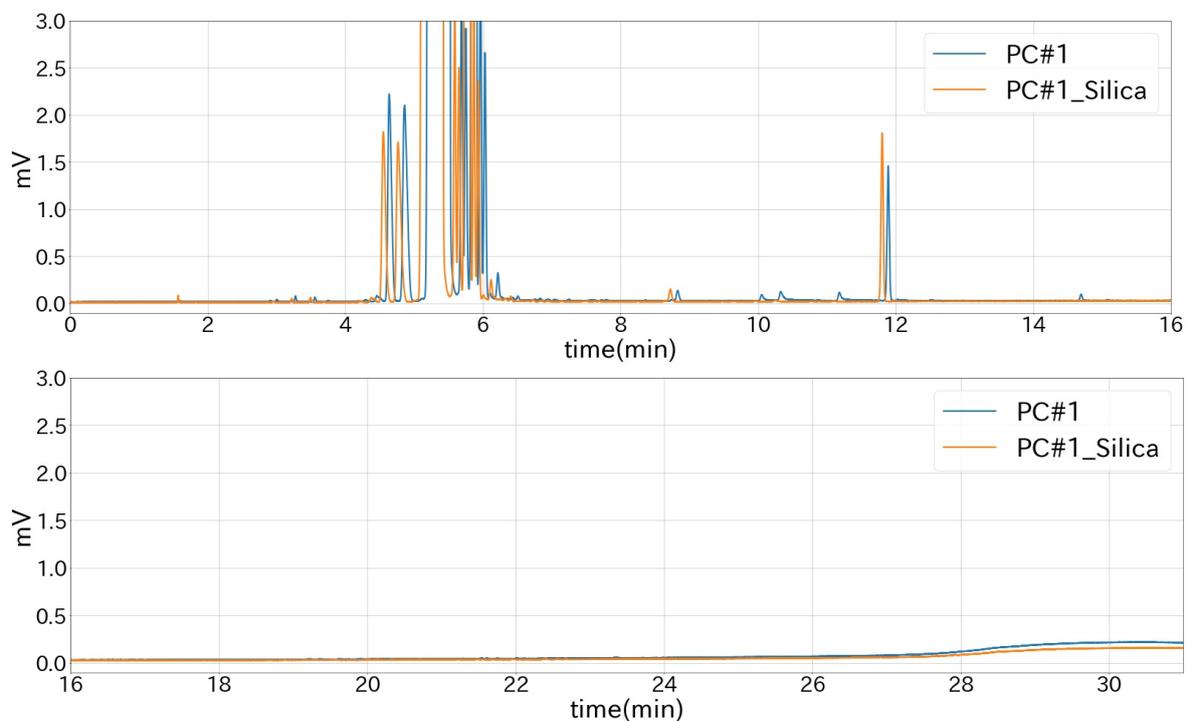


図 4.41 PC#1 およびシリカゲル使用後の PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。ピーク 16、17、18、20 の 4 つのピークが消失していることが分かる。

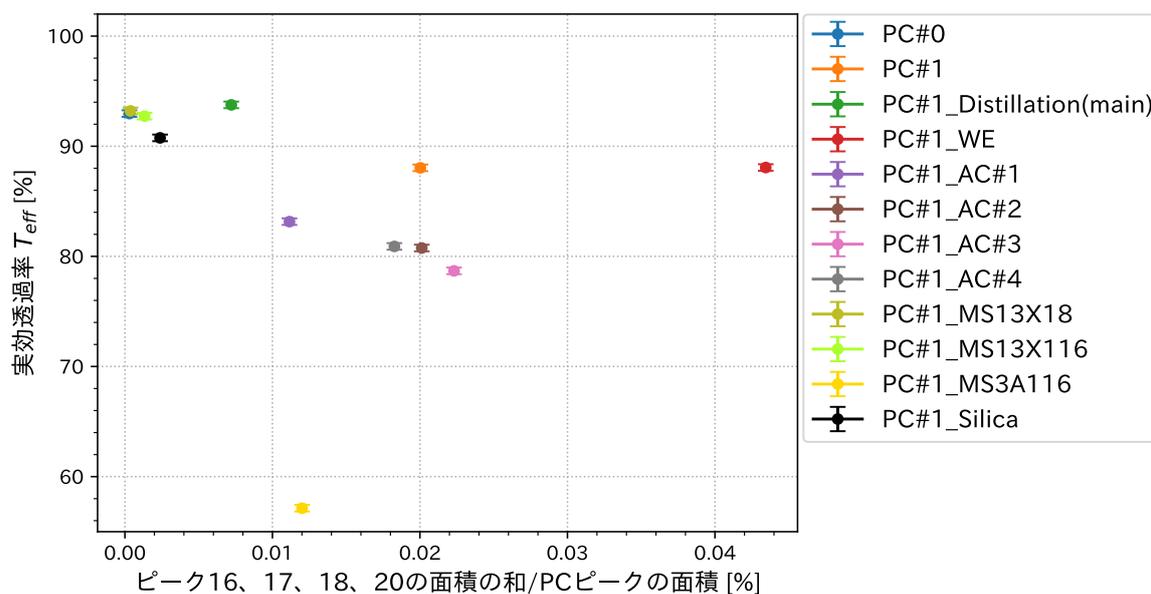


図 4.42 ピーク 16、17、18、20 の面積の和に対する実効透過率の傾向。横軸は PC のピーク（ピーク 8）の面積に対する 4 つのピークの面積の和の割合である。

図 4.42 の横軸には、PC ピーク（ピーク 8）の面積に対する 4 つのピークの面積の和の割合を取っている。図より、ピーク面積が小さくなるにつれて透過率が向上する傾向が確認できる。このことから、これら 4 つのピークに対応する不純物が透過率劣化原因であると断定はできないものの、主要因である可能性が高いと考えられる。このことは、これら 4 つのピークに対応する不純物が濃縮されていた蒸留後の残留液において、透過率が大きく低下していたという結果とも整合している。

また、蒸留、MS13X1/8、MS13X1/16、シリカゲルでは、いずれもピーク面積の和が 0.01% 以下となっていることが分かる。このことから、実際の KamLAND の蒸留塔においても、ピーク 16、17、18、20 の面積の和を 0.01% 以下とするように蒸留条件を最適化することで、透過率の向上が可能であると考えられる。

なお、ピーク 16、17、18、20 のそれぞれのピーク面積についてデータをプロットしたグラフは、図 4.43 に示す通りである。図 4.43 より、ピーク 16、17、18 については、ピーク面積が小さくなるにつれて透過率が向上する傾向が確認できる。一方、ピーク 20 についてはそのような傾向は確認できず、透過率に影響を及ぼしている可能性はあるが、その大きさは小さいと考えられる。なお、ピーク 20 において、ピーク面積が減少しているにもかかわらず透過率が低下しているプロットは活性炭および MS3A1/16 を用いた場合のものである。これらの方法では不純物の濃縮や吸着剤からの新たな不純物の溶出が生じている可能性があり、その影響によって透過率が低下したと考えられる。

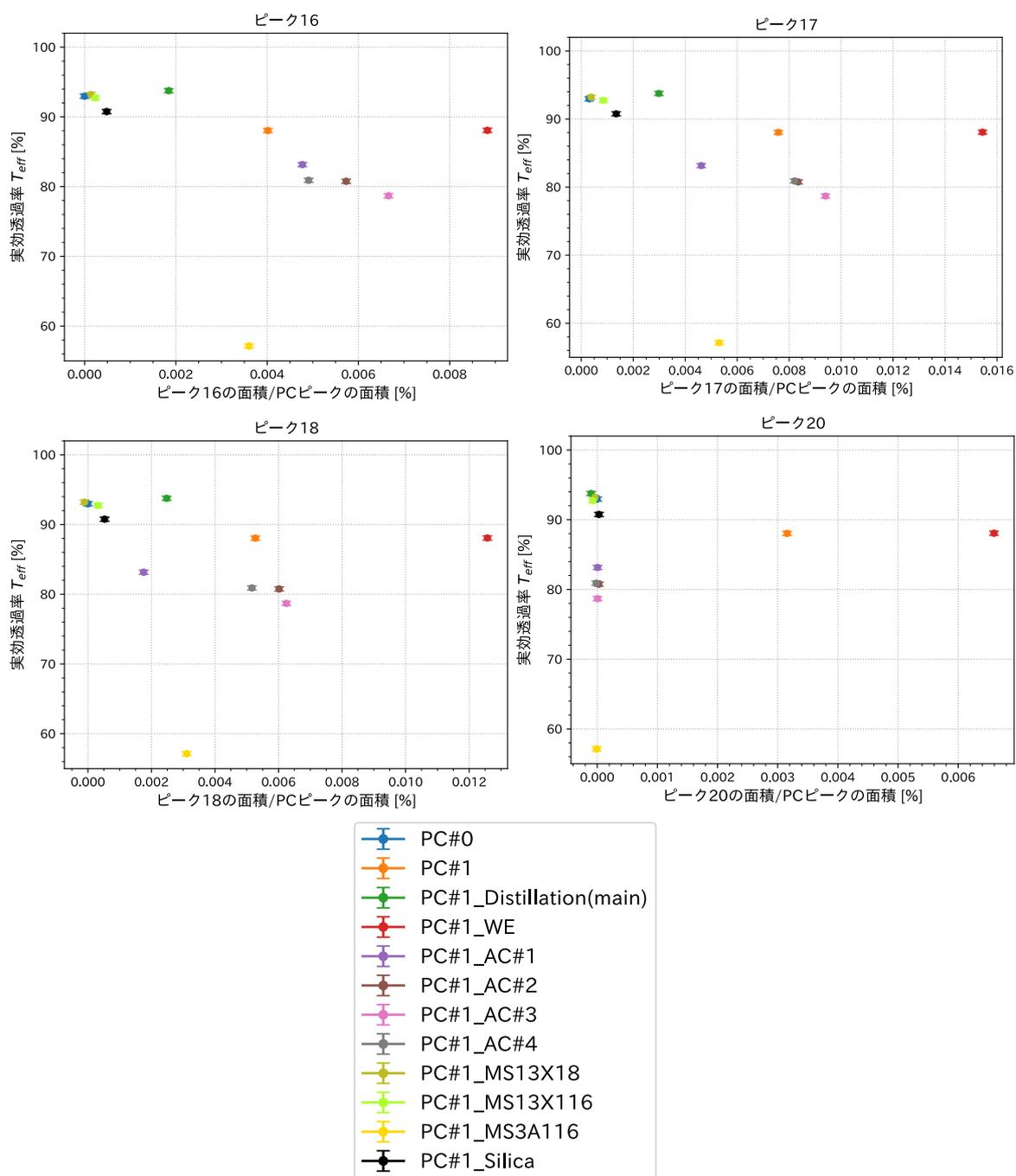


図 4.43 ピーク 16、17、18、20 の面積に対する実効透過率の傾向。上段左がピーク 16、上段右がピーク 17、下段左がピーク 18、下段右がピーク 20 についてのグラフである。横軸は PC のピーク（ピーク 8）の面積に対する各ピークの面積の割合である。

4.5 最適な不純物除去方法と不純物ピークの活用

本研究で検討した不純物除去方法のうち、蒸留が PC#1 の透過率および発光量の双方を最も効果的に向上させる方法であることが明らかとなった。これは、PC#1 は KamLAND 蒸留塔で精製された溶媒であるが、これまでに実施された KamLAND 蒸留塔での蒸留により低下した光学特性を改善させる手段として、蒸留が有効であるということを示している。ただし、本研究で実施した蒸留は実験室レベルのものであることに留意する必要がある。実験室レベルの蒸留により、PC#1 の透過率は PC#0 と一致する、もしくは上回る値まで向上し、発光量についても誤差を考慮するとほとんど同等の値まで向上することが確かめられた。

また、ガスクロマトグラフィーの結果から、PC#1 に含まれる不純物のうち、ピーク 16、17、18、20 に対応する成分が透過率劣化要因である可能性が高いことが示唆された。さらに、発光量についても、PC よりも沸点の高い成分が劣化要因となっている可能性が高いことを示唆する結果が得られた。これらの結果から、光学特性を劣化させている不純物は、蒸留で分離可能なくらい PC よりも高い沸点を持つ物質であると考えられる。したがって、高沸点不純物を除去することにより、透過率および発光量の両方を向上させられると予想される。その際、ガスクロマトグラムにおけるピーク 16、17、18、20 の面積の和を PC のピーク面積の 0.01% 以下にするように蒸留条件を最適化することで、PC の光学特性を高く保つことができると考えられる。

第 5 章

N12 の光学特性の向上

3.2 節で示した通り、N12#1 の光学特性は高純度試薬である N12#0 と比較して低下している。本章では、N12#1 に含まれる不純物を除去することにより、透過率および発光量が改善されるかどうかを検証した結果を示す。併せて、ガスクロマトグラフィーによる成分分析を行い、光学特性劣化の要因となっている不純物の特定を試みた結果について述べる。

5.1 試験した不純物除去方法

N12#1 からの不純物除去においても、4.1 節で示した蒸留、液液抽出、および活性炭、活性白土、モレキュラーシーブ、シリカゲルを用いた吸着法を試験した。なお、蒸留については表 5.1 に示す条件で実施し、蒸留以外の不純物除去方法については、PC#1 の場合と同一の条件で実施した。

表 5.1 使用した活性炭の特徴

条件	値
蒸留系内圧力	約 7 kPa
蒸留温度	約 134 °C
初留の体積	原料の 21.7%
蒸留時間	15 時間

5.2 不純物除去後の N12#1 の光学特性

本節では、各方法により不純物除去を行った後の N12#1 の透過率および発光量の測定結果について述べる。

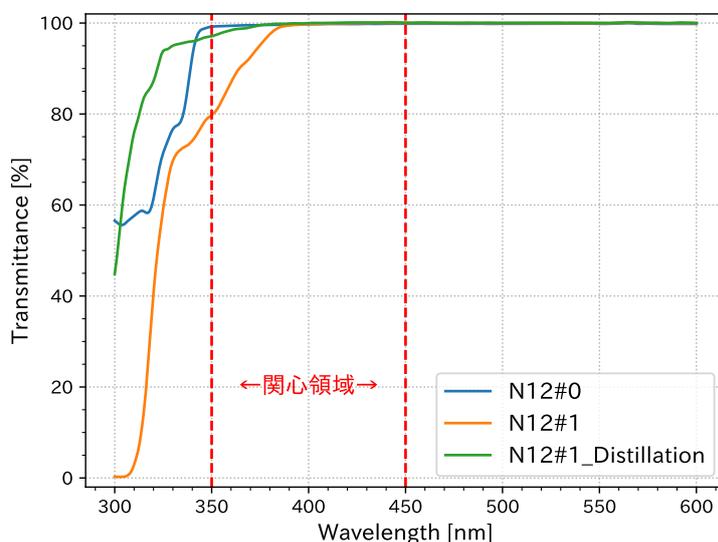


図 5.1 N12#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率。関心領域において、370 nm より短波長側では N12#0 の透過率には到達していないものの、蒸留前と比較して透過率が向上していることが分かる。

5.2.1 蒸留

N12#1 を蒸留した後の本留の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.1、図 5.2 に示す。発光量測定においては、PC#0、蒸留後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.1 を見ると、関心領域において、蒸留後の N12#1 の透過率は蒸留前から向上していることが分かる。370 nm より短波長側では N12#0 の透過率には到達していないものの、それ以外の波長領域では誤差の範囲内で一致している。9 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $99.4 \pm 0.3\%$ であり、蒸留前の 95.0% から大きく向上し、N12#0 の 99.6% と同程度となっている。発光量についても、蒸留後の N12#1 を用いた KamLS では 44.7 ± 1.0 pC となり、蒸留前の 42.1 pC から増加しており、N12#0 を用いた場合の 45.4 pC と誤差の範囲内で一致していることが確認された。以上の結果から、蒸留により N12#1 中の光学特性に影響を与える不純物を除去可能であり、これらの不純物の沸点と N12 の沸点の間には十分な差が存在すると考えられる。

5.2.2 液液抽出

液液抽出後の N12#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.3、図 5.4 に示す。発光量測定においては、PC#0、液液抽出後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.3 より、液液抽出前後で透過率に有意な変化は見られないことが分かる。実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $95.0 \pm 0.3\%$ であり、液液抽出前と一致している。また、図 5.4 より、発光量も 42.3 ± 1.0 pC であり、液液抽出前から変化していない。以上の結果から、N12#1 の光学特性を劣化させている

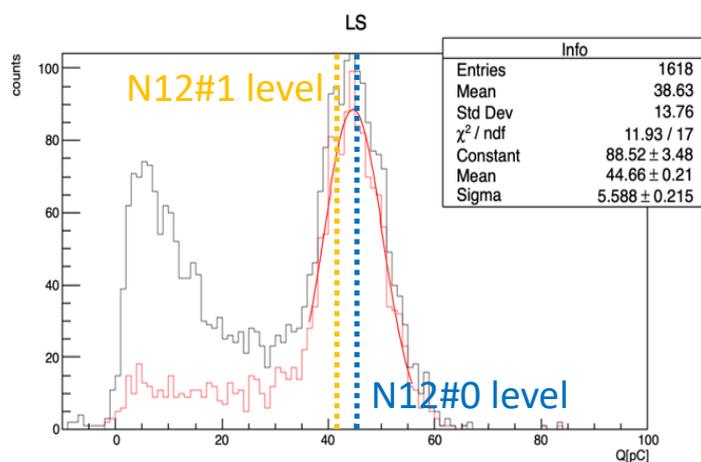


図 5.2 N12#1 を蒸留した後の本留の発光量。蒸留後の発光量は 44.7 ± 1.0 pC であり、蒸留前の発光量 42.1 pC から増加し、N12#0 を用いた場合の発光量 45.4 pC と誤差の範囲内で一致している。

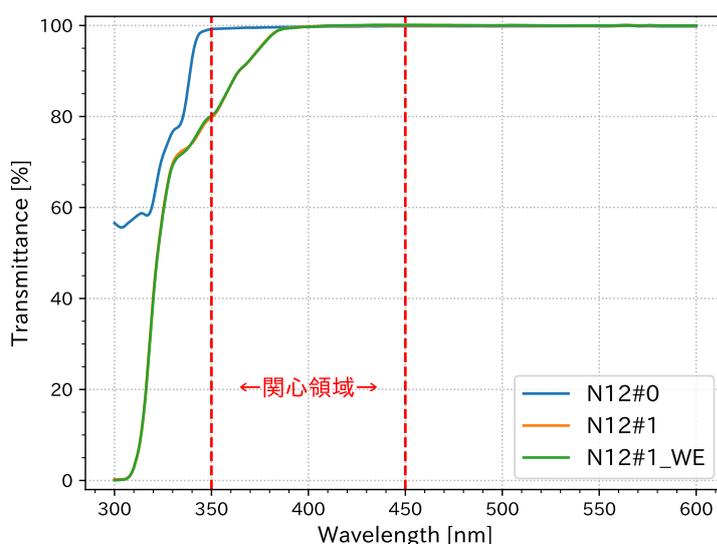


図 5.3 液液抽出後の N12#1 の 9 cm 透過率。N12#1 の透過率と一致しており、液液抽出により透過率に変化がなかったことが分かる。

原因物質は親水性ではないと考えられる。

5.2.3 活性炭

4 種類の活性炭それぞれで不純物を除去した後の N12#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.5、図 5.6 に示す。発光量測定においては、PC#0、活性炭処理後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.5 を見ると、いずれの活性炭を使用した場合も、関心領

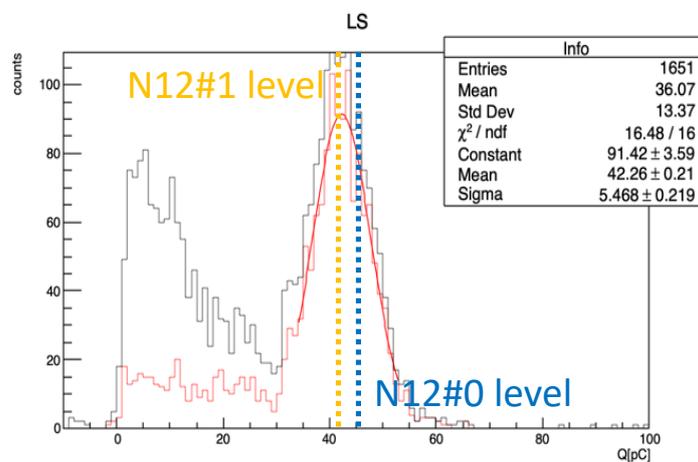


図 5.4 液液抽出後の N12#1 の発光量。液液抽出後の発光量は 42.3 ± 1.0 pC であり、液液抽出前の発光量 42.1 pC から変化していないことが分かる。

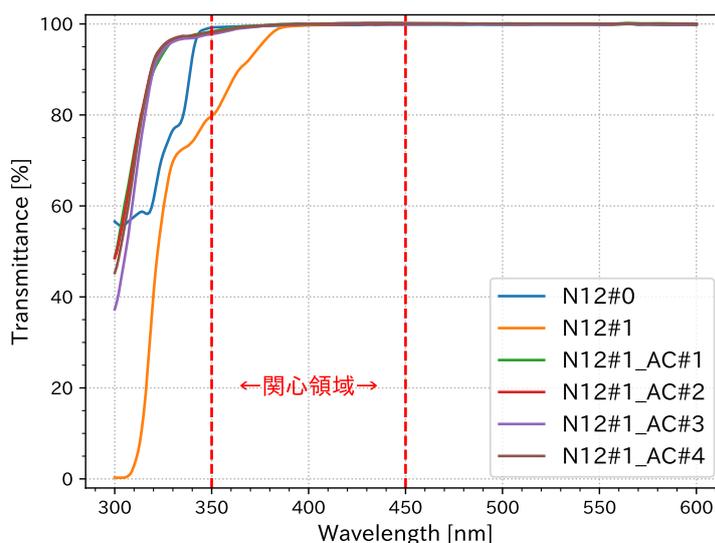


図 5.5 活性炭による不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率。関心領域において、N12#1 の透過率から向上していることが分かる。

域において透過率が向上していることが分かる。特に、370～450 nm の範囲では、N12#0 の透過率と同等となっている。AC#1～4 の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ はそれぞれ、 $99.7 \pm 0.3\%$ 、 $99.5 \pm 0.3\%$ 、 $99.5 \pm 0.3\%$ 、 $99.6 \pm 0.3\%$ となり、活性炭処理前の 95.0% から向上し、目標値である 99.6% と誤差を考慮すると一致している。また、図 5.6 より、発光量もいずれの活性炭を用いた場合でも向上しており、目標値である 45.4 pC と誤差の範囲内で一致していることが確認できる。以上の結果から、活性炭を用いた吸着法も N12#1 の光学特性向上に有効であると考えられる。さらに、AC#2 の細孔径が約 2 nm であることから、光学特性を劣化させている原因物質のサイズは、2 nm 程度、もしくはそれ以下である可能性が示唆される。

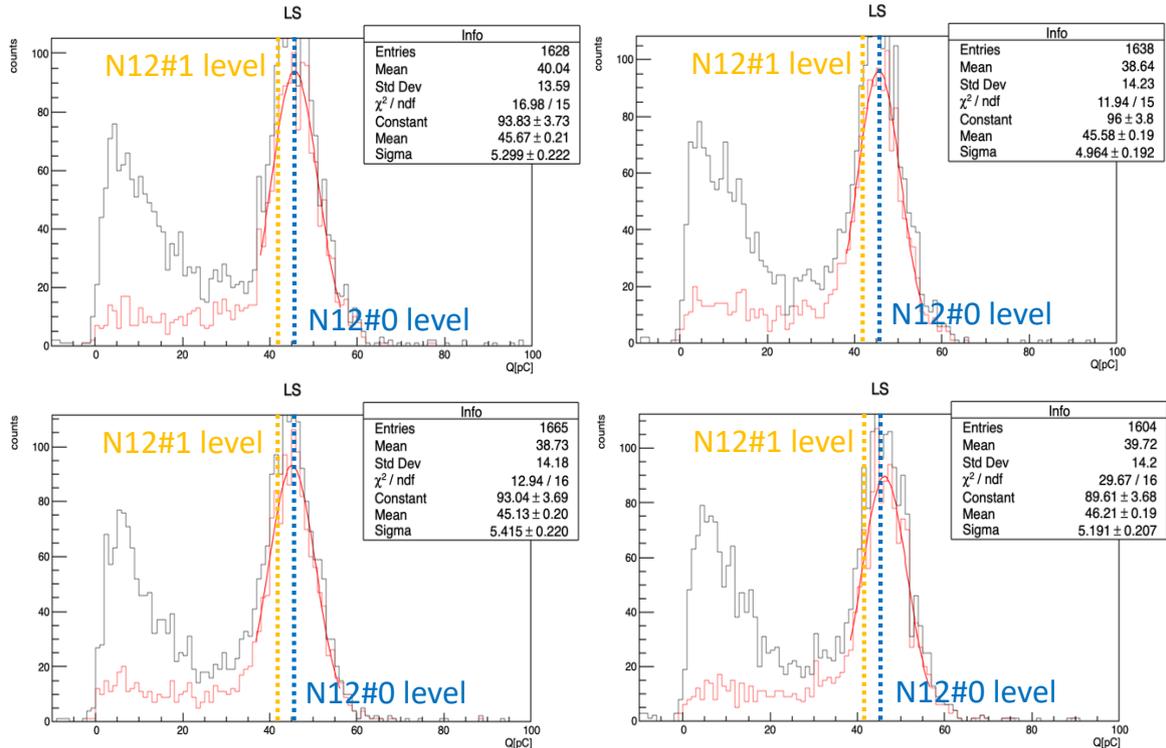


図 5.6 活性炭による不純物除去後の N12#1 の発光量。上段左が AC#1、上段右が AC#2、下段左が AC#3、下段右が AC#4 を使用した後の N12#1 の発光量であり、それぞれ $45.7 \pm 1.0 \text{ pC}$ 、 $45.6 \pm 1.0 \text{ pC}$ 、 $45.1 \pm 1.0 \text{ pC}$ 、 $46.2 \pm 1.0 \text{ pC}$ である。N12#1 の発光量 42.1 pC と比較すると、いずれの活性炭の場合においても、発光量が増加しており、目標値である 45.4 pC と一致している。

5.2.4 活性白土

活性白土で不純物を除去した後の N12#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.7、図 5.8 に示す。発光量測定においては、PC#0、活性白土処理後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.7 を見ると、関心領域において透過率が向上しており、特に、 $380 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲では、N12#0 の透過率と同等となっていることが分かる。 9 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $99.1 \pm 0.3\%$ であり、目標値である 99.6% には到達していないものの、活性白土処理前の 95.0% から向上している。発光量についても、処理前の 42.1 pC から増加し、目標値である 45.4 pC と誤差の範囲内で一致していることが確認された。以上の結果から、蒸留や活性炭ほどではないものの、活性白土も N12#1 の光学特性向上に一定の効果を持つと考えられる。

5.2.5 モレキュラーシーブ

3 種類のモレキュラーシーブそれぞれで不純物除去を行った後の N12#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.9、図 5.10 に示す。発光量測定においては、PC#0、モレキュラーシーブ処

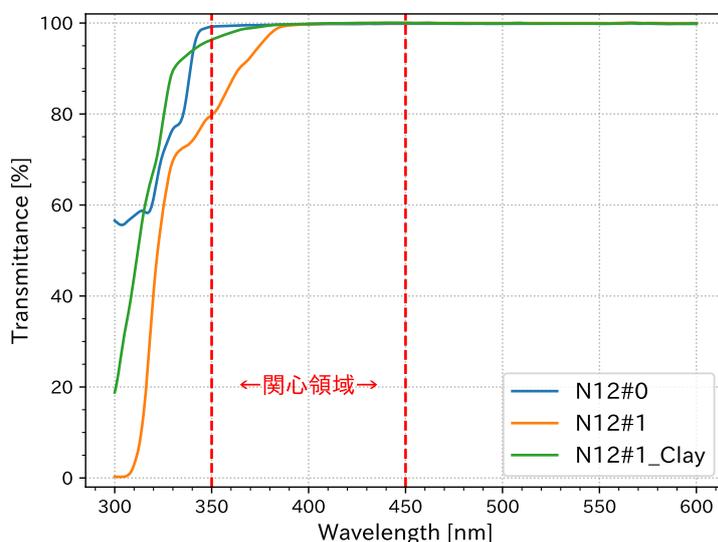


図 5.7 活性白土による不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率。関心領域において、N12#1 の透過率から向上していることが分かる。

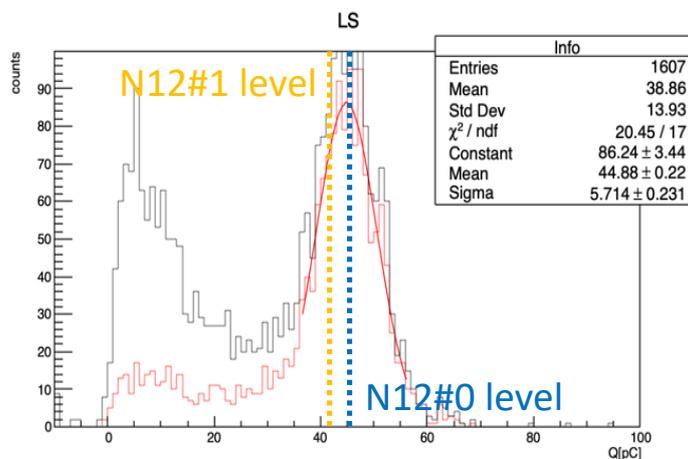


図 5.8 活性白土による不純物除去後の N12#1 の発光量。活性白土処理後の発光量は 44.9 ± 1.0 pC であり、処理前の発光量 42.1 pC から向上し、目標値である 45.4 pC と誤差範囲内で一致している。

理後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.9 の左図より、いずれのモレキュラーシーブを使用した場合も透過率が向上していることが分かる。9 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は、MS13X1/8 で $99.9 \pm 0.3\%$ 、MS13X1/16 で $99.4 \pm 0.3\%$ 、MS3A1/16 で $99.6 \pm 0.3\%$ となり、いずれの場合も目標値である 99.6% と同等、もしくはそれ以上となっている。一方、図 5.9 右図の拡大図を見ると、MS13X1/8 を用いた場合には関心領域全体で N12#0 の透過率と一致しているのに対し、MS13X1/16 では 380 nm、MS3A1/16 では 360 nm より短波長において N12#0 の透過率には到達していない。このことから、3 種類のモレキュラーシーブ

ブの中では、MS13X1/8が透過率の向上に最も効果的であると言える。また、図5.10より、発光量もいずれのモレキュラーシーブを用いた場合でも向上しており、目標値である45.4 pCと誤差の範囲内で一致していることが確認できる。以上の結果から、モレキュラーシーブを用いた吸着法もN12#1の光学特性向上に有効であると結論づけられる。さらに、細孔径0.3 nmを持つMS3A1/16を用いた場合でも光学特性が向上したことから、光学特性を劣化させている不純物の中には、0.3 nm以下の分子サイズを持つ物質が含まれている可能性が示唆される。また、短波長での透過率を比較すると、MS3A1/16よりもMS13X1/8を用いた場合の方が透過率が高かったことから、透過率に影響を与える不純物の中には、0.3 nmより大きく、1.0 nm以下の物質も含まれている可能性がある。

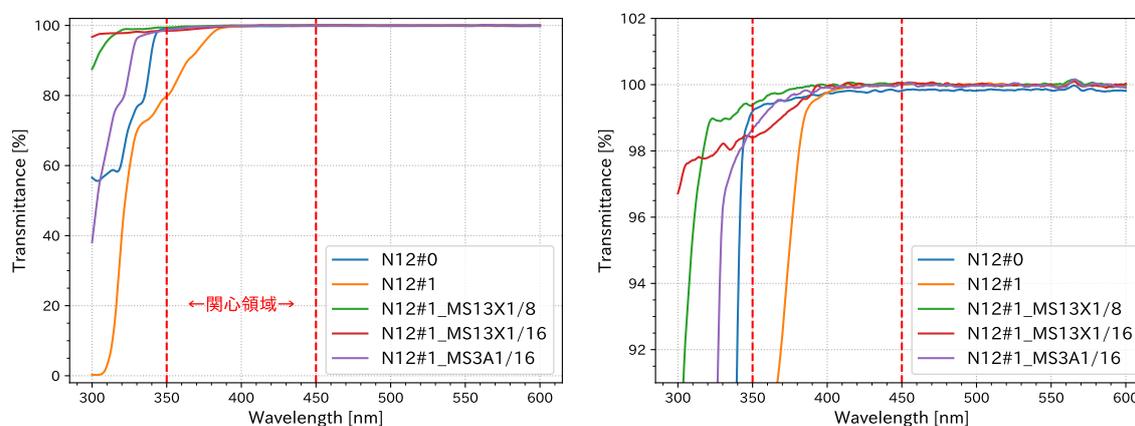


図 5.9 モレキュラーシーブによる不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率。右図は左図を拡大したものである。いずれのモレキュラーシーブを用いた場合でも、N12#1 の透過率から向上していることが分かる。関心領域において、MS13X1/8 処理後の透過率は N12#0 と一致しているのに対し、MS13X1/16 の場合は 380 nm、MS3A1/16 の場合は 360 nm より短波長で N12#0 の透過率には到達していない。

5.2.6 シリカゲル

シリカゲルで不純物を除去した後の N12#1 の 9 cm 透過率および発光量をそれぞれ図 5.11、図 5.12 に示す。発光量測定においては、PC#0、シリカゲル処理後の N12#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.11 より、シリカゲルを使用することにより、関心領域において N12#0 の透過率と一致するまで透過率が向上していることが分かる。9 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ は $99.8 \pm 0.3\%$ であり、目標値である 99.6% と比較すると、同等以上となっている。さらに、発光量についても向上しており、シリカゲル処理後の発光量は 45.5 ± 1.0 pC となり、目標値である 45.4 pC と一致している。以上の結果から、シリカゲルを用いた吸着法も N12#1 の光学特性向上に有効であると結論づけられる。シリカゲルの細孔径は典型的には 1~50 nm であるため、この結果は、光学特性を劣化させている不純物のサイズが 1 nm 以下であるというモレキュラーシーブの実験結果からの示唆とも整合している。

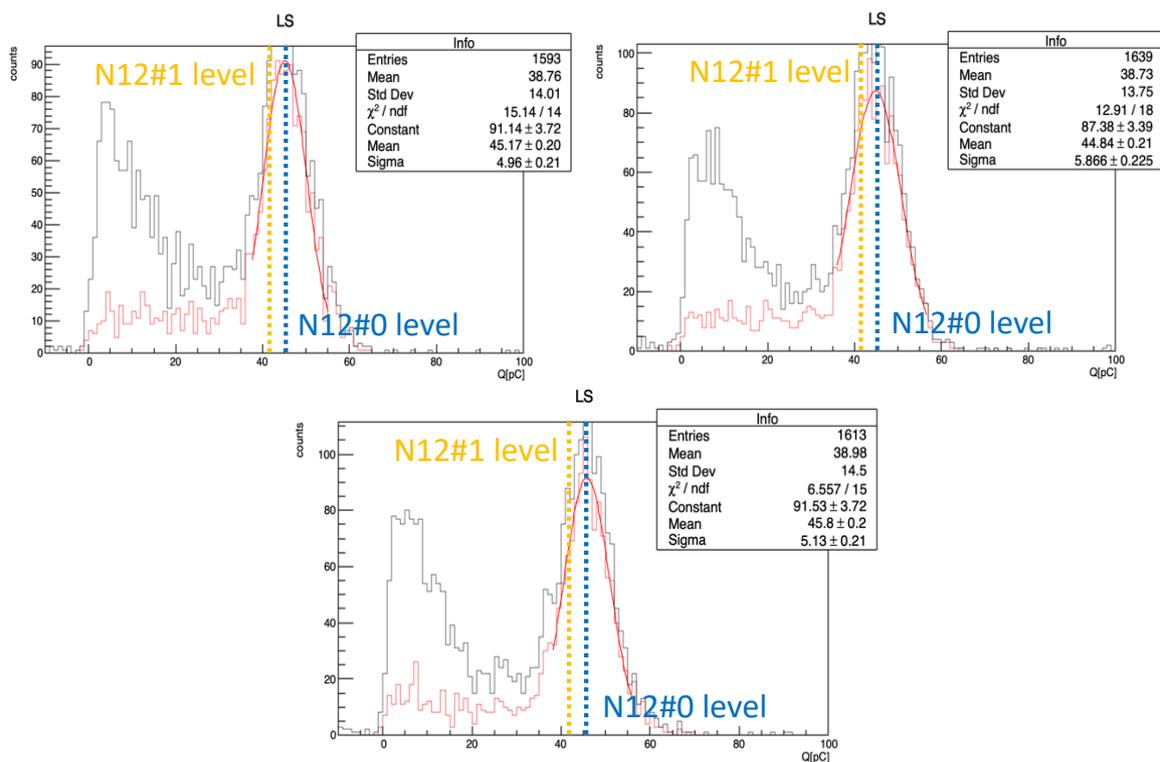


図 5.10 モレキュラーシーブによる不純物除去後の N12#1 の発光量。上段左がモレキュラーシーブ 13X1/8、上段右がモレキュラーシーブ 13X1/16、下段がモレキュラーシーブ 3A1/16 を使用した後の N12#1 の発光量であり、それぞれ 45.2 ± 1.0 pC、 44.8 ± 1.0 pC、 45.8 ± 1.0 pC である。いずれのモレキュラーシーブの場合でも、目標値である 45.4 pC と誤差範囲内で一致している。

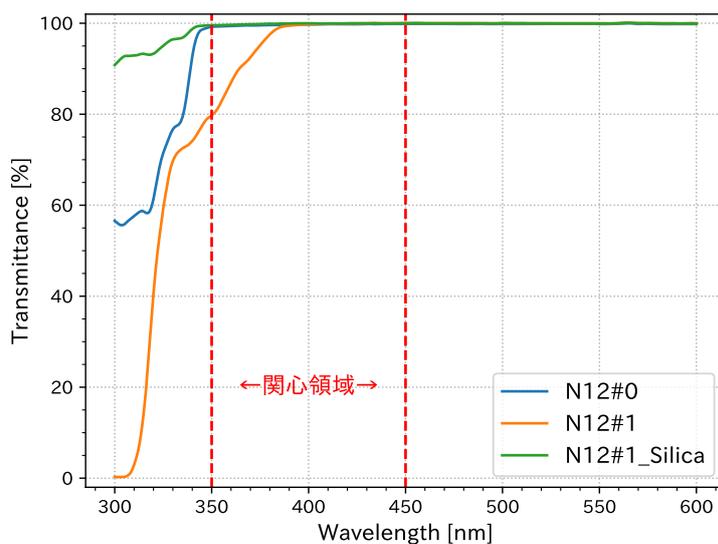


図 5.11 シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 の 9 cm 透過率。関心領域において、N12#0 の透過率と誤差の範囲内で一致していることが分かる。

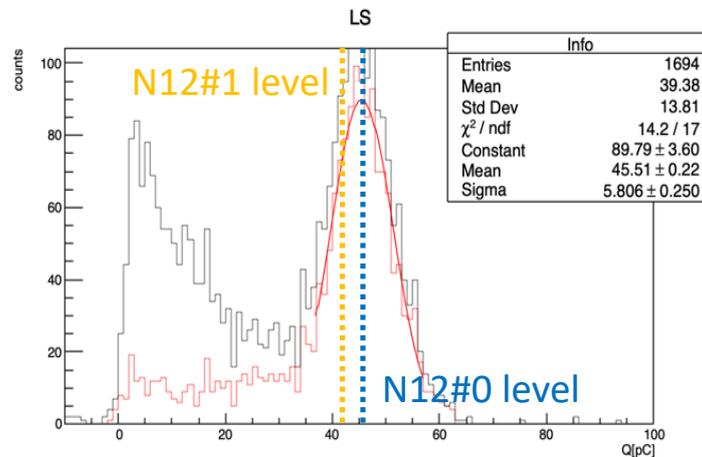


図 5.12 シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 の発光量。シリカゲル処理後の発光量は 45.5 ± 1.0 pC であり、処理前の発光量 42.1 pC から向上し、目標値である 45.4 pC と誤差範囲内で一致している。

5.2.7 不純物除去後の光学特性のまとめ

各方法で不純物除去を行なった後の N12#1 の透過率および発光量を図 5.13 にまとめる。図 5.13 の左図を見ると、液液抽出および活性白土を除くすべての方法において、透過率が目標値と同等まで向上していることが分かる。最も改善が見られた方法は MS13X1/8 およびシリカゲルであり、350 nm 付近の短波長において N12#0 よりも高い透過率を示す傾向が確認された。

一方、発光量については、図 5.13 の右図より、液液抽出を除くすべての方法で目標値まで向上していることが分かる。これは、短波長に吸収を持つ不純物が除去されたことによる効果であると考えられる。KamLS の発光スペクトルのピークは約 370 nm に位置しているが、その短波長側の裾野は約 340 nm まで広がっている。N12#1 の透過率からは、350 nm 付近に吸収を持つ不純物の存在が示唆される。このような不純物によって PPO から放出されたシンチレーション光が吸収され、発光量が低下している可能性がある。実際に、液液抽出以外の方法では 380 nm より短波長の透過率が向上していることから、短波長に吸収を持つ不純物が除去され、発光量の向上につながったものと考えられる。

このように、短波長における透過率の改善が発光量の向上に寄与することに加え、KamLAND2 検出器内の光の伝播距離が最大で 6.5 m に及び、透過率のわずかな低下が経路長に対して指数関数的に効いてくる点からも、N12#1 の光学特性向上において透過率の改善が重要であると言える。以上を踏まえると、MS13X1/8 またはシリカゲルが最も効果的な不純物除去方法であると考えられる。両者を比較すると、シリカゲルの方が単価が安く、入手性にも優れていることから、実用的な観点ではシリカゲルが N12#1 の光学特性向上に最も有効な方法であると結論づけられる。

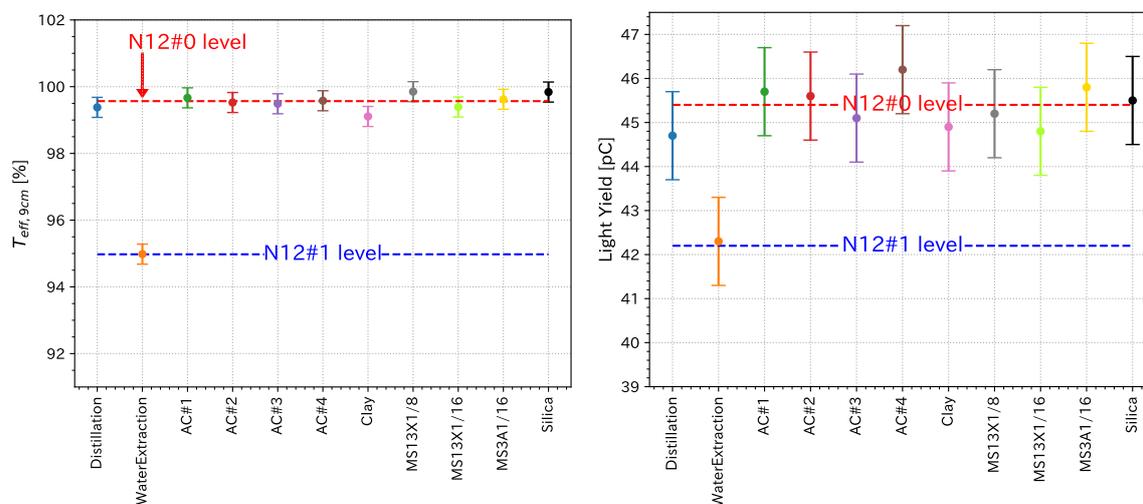


図 5.13 不純物除去後の N12#1 の実効透過率（左）および発光量（右）

5.3 光学特性劣化に対する既知不純物の影響評価

3.2 節で述べた通り、N12#1 には複数の不純物が含まれている。その中でも、図 3.14 下段に示した N12#1 のガスクロマトグラムにおいて、4～6 分の位置に見られる不純物ピークの並びは、図 3.10 上段に示した PC#0 のクロマトグラムと類似している。特に、保持時間 5.20 分および 5.75 分のピークは、それぞれ PC および N10 に対応していると予想される。

第 4 章の議論より、PC#1 を蒸留した後の本留には N10 が含まれていることが判明している。そこで、蒸留した PC#1 を N12#0 に微量添加したサンプル (N12#0+distilledPC#1) を作成し、そのクロマトグラムを N12#1 のクロマトグラムと比較した。図 5.14 に示す N12#0+distilledPC#1 のクロマトグラムを、図 3.14 上段に示した N12#0 のクロマトグラムと比較すると、4～6 分の位置に PC および N10 のピークが新たに出現していることが分かる。さらに、図 5.14 より、これらの PC および N10 のピークは、それぞれ N12#1 における 5.20 分および 5.75 分のピークと一致していることが確認できる。これより、N12#1 には PC および N10 が含まれていることが分かる。また、N12#1 の 4～6 分の位置に見られる PC および N10 よりも面積の小さいピークについても、保持時間の一致から、図 4.34 に示したピーク 6、7、9、10、12、13 に対応していることが分かった。なお、クロマトグラムのピーク面積から、N12#1 に含まれる PC および N10 の割合は、それぞれ 2.806%、0.208% であると見積もられた。また、N12#0+distilledPC#1 における PC および N10 の割合は、それぞれ 3.355%、0.140% と算出された。

この N12#0+distilledPC#1 の透過率および発光量の測定結果を、それぞれ図 5.15、図 5.16 に示す。発光量測定においては、PC#0、N12#0+distilledPC#1、PPO を KamLS と同じ配合比で混合して測定した。図 5.15 より、N12#0+distilledPC#1 の透過率は 360 nm より短波長で N12#0 よりわずかに低くなっているものの、N12#1 に見られるような顕著な低下は確認されなかった。また、図 5.16 より、N12#0+distilledPC#1 を用いた KamLS の発光量は 46.3 ± 1.0 pC であり、

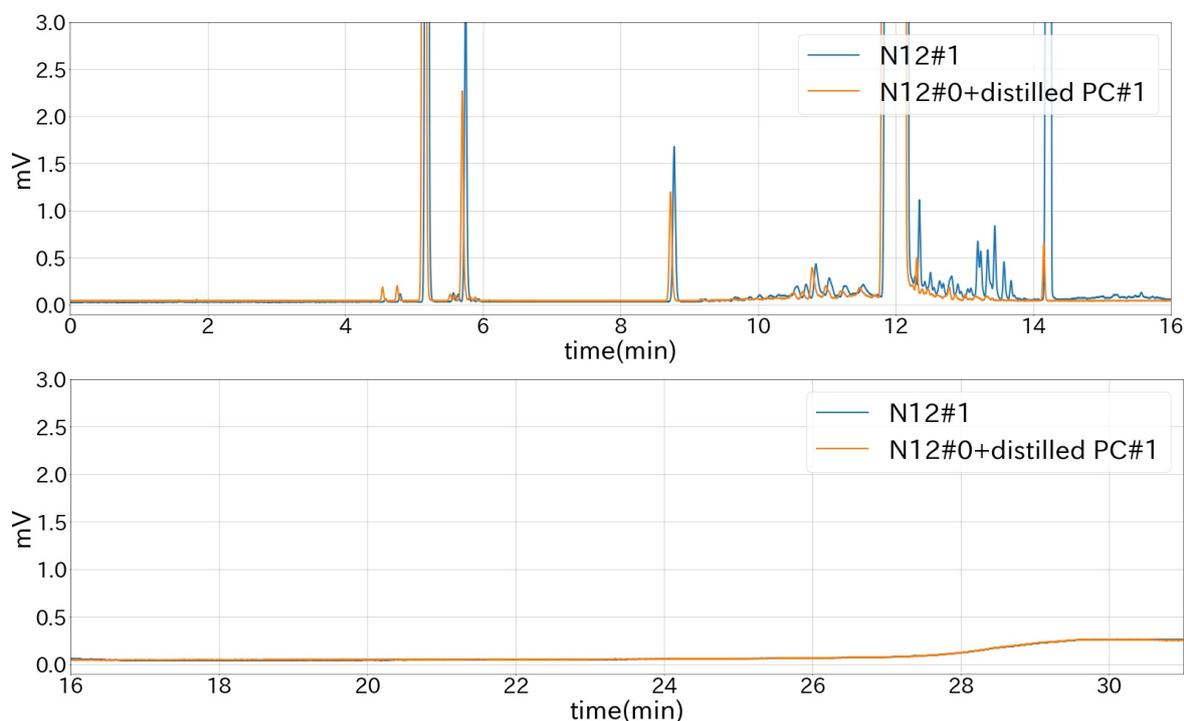


図 5.14 N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

N12#0 を用いた場合と比較して有意な低下は見られなかった。以上の結果から、N12#1 に含まれている PC および N10 は、透過率や発光量低下の主要因ではないと考えられる。

5.4 光学特性劣化の原因物質の特定

5.2 節で示した通り、液液抽出を除くすべての不純物除去方法において、N12#1 の透過率および発光量の向上が確認された。また、発光量の向上は、短波長域における透過率の改善と密接に関係していると考えられる。これを踏まえ、本節では、ガスクロマトグラムの各ピークの面積と実行透過率との関係に着目し、N12#1 の透過率を劣化させている原因物質の特定を試みた結果について述べる。

以降の議論では、図 5.17 に示すように、N12#1 のクロマトグラム中の各ピーク、および複数のピークをまとめたピーク群に番号を付して参照する。ピーク 1 は PC および N10 に対応するピーク群、ピーク 4 は N12 に対応するピークである。

5.4.1 蒸留後の初留と残留液の透過率

N12#1 を蒸留した後の初留および残留液の透過率は、光学特性を劣化させている不純物を特定する上で重要な情報を与える。そこで、GC ピークと透過率の関係を示す前に本項にて、これらの透過率を測定した結果について述べる。

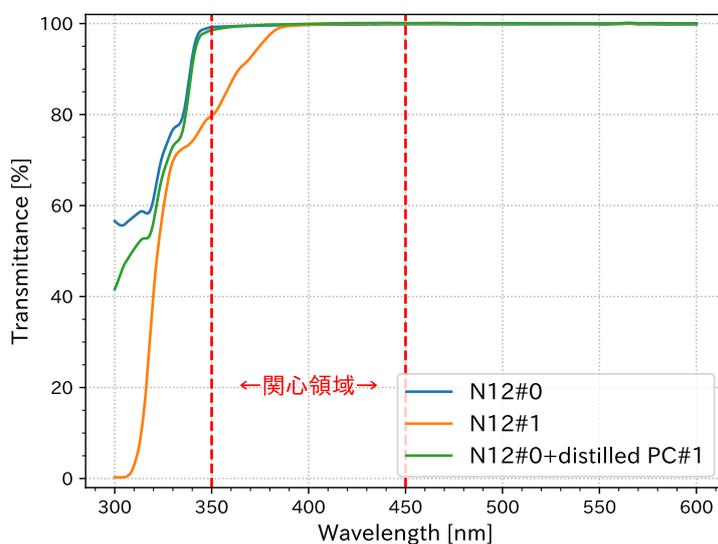


図 5.15 N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料 (N12#0+distilledPC#1) の透過率。N12#0+distilledPC#1 の透過率は 360 nm より短波長で N12#0 よりわずかに低下しているが、N12#1 のような顕著な低下は見られない。

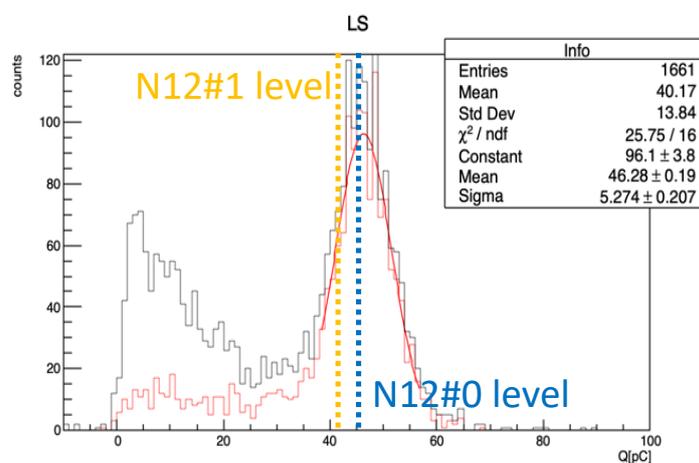


図 5.16 N12#0 に微量の蒸留した PC#1 を添加した試料 (N12#0+distilledPC#1) の発光量。N12#0+distilledPC#1 を用いた KamLS の発光量は 46.3 ± 1.0 pC であり、N12#0 を用いた場合の発光量 45.4 pC からの低下は見られない。

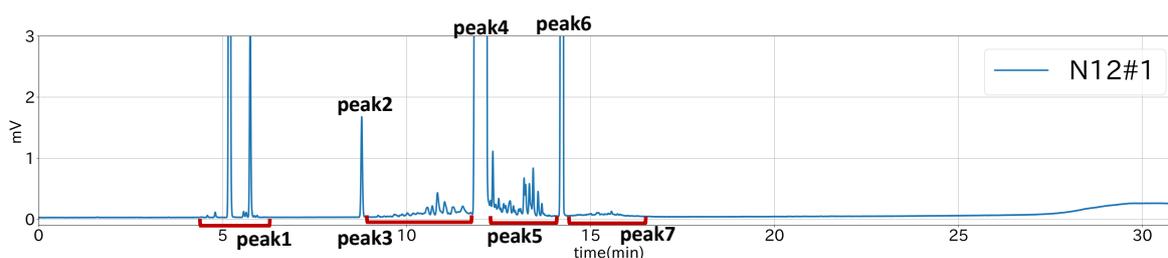


図 5.17 N12#1 のクロマトグラムのピーク番号

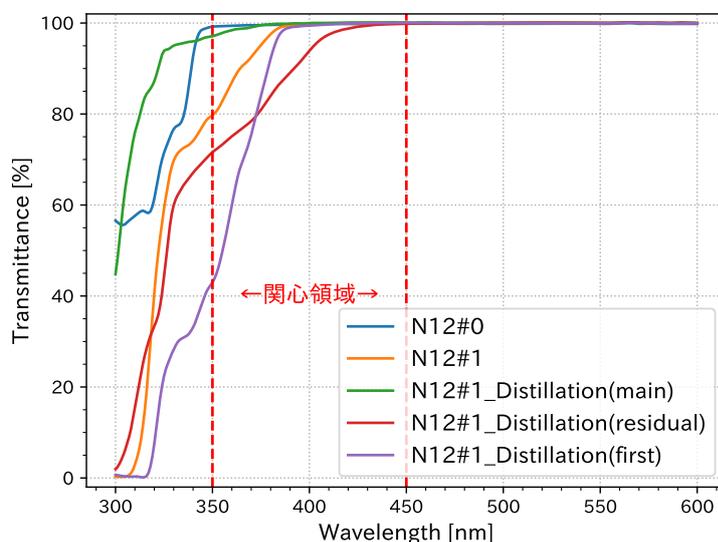


図 5.18 N12#1 を蒸留した後の初留および残留液の 9 cm 透過率。初留 (first) および残留液 (residual) のいずれも、蒸留前の透過率から減少している。

N12#1 を蒸留した後の初留および残留液の透過率を図 5.18 に示す。なお、比較のため、5.2 節で示した本留の透過率も併せて示した。図 5.18 より、初留では 380 nm より短波長において、また残留液では 430 nm より短波長において、いずれも蒸留前と比較して透過率が低下していることが分かる。この結果から、透過率に影響を及ぼしている不純物は複数存在し、N12 よりも低沸点の成分と高沸点の成分の両方が透過率を劣化させていた可能性が示唆される。

5.4.2 GC ピーク面積に対する透過率の傾向

蒸留の結果から、低沸点成分および高沸点成分の両方が透過率を劣化させている可能性が示唆された。加えて、N12#1 のクロマトグラムでは N12 のピーク付近に多数の小さなピークが存在しており、これら全てについて個別に透過率との関係を確認することは議論を複雑化させる。そのため、本研究では図 5.17 に示すように、面積の小さいピークについては適宜まとめて扱うこととした。

図 5.19 にピーク 1~7 について、ピーク面積 (ピーク群については各ピーク面積の和) に対する実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ の傾向を示す。横軸は N12 ピーク (ピーク 4) の面積に対する各ピークの面積の割合である。5.3 節において透過率劣化の主要因ではないことが示された PC および N10 に対応するピーク 1、ならびに N12 に対応するピーク 4 以外を見ると、いずれのピークについても、面積の割合が減少すると透過率が向上するような傾向は確認されなかった。特に、吸着剤処理後のデータ点に注目すると、いずれのピークについても、ピーク面積が不純物除去前とほとんど変化していないにもかかわらず、透過率が大きく向上していることが分かる。このことから、透過率に影響を及ぼしている不純物として、FID に対して感度の低い物質、ごく微量であっても透過

率に大きな影響を与える物質、あるいは GC では検出されない不揮発性物質が存在している可能性が考えられる。

FID では炭素原子のイオン化によって信号が検出されるが、一般に酸素と強く結合している炭素に対しては感度が低くなることが知られている。そのため、例えばドデカノンのように、ドデカン骨格に酸素が結合した化合物では、実際の濃度と比べて GC ピーク面積が小さく観測される可能性がある。このような物質が N12#1 にごく微量含まれており、370 nm 付近の光を吸収していた場合、蒸留や吸着剤によってこれらが除去されることで、ピーク面積には顕著な変化が現れない一方で、透過率は向上するという結果が得られた可能性が考えられる。また、蒸留後の残留液の透過率が低下していたことを踏まえると、GC カラムを通過できず検出されないような不揮発性不純物が存在している可能性も否定できない。

蒸留の結果から、低沸点成分および高沸点成分の双方が透過率を劣化させている可能性が示唆されたことを踏まえると、低沸点成分に対応するピーク 2 および 3、高沸点成分に対応するピーク 5、6 および 7 では、ピーク面積の減少に伴って透過率が向上する傾向が見られることが期待される。しかし、本研究で得られた結果からは、そのような明確な傾向は確認されず、低沸点成分および高沸点成分が透過率劣化要因であることを GC ピーク面積との関係から示すことはできなかった。一方で、透過率が吸収係数の指数関数として表されることを考慮すると、不純物濃度に対する感度は GC よりも透過率測定の方が高いと考えられる。このことから、N12 よりも沸点の低い成分および高い成分の双方を除去する必要がある可能性は高いと言える。

5.5 N12#1 の光学特性向上に関する総括

本研究では、N12#1 の光学特性を向上させるために複数の不純物除去方法を比較した。その結果、検討した方法の中では、シリカゲルを用いた吸着法が透過率および発光量の両方を最も効果的に向上させる方法であることが分かった。シリカゲル処理後の N12#1 では、関心領域全域で透過率が高純度試薬である N12#0 と誤差の範囲内で一致し、発光量についても同等の値が得られた。このことから、適切な不純物除去を行うことで、KamLAND 蒸留塔での蒸留により劣化してしまった光学特性を、KamLAND2-Zen 実験で使用可能なレベルまで改善し得ることを示した。

一方で、本研究においては、吸着剤量や静置時間などの処理条件について十分な最適化は行っていない。また、シリカゲルからの U、Th などの放射性不純物の溶け出しの有無についても評価できておらず、これらは今後の課題である。特に、極低バックグラウンドが要求される KamLAND2-Zen 実験に適用するためには、光学特性だけでなく放射性不純物の観点からも詳細な評価が必要である。

また、KamLAND2-Zen 実験では PC#1 と N12#1 の混合液を蒸留することが決定している。この点を踏まえると、KamLAND 蒸留塔の PC 塔の釜と NP 塔の釜をつなぐ配管にシリカゲルを設置することが有効であると考えられる。このようにすることで、シリカゲルから放射性不純物が溶出した場合でも、NP 塔での蒸留によってそれらを低減できる。また、PC 塔と NP 塔の間にシリカゲルを設置した場合、PC#1 の蒸留後の残留液と N12#1 の混合液を処理することになるが、シリカゲルによって PC#1 中の高沸点成分が除去されることを考慮すると、この混合液に対

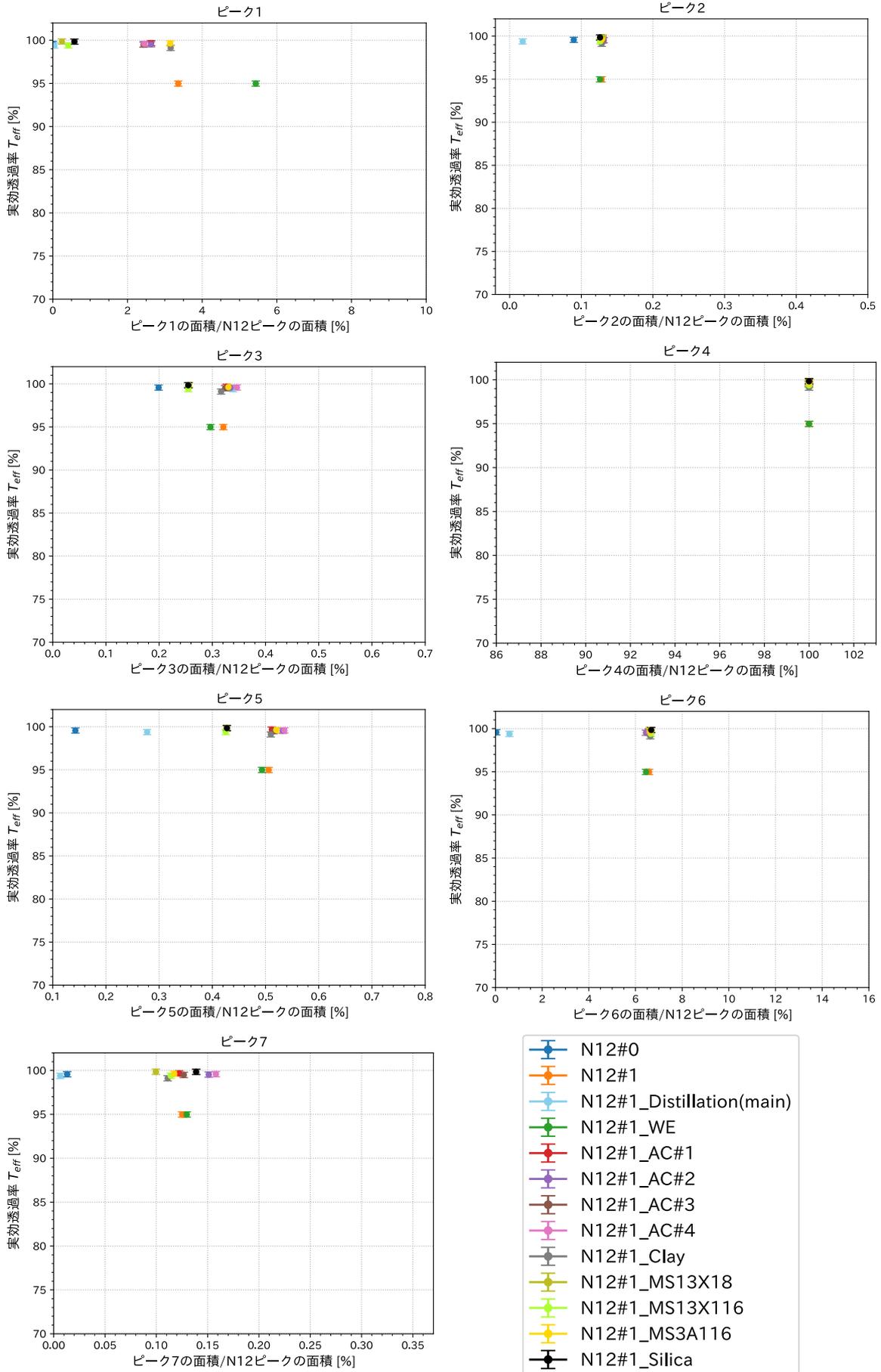


図 5.19 ピーク 1~7 の面積に対する実効透過率の傾向。

しても光学特性の向上が期待される。したがって、シリカゲル処理後に蒸留を行う運用においても光学特性の大幅な改善が期待できる。

一方、KamLAND で使用する N12 を全てシリカゲルで処理するには、現在の実験条件では約 1100 t のシリカゲルが必要となってしまう、現実的ではない。この問題は、使用するシリカゲルの量の最適化を行うことで改善されると見込まれる。加熱によるシリカゲルの再生なども活用し、使用量を現在の 1/100 程度にすることで、実現可能と考えられる。なお、蒸留後 N12#1 の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ と発光量が蒸留前から大きく向上していたことを踏まえると、シリカゲルを使用せず蒸留のみを行った場合であっても、光学特性が向上すると予想される。ただし、シリカゲルを使用した方がより透過率が向上するため、本研究ではシリカゲルが最も有効であるとしている。

光学特性を劣化させている不純物の性質については、蒸留および吸着剤の試験結果から、分子サイズが 1.0 nm 以下であり、N12 より低沸点および高沸点の成分の両方が存在している可能性が高いことが示唆された。しかし、GC ピーク面積と実効透過率との間に明確な相関は確認できず、劣化要因となっている不純物に対応する GC ピークの特定には至らなかった。これらの結果は、光学特性に影響を及ぼす不純物が、FID に対して感度の低い物質や、ごく微量であっても強い吸収をもつ物質、あるいは GC では検出されない不揮発性物質である可能性を示している。

第 6 章

高精度分光光度計を用いた透過率測定

従来の透過率測定では、分光光度計 U-3900 を用いてサンプルの 9 cm 透過率を測定してきた。しかし、実際の KamLAND 検出器における液体シンチレータ層の経路長は最大で 6.5 m に達する。9 cm 透過率を 6.5 m 透過率に換算すると誤差が著しく増大し、実際の検出器スケールでの議論が困難となる。この問題に加え、本研究においても、関心領域の長波長側における PC#0 と蒸留後の PC#1 の透過率の差は、U-3900 の測定精度では検出できなかった。さらに、N12#0 とシリカゲル処理後の N12#1 の透過率においても、関心領域全域で U-3900 では差が確認できなかった。そのため、より高精度な透過率測定手法の確立が求められた。

このような背景から、2024 年に新型の高精度分光光度計 UV-2600i を導入した。UV-2600i は付属のマルチパス大型試料室 MPC-2600A を併用することで、最大 30 cm 程度のセルを使用でき、より長い経路長での透過率測定が可能である。UV-2600i および MPC-2600A を用いた透過率測定手法は、先行研究 [32] において、東京大学宇宙線研究所神岡宇宙素粒子研究施設が所有する同装置をお借りして確立されている。しかし、本研究では、装置の設置環境が異なること、セルの透過面の材質を変更したこと、ならびに先行研究では十分に検証されていない誤差要因が存在することから、先行研究で提案された測定手法を基に、改めて測定手法および測定誤差の評価を行った。本章では、UV-2600i を用いた透過率測定手法の検討および、不純物除去後サンプルの測定結果について述べる。

6.1 測定に使用した器具

6.1.1 分光光度計および大型試料室

UV-2600i と MPC-2600A の外観および MPC-2600A の内部を図 6.1 に示す。MPC-2600A のステージには、図 6.2 のような xz ステージ（シグマ光機社製 TASB-254）を取り付けている。xz ステージは、3 つの突起状のステージをそれぞれ独立に xz 方向（図 6.1 右図の前後方向と高さ方向）に動かすことができる構造となっている。これにより、xz ステージ上に設置したセルの位置を微調整できる。



図 6.1 UV-2600i と MPC-2600A の外観 (左) と MPC-2600A の内部 (右)。左図で奥に見えるのが UV-2600i、手前に見えるのが MPC-2600A である。



図 6.2 xz ステージ

6.1.2 セル

サンプルを入れるセルとして、経路長が 27.5 cm と 5 cm のセルを使用した。セルは、ステンレス製の筒、石英の窓、2 種類のステンレス板から構成されている。なお、先行研究ではアクリル製の窓が使用されていたが、傷がつきやすく測定に影響を及ぼすため、本研究では石英製の窓を使用した。石英窓の厚さは 6 mm、口径は 105 mm であり、ステンレス筒と石英窓はボルトで固定できるようになっている。このとき、石英窓に過大な歪みが生じないように、筒のフランジ部と石英窓の間に厚さ 0.5 mm のステンレス板 (ステンレス板 A) を挿入した。さらに、ボルトによる局所的な力を分散させるため、石英窓とボルトの間にも別種の厚さ 0.5 mm のステンレス板 (ステンレス板 B) を挟んでいる。加えて、石英窓の破損を防ぎ、毎回同一条件を保つため、ボルトの締付にはトルクドライバーを用い、0.1 Nm の力で固定した。セルの容量は、27.5 cm セルが 446 ml、5 cm セルが 80 ml である。27.5 cm セルおよび 5 cm セルの実際の写真と断面図を図 6.3 に示す。

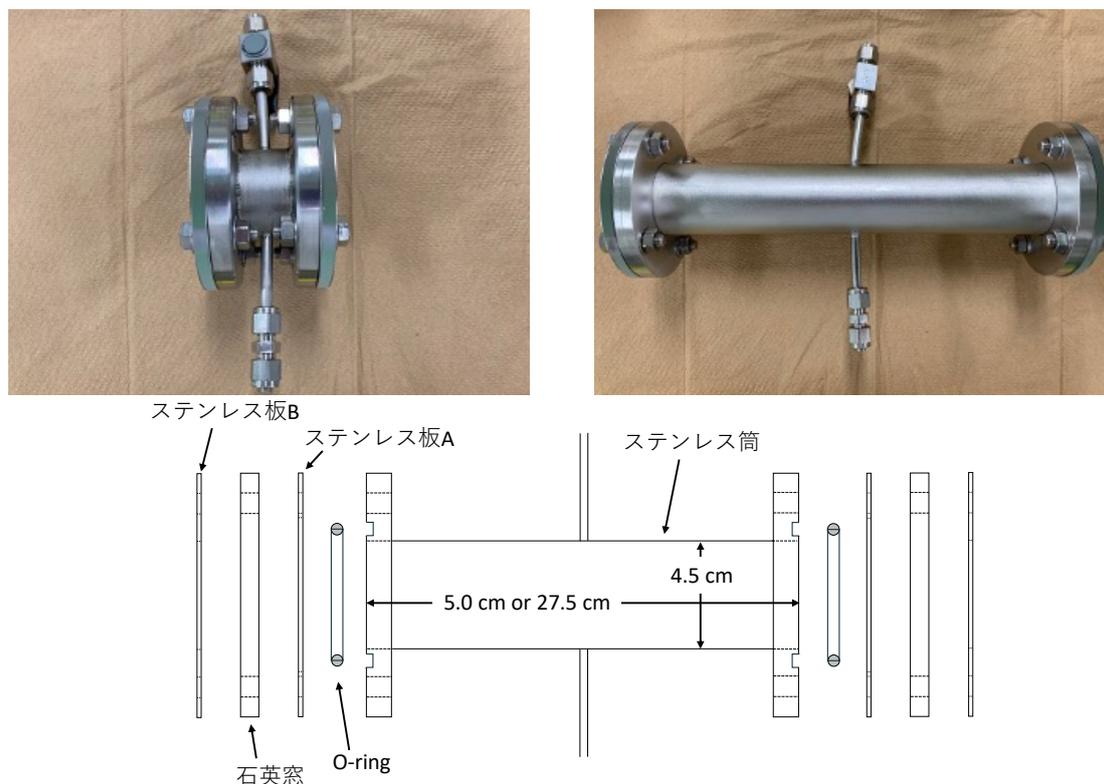


図 6.3 5 cm セル (左上) および 27.5 cm セル (右上) の外観とセルの断面図 (下)。

6.2 測定原理

透過率測定の実理は第 3 章 3.1 節で述べた通りであるが、UV-2600i と MPC-2600A を用いた測定では、27.5 cm 透過率を 5 cm 透過率で割ることにより式 (3.5) と同様にフレネル反射の影響を相殺し、22.5 cm 透過率を求めている。本節では、ベースラインおよび UV-2600i、MPC-2600A の光学系について説明する。

6.2.1 ベースライン

透過率測定では、最初に基準物質を用いて測定を行い、この基準をベースラインと呼ぶ。サンプルの透過率はこの基準を 100% とした相対値として測定される。UV-2600i では、ベースラインの値がソフトウェアに書き込まれるため、外部から直接確認することはできない。そこで、本研究では基準物質でベースラインを取った後に、同じ条件で透過率測定を行うことで、擬似的にベースラインの確認を行った。

6.2.2 光学系

UV-2600i および MPC-2600A の光学系と、それらを接続した際の光路を図 6.4 に示す。本研究では、積分球ユニットを取り外し、PMT により直接受光するセットアップとした。また、MPC-2600A の試料側の出射口には、5 mm × 5 mm のスリットを取り付けた。

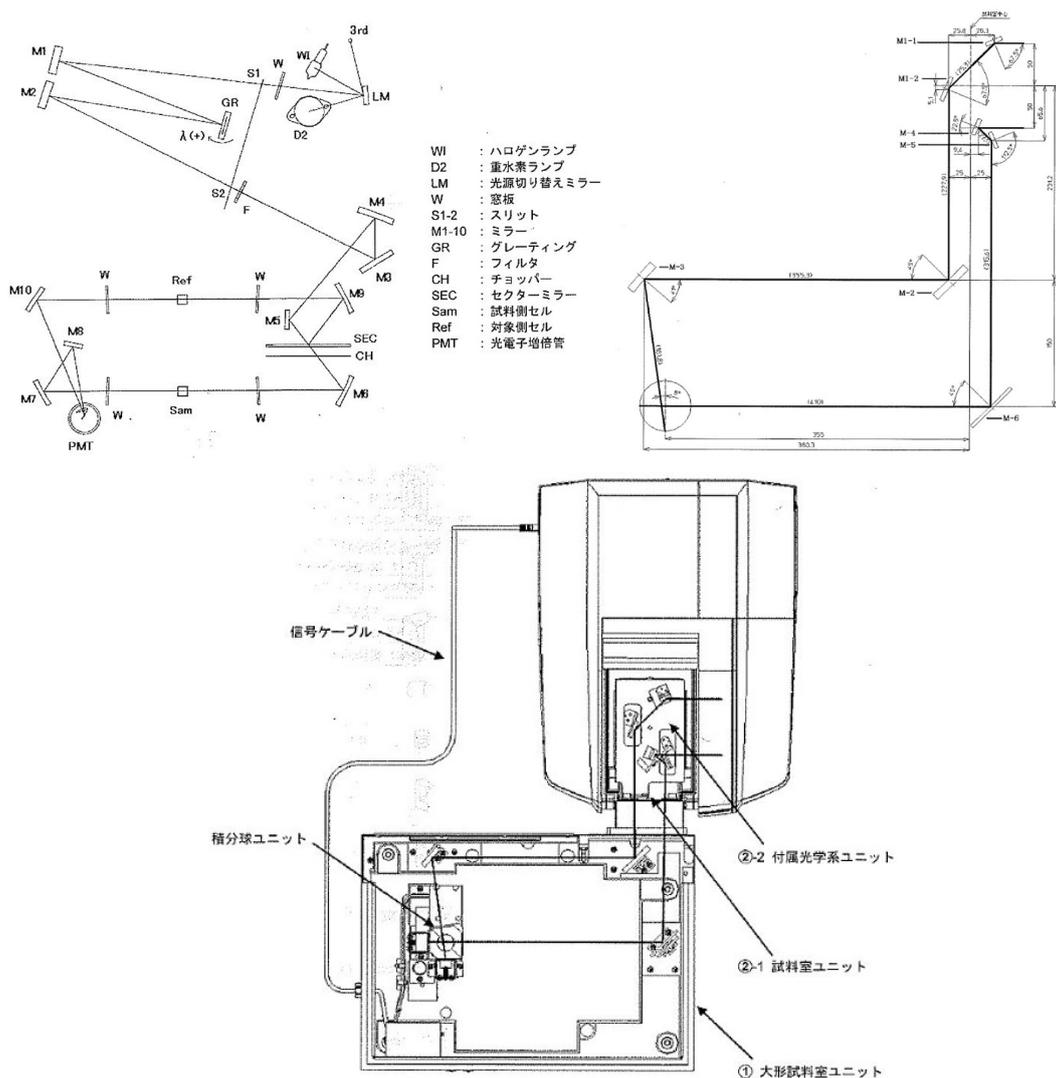


図 6.4 UV2600i の光学系 (左上) および MPC-2600A の光学系 (右上) と、2 つを接続した際の光路 (下) [33, 34]

光源

185 nm～323 nm では D2 (重水素) ランプ、323 nm～900 nm では WI (ハロゲン) ランプが使用される。切り替え波長は、必要に応じて 290 nm～370 nm の範囲で調整可能である。光源の

切り替えは測定中に自動で行われる。

分光器

図 6.4 左上図に示す入口スリット (S1)、ミラー (M1)、回折格子 (GR)、ミラー (M2)、出口スリット (S2) によって分光器が構成されている。島津製作所が独自に開発した 1300 本/mm の回折格子を採用しており、これにより迷光の少ない分光器が実現されている。

試料室

分光器を通過した光は、図 6.4 左上図のフィルタ (F) によって高次光成分が除去された後、チョッパー (CH) によって試料側光束 (S 光) と対照側光束 (R 光) に分けられる。これらの光束は図 6.4 右上図に示すようにそれぞれ独立に大型試料室へ導入される。S 光はミラー (M6) で反射した後、入射角 0 で PMT に到達し、R 光はミラー (M2、M3) で反射した後、入射角 8 で PMT に到達する。

6.3 測定手順と条件

測定は以下の手順で行った。

1. 分光光度計本体の電源を入れ、光源が安定するまで 120 分間待つ。
2. 純水を入れたセルを試料室に設置し、5 分間待機したのち、ベースライン補正を行う。
3. 2 の状態のまま、純水の透過率を測定する。
4. サンプルを入れたセルを試料室に設置し、5 分間待機したのち、透過率を 3 回測定する。
5. 再び純水を入れたセルを試料室に設置し、5 分間待機したのち、透過率を測定する。

この手順を、27.5 cm セルおよび 5 cm セルのそれぞれについて独立に実施した。なお、光源点灯後は光源を安定させるため測定開始までに 120 分以上待機した。この待機時間の理由については 6.4 節に記す。

セルの設置の際には、セルと光軸が平行になるように調整を行った。この調整には図 6.5 に示す照準器を用い、照準器をセルの両端にかけて光束内に十字の影が見えるように位置を合わせることで、セルを光軸に対して平行に設置した。調整終了後は液体の対流が収まるまで 5 分間待機した。

ベースラインの確認はサンプル測定の前後で計 2 回実施した (手順 3 および 5)。理想的には全波長で透過率が 100% となるはずであるが、実際には図 6.6 のようにわずかに変動する。図 6.6 を見ると、2 種類のセルのいずれにおいても透過率が $100 \pm 0.1\%$ 程度となっていることがわかる。このことから本研究では、100% からの変動が $\pm 0.2\%$ 以内であることを確認した上で測定を進めた。また、2 回目の確認において 1 回目からのズレが 0.2% を超えた場合には、測定条件を見直し再測定を行った。

従来の分光光度計 U-3900 ではシクロヘキサンを基準物質として用いていたが、UV-2600i に



図 6.5 照準器

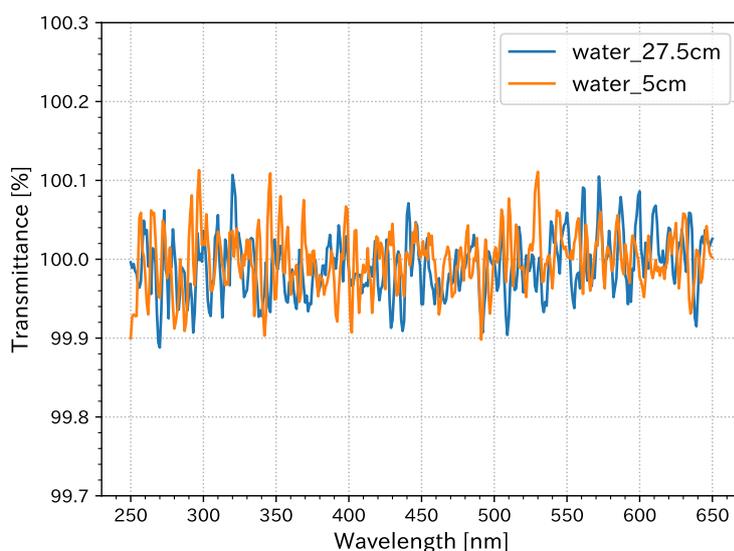


図 6.6 ベースラインの 100% からの変動。27.5 cm セルおよび 5 cm セルについて、純水でベースライン補正を行った直後に純水の透過率を測定した結果を示す。いずれのセルにおいても、変動は $100 \pm 0.1\%$ 程度の範囲に収まっている。

よる測定では再現性、交換の容易さ、コストの観点から純水を用いた。したがって、本研究で示す UV-2600i によるサンプルの透過率は、すべて純水を基準とした相対透過率である。純水を選定した理由の詳細については 6.4 節で述べる。

サンプルを変更する際にはセルの洗浄を行った。洗浄は「中性洗剤によるこすり洗い→アセトンによるすすぎ洗い→乾燥」の順に実施した。また、光が通過する部分である石英窓の状態は測定結果に大きく影響するため、測定前には石英窓に埃が付着していないこと、さらに内側に気泡が存在しないことを確認してから測定を行った。

6.4 測定誤差の評価と基準物質の決定

先行研究 [32] では、装置の安定性やセルの出し入れに起因する誤差が評価され、27.5 cm セルおよび 5 cm セルのいずれにおいても、測定誤差はおおよそ $\pm 0.025 \sim 0.100\%$ pt の範囲に収まると見積もられている。しかし、同研究では装置を借用して測定を行っていたため、セルの洗浄や再組立てに伴う誤差については十分に評価されていなかった。そこで本研究では、より詳細な測定誤差の評価を行った。合わせて、基準物質の候補として空気および純水を比較し、ベースライン補正に用いる基準物質の決定を行った。

6.4.1 装置の性能

まず、光源やベースラインの安定性など、装置の基本的な性能を確認した。

光源の安定性

MPC-2600A の試料側出射口に 5 mm × 5 mm のスリットを取り付けた状態で、光源点灯からベースラインが安定するまでに要する時間を調べた。具体的には、表 6.1 のように、分光光度計本体の電源を入れ光源を点灯させた後、一定時間ごとにベースライン補正を行い、その直後に透過率を測定した。なお、この測定では基準物質として空気を用いた。

測定結果を図 6.7 に示す。図 6.7 の上図は各時刻における空気の透過率、左下図および右下図はそれぞれ各時刻での全波長平均値と標準偏差を示している。左下図から、点灯後 90 分で透過率の平均値が安定することが確認できた。一方、標準偏差には点灯からの時間による大きな変化は見られなかった。これらの結果から、本研究では光源点灯後 120 分経過した時点で光源が十分に安定したとみなし、測定を開始することとした。

ベースラインの時間的安定性

5 mm × 5 mm のスリットを取り付けた状態で、ベースラインを一度設定した後、どの程度の時間ベースラインが安定しているかを調べた。表 6.2 に示すように、ベースライン補正を行った後、一定時間ごとに透過率を測定した。なお、この測定では基準物質として空気を用い、光源点灯後 120 分以上経過してから測定を開始した。

測定結果を図 6.8 に示す。図 6.8 の上段は各時刻における空気の透過率、左下図および右下図はそれぞれ平均値と標準偏差を示している。左下図より、ベースライン補正直後から時間の経過とともに透過率が 100% からずれていく様子が確認できる。上段のグラフを見ると、150 分以降では 330 nm 以上の高波長域において透過率が高くなっていることがわかる。一方、右下図からは、補正後 60 分までは標準偏差にほとんど変化が見られず、60 分を過ぎると徐々に増大していることが確認できる。これらの結果から、補正後 60 分間はベースラインが十分に安定していると判断できる。6.3 節で示した測定手順 1~5 を 1 セットとすると、1 セットあたりの測定時間は約

表 6.1 光源の安定性の測定手順

時刻	測定
15:14	光源点灯
15:19	ベースライン補正
15:20	空気の透過率 (点灯直後)
15:33	ベースライン補正
15:34	空気の透過率 (点灯から 15 分後)
15:48	ベースライン補正
15:49	空気の透過率 (点灯から 30 分後)
16:18	ベースライン補正
16:19	空気の透過率 (点灯から 60 分後)
16:48	ベースライン補正
16:49	空気の透過率 (点灯から 90 分後)
17:18	ベースライン補正
17:19	空気の透過率 (点灯から 120 分後)
17:48	ベースライン補正
17:49	空気の透過率 (点灯から 150 分後)
18:18	ベースライン補正
18:19	空気の透過率 (点灯から 180 分後)

表 6.2 ベースラインの時間的安定性の測定手順

時刻	測定
14:52	ベースライン補正
14:53	空気の透過率 (補正直後)
15:08	空気の透過率 (点灯から 15 分後)
15:23	空気の透過率 (点灯から 30 分後)
15:53	空気の透過率 (点灯から 60 分後)
16:23	空気の透過率 (点灯から 90 分後)
16:53	空気の透過率 (点灯から 120 分後)
17:23	空気の透過率 (点灯から 150 分後)
17:53	空気の透過率 (点灯から 180 分後)

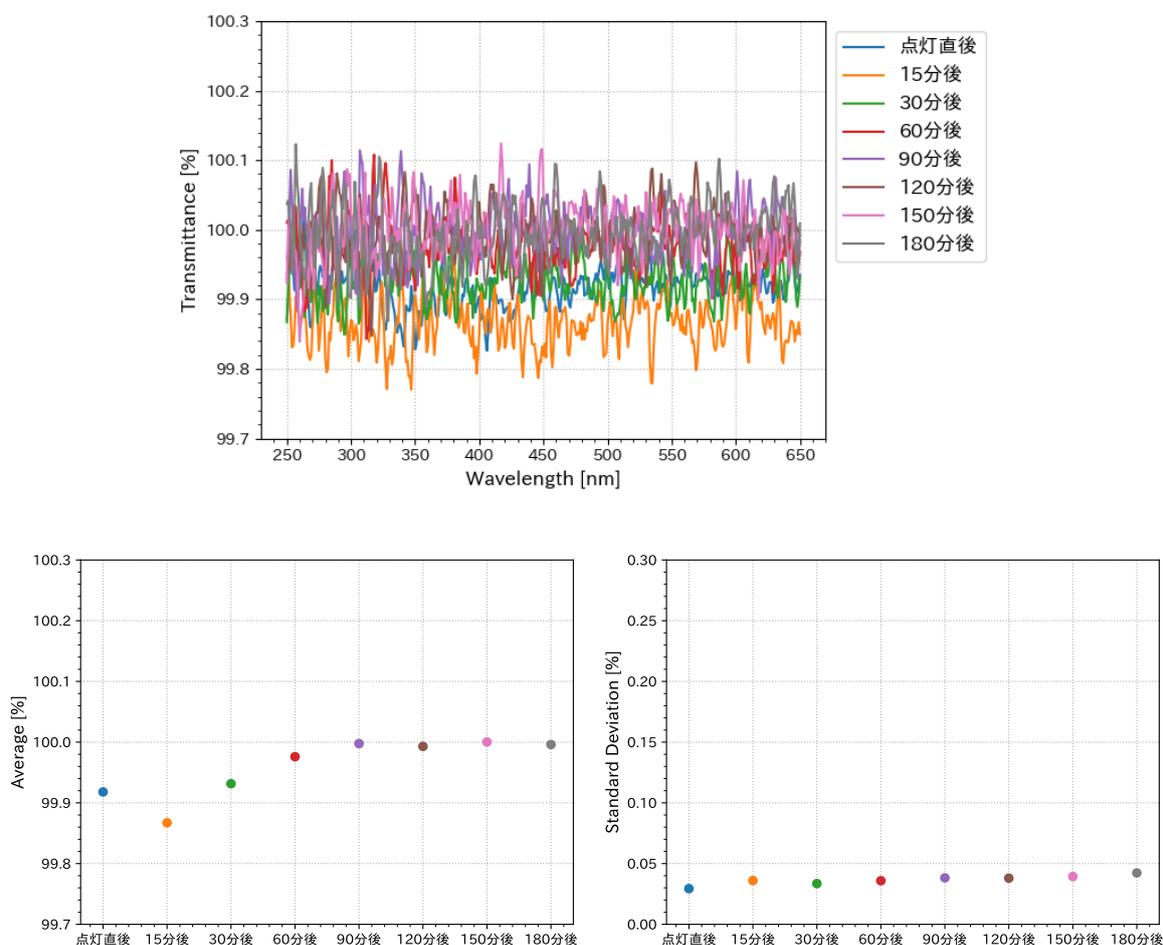


図 6.7 光源点灯から一定時間後のベースライン（上）およびその平均値（左下）と標準偏差（右下）

25 分であり、1 セットの測定時間ではベースラインは十分安定していると考えられる。

6.4.2 測定誤差

次に、サンプルの透過率測定において生じる誤差を評価した。主な誤差の要因として、以下の 5 点が考えられる。

1. 装置の安定性
2. セルの出し入れに伴う光軸に対するセルの位置のずれ
3. 石英窓の歪みによる屈折の変化
4. セル表面の汚れや洗浄操作の影響
5. 温度変化によるサンプルの密度の変化

これらのうち、装置の安定性や人為的操作に起因する誤差を評価するため、27.5 cm セルと 5 cm セルのそれぞれについて、次の 2 種類の測定を独立に行った。

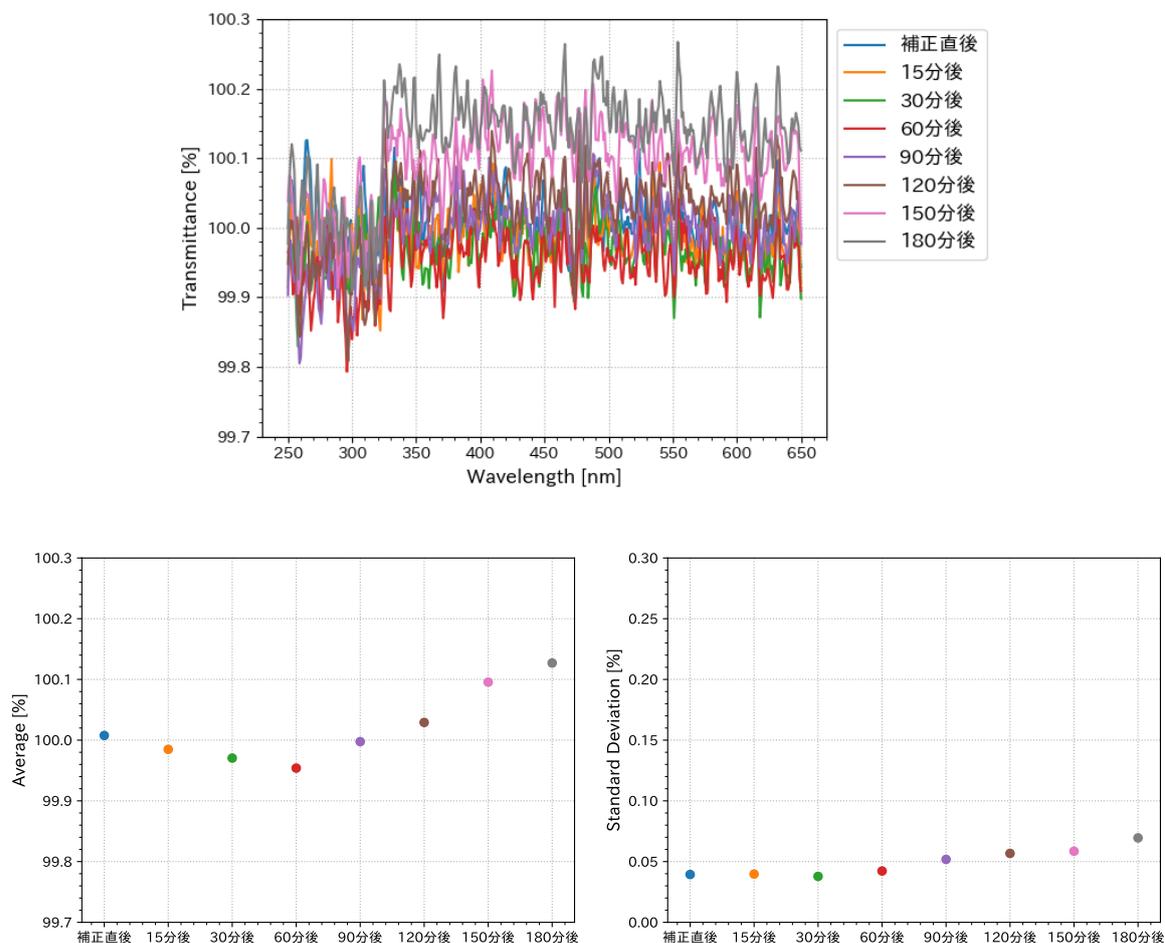


図 6.8 ベースライン補正から一定時間後の空気の透過率（上）およびその平均値（左下）と標準偏差（右下）

- (a) セルを試料室に設置したまま KamLS の透過率を 9 回連続して測定する。
- (b) 測定のたびにセルの「分解→洗浄→組立」を行い、KamLS の透過率を 7 回測定する。

(a) の測定からは要因 (1) に起因する誤差を、(b) の測定からは要因 (1) に加えて、要因 (2)~(4) に起因する誤差を総合的に見積もることができる。要因 (5) については付録 C.1 で詳述するが、本研究では温度変化による透過率への影響は十分に小さいと判断した。

(a) の測定では、純水を基準物質として KamLS の透過率を 9 回測定した。その 9 回の測定結果をもとに算出した波長ごとの標準偏差を図 6.9 に示す。図 6.9 より、標準偏差は 27.5 cm セルで最大 0.06%、5 cm セルで最大 0.08% であることが分かる。いずれのセルにおいても 360 nm 付近で標準偏差が大きくなっているが、これはこの波長領域で KamLS の透過率が急激に低下するためであると考えられる。

(b) の測定では、セルの分解、洗浄、組立の工程をはさみ、純水を基準物質として KamLS の透過率を 7 回測定した。セルの分解時に抜き取った LS は一度ガラス容器に移し、次の測定では再度その LS を使用した。7 回の測定結果から算出した波長ごとの標準偏差を図 6.10 の左図に示

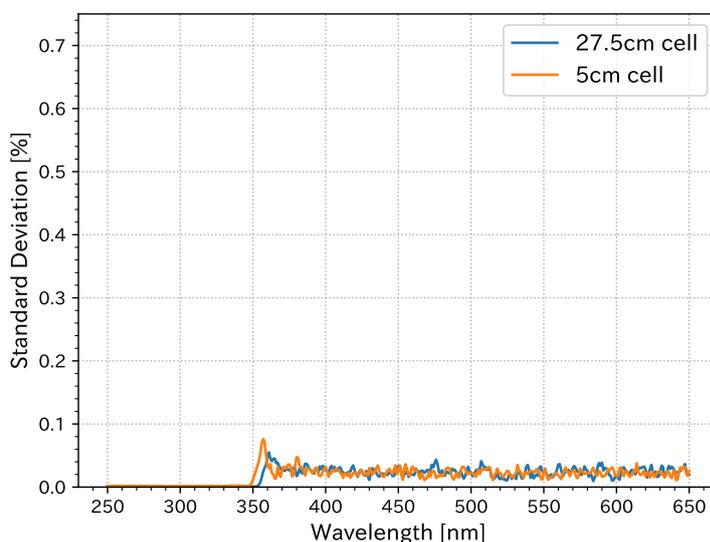


図 6.9 セルを試料室に設置したまま測定した場合の KamLS の透過率の標準偏差。9 回の測定結果から、波長ごとに標準偏差を算出した。

す。図 6.10 左図より、KamLS の透過率が急激に低下する 360~370 nm の波長域では標準偏差が約 0.7% まで増大しているが、それより長波長側では 0.1% 程度となっていることが分かる。この値は先行研究で見積もられた測定誤差と同程度である。(b) の測定は (a) の測定を包含しているため、本研究では図 6.10 左図の結果を用いて、27.5 cm セルおよび 5 cm セルの透過率測定における測定誤差を波長ごとに見積もった。測定誤差の評価に際しては、図 6.10 左図に示した標準偏差に対し、 ± 5 nm の幅で移動平均を計算し、その値を測定誤差とした。移動平均を計算した結果を図 6.10 右図に示す。22.5 cm 透過率に対する測定誤差は、ここで得られた測定誤差を用いて誤差伝播により算出した。

6.4.3 基準物質の決定

空気および純水を比較し、基準物質として用いる物質を決定した。従来の分光光度計 U-3900 では基準物質としてシクロヘキサンを用いていたが、UV-2600i での測定では約 500 ml という比較的大量の液量を必要とするため、コストの観点からシクロヘキサンは使用しなかった。

空気および純水を基準物質とし、6.4.2 項で示した (b) と同様の手順で測定を行い、得られた結果から算出した標準偏差を比較した。本測定では、KamLS の透過率を 7 回ではなく 3 回測定し、3 回の測定結果から標準偏差を算出した。なお、基準物質の検討を行った時点では石英窓が未納品であったため、本測定ではアクリル製の窓を用いて測定を実施した。したがって、純水に関する本測定は 6.4.2 項の測定とは別に行ったものであり、石英窓納品後に石英窓を用いたセルによる測定誤差の再評価として、6.4.2 項に示した測定を改めて実施した。

空気および純水を基準とした場合の標準偏差を図 6.11 に示す。図 6.11 の左図は空気を基準と

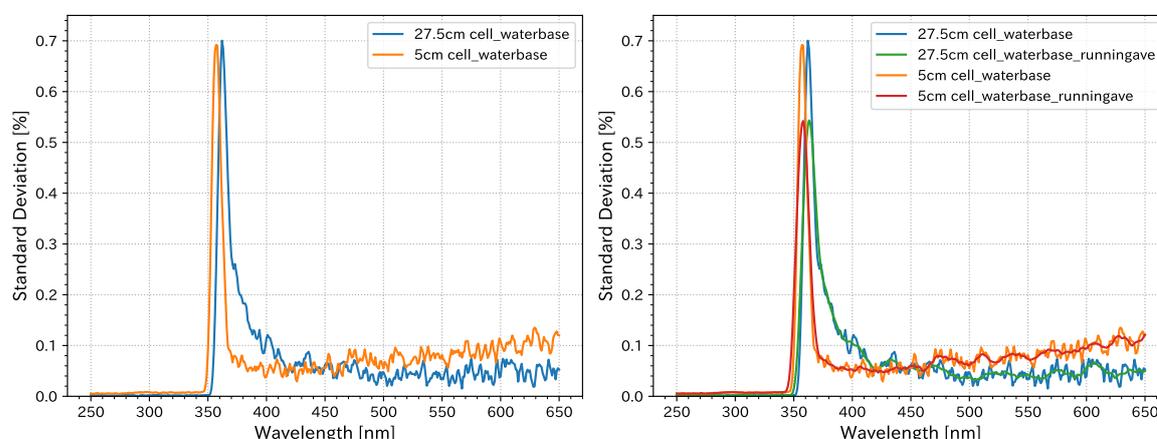


図 6.10 セルの分解、洗浄、組立を行った場合の KamLS の透過率の標準偏差。7 回の測定結果から、波長ごとに標準偏差を算出した。右図は、左図の標準偏差の移動平均を重ね書きした図である。

した場合、右図は純水を基準とした場合の標準偏差である。両者を比較すると、標準偏差が急激に増大する 360~370 nm より長波長側において、5 cm セルではいずれの物質の場合も標準偏差は 0.1% 程度である。一方、27.5 cm セルでは、空気を基準とした場合に最大約 0.18% であるのに対し、純水を基準とした場合は約 0.15% と、わずかに小さい値となっている。さらに、360~370 nm の波長域も含めて比較すると、空気を基準とした場合には 27.5 cm セルで最大 0.26%、5 cm セルで最大 0.30% であるのに対し、純水を基準とした場合には 27.5 cm セルで最大 0.18%、5 cm セルで最大 0.16% と、いずれのセルにおいても空気より低い標準偏差が得られた。本測定は 3 回という限られた測定回数で標準偏差の計算を行っているため、空気および純水のいずれを基準とした場合でも、測定回数を増やせば標準偏差が同程度となる可能性は否定できない。しかし、本研究では、より小さな標準偏差が得られた純水を基準物質として採用することとした。なお、純水は時間経過とともに劣化していくが、1 セットの測定時間内では、明確な透過率の低下は確認されなかった。

6.4.4 U-3900 の測定誤差との比較

U-3900 を用いた測定では 9 cm 透過率を測定誤差 $\pm 0.3\%$ で測定していた。これに対し、UV-2600i では、27.5 cm および 5 cm セルでの測定を図 6.10 右図に示した測定誤差で行うことができる。これらの測定誤差を 6.5 m の経路長に換算し、両分光光度計による測定誤差を比較した結果を図 6.12 に示す。図 6.12 は、PC#0、N12#0、PPO を混合して作成した KamLS の透過率を、それぞれの分光光度計で測定し、6.5 m 透過率に換算した結果である。図を見ると、関心領域において、UV-2600i での測定誤差は U-3900 と比較して大幅に低減されていることが分かる。365 nm より短波長では KamLS の透過率がほぼ 0 であるため、これより長波長側に着目すると、UV-2600i の測定誤差は U-3900 の場合の約 1/3~1/13 に抑えられている。図 3.2 に示し

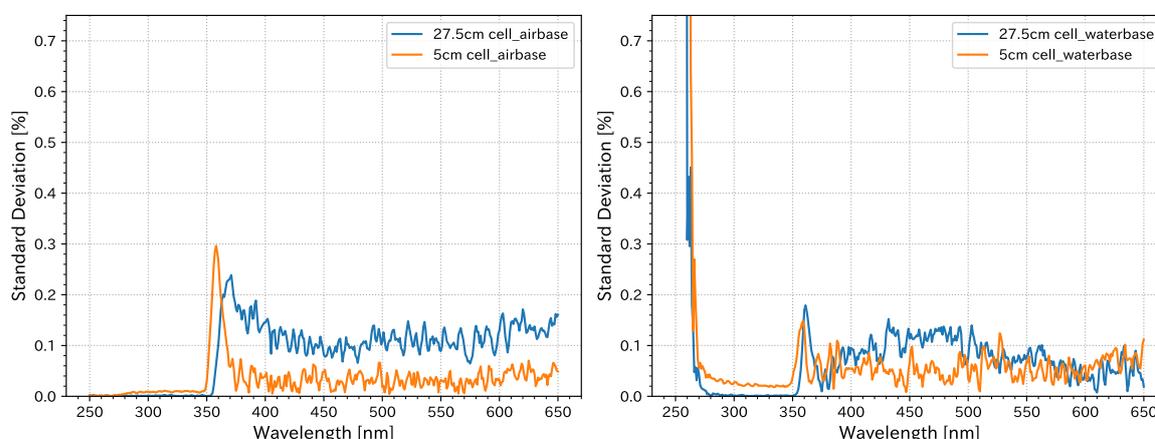


図 6.11 空気または純水を基準物質とした場合の KamLS の透過率の標準偏差。測定のためにセルの「分解→洗浄→組立」を行い、KamLS の透過率を 3 回測定した。左図が空気を基準とした場合、右図が純水を基準とした場合の標準偏差である。

た KamLS の発光スペクトルと HQE-PMT の量子効率の積のピーク波長である 376 nm においては、測定誤差が約 1/4 に低減されている。370 nm 付近では UV-2600i での測定誤差が比較的大きくなるため、長波長側ほどの低減率は得られていないが、関心領域全体で従来の約 1/3～1/13 の測定誤差で透過率を評価できるようになったと結論づけられる。先行研究では UV-2600i での測定誤差が U-3900 の場合の 1/2～1/10 であると評価されているため、本研究で得られた測定誤差は先行研究と同程度と言える。なお、6.5 m 透過率への換算は以下の式 (6.1) により行った。

$$T_{6.5\text{m}} = (T_{x\text{ cm}})^{\frac{650}{x}}$$

$$\delta T_{6.5\text{m}} = \frac{650}{x} \times \frac{|T_{6.5\text{m}}|}{|T_{x\text{ cm}}|} \times \delta T_{x\text{ cm}} \quad (6.1)$$

6.5 蒸留後の PC#1 の透過率

U-3900 を用いた 9 cm 透過率の測定では、蒸留した PC#1 の透過率は 370～450 nm の波長域において PC#0 と誤差の範囲内で一致し、350～370 nm では PC#0 よりもわずかに高い値を示していた。そこで、より高精度な分光光度計である UV-2600i を用いて透過率を測定し、22.5 cm の経路長においても PC#0 と同等以上の透過率を有しているかを調べた。なお、本測定では、UV-2600i を用いて測定を行うために新たに PC#1 の蒸留を実施した。また、第 4 章で示した 9 cm 透過率の測定では PC 単体で測定を行っていたのに対し、本節で述べる 22.5 cm 透過率の測定では、PC に N12#0 および PPO を混合して KamLS を作成し、その透過率を測定した。

図 6.13 に蒸留後の PC#1 を用いて作成した KamLS の 22.5 cm 透過率を示す。図 6.13 より、関心領域において、蒸留後 PC#1 を用いた KamLS の透過率は PC#0 を用いた KamLS の透過率と誤差の範囲内で一致していることが分かる。22.5 cm 透過率から算出した実効透過率 $T_{\text{eff},22.5\text{cm}}$

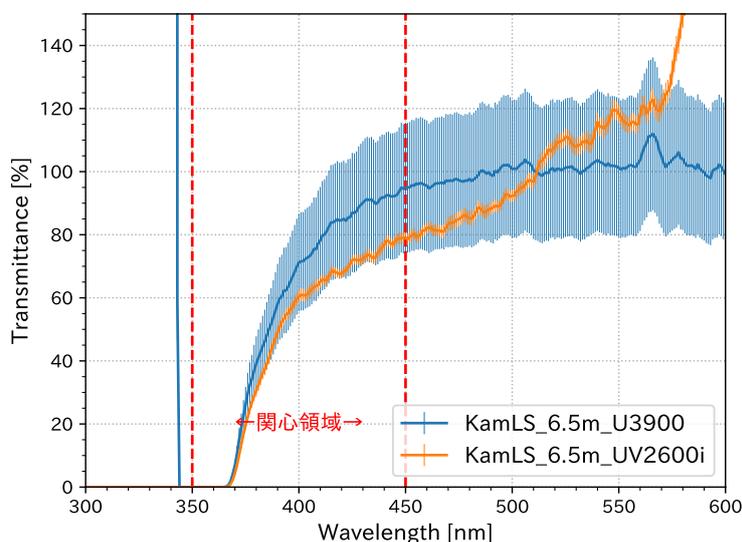


図 6.12 U-3900 と UV-2600i の測定誤差の比較。それぞれの分光光度計で得られた透過率を 6.5 m に換算して示している。サンプルは PC#0、N12#0、PPO から作成した KamLS である。UV-2600i では、U-3900 と比較して関心領域で測定誤差が 1/3～1/13 程度に低減されている。

は、PC#0 を用いた KamLS で $81.4 \pm 0.3\%$ 、PC#1 を用いた KamLS で $80.3 \pm 0.3\%$ 、蒸留後 PC#1 を用いた KamLS で $81.6 \pm 0.3\%$ となり、蒸留後 PC#1 を用いた KamLS の実効透過率は PC#0 を用いた場合と誤差の範囲内で一致することが確認された。なお、実効透過率の誤差は、22.5 cm 透過率の測定誤差から誤差伝播により計算した。以上より、22.5 cm の経路長においても、蒸留後の PC#1 は PC#0 と同等の透過率を有していることが確認できた。

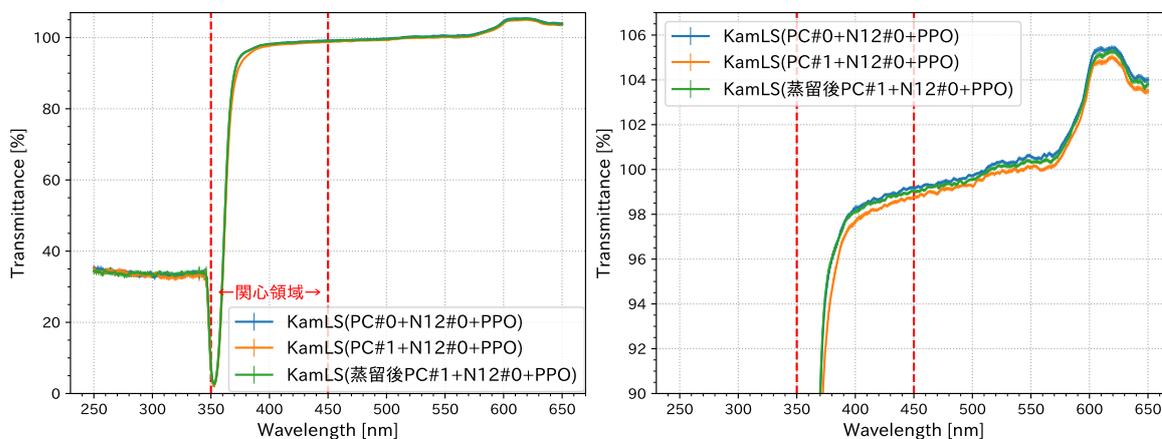


図 6.13 蒸留後の PC#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率。右図は左図の拡大図である。関心領域で、蒸留後 PC#1 を使用した KamLS の透過率は PC#0 を使用した KamLS の透過率と誤差の範囲内で一致している。

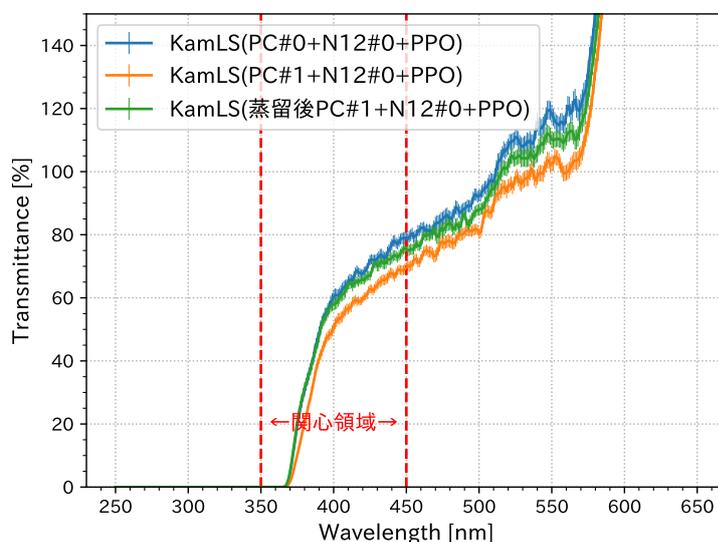


図 6.14 蒸留後の PC#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率。22.5 cm 透過率から式 (6.1) により 6.5 m 透過率へと換算した。

図 6.13 に示した 22.5 cm 透過率を 6.5 m 透過率に換算したグラフを図 6.14 に示す。図 6.14 を見ると、6.5 m の経路長においても蒸留後の PC#1 の透過率は PC#0 と同程度となっていることが分かる。この 6.5 m 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ は、PC#0 の場合で $33.3 \pm 1.2\%$ 、PC#1 の場合で $27.1 \pm 1.0\%$ 、蒸留後 PC#1 の場合で $32.7 \pm 1.2\%$ となった。蒸留後 PC#1 の実効透過率は蒸留前と比較すると約 20% 向上しており、目標値である PC#0 と誤差の範囲内で一致している。したがって、PC#1 の透過率向上に対して蒸留が有効であると言える。以上より、PC#1 の透過率向上には蒸留が効果的であり、実際の KamLAND 検出器スケールにおいても蒸留した PC#1 は高純度品と同等の透過率を持ちうると結論づけた。

6.6 シリカゲルを用いた不純物除去後の N12#1 の透過率

9 cm 透過率の測定では、関心領域において、シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 と N12#0 の透過率の間に差は確認されなかった。本節では、シリカゲル処理後の N12#1 を用いて作成した KamLS の 22.5 cm 透過率を測定し、より長い経路長において両者の差が検出されるかを調査した結果について述べる。なお、第 5 章で示した 9 cm 透過率の測定では N12 単体で測定を行っていたが、本測定では N12 に PC#0 および PPO を混ぜて KamLS を作成し、その KamLS の透過率を測定した。

図 6.15 にシリカゲル処理後の N12#1 を用いて作成した KamLS の 22.5 cm 透過率を示す。図 6.15 より、シリカゲル処理前には 390 nm 付近から低下していた透過率が、シリカゲル処理後には N12#0 と同等レベルまで向上していることが分かる。特に、380 nm 付近では N12#0 をわずかに上回る透過率が得られている。22.5 cm 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},22.5\text{cm}}$ は、

N12#0 の場合で $81.4 \pm 0.3\%$ 、N12#1 の場合で $77.5 \pm 0.3\%$ 、シリカゲル処理後 N12#1 の場合で $82.6 \pm 0.3\%$ となり、シリカゲル処理後 N12#1 の実効透過率は N12#0 の値よりもわずかに高い値を示した。以上より、22.5 cm の経路長においても、シリカゲルを用いた不純物除去により N12#1 の透過率が N12#0 と同等以上まで向上することが確かめられた。

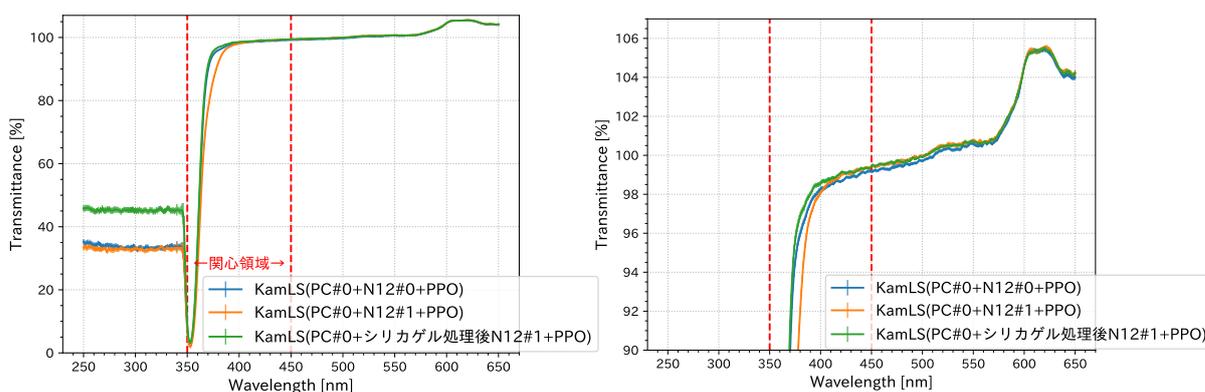


図 6.15 シリカゲルによる不純物除去後の N12#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率。右図は左図の拡大図である。関心領域でシリカゲル処理後 N12#1 の透過率は N12#0 と同等以上となっている。

図 6.15 に示した 22.5 cm 透過率を 6.5 m 透過率に換算した結果を図 6.16 に示す。図 6.16 より、シリカゲル処理をすることによって、6.5 m の経路長においても N12#1 の透過率が N12#0 と同等レベルまで向上していることが分かる。6.5 m 透過率から計算した実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ は、N12#0 の場合で $33.3 \pm 1.2\%$ 、N12#1 の場合で $28.1 \pm 0.9\%$ 、シリカゲル処理後 N12#1 の場合で $38.3 \pm 1.5\%$ であり、シリカゲル処理後 N12#1 の実効透過率は N12#0 よりも高い値を示している。以上より、シリカゲルによる不純物除去は N12#1 の光学特性向上に有効であり、KamLAND 検出器スケールにおいて、シリカゲルにより N12#1 の光学特性を N12#0 と同等以上まで改善できることが示された。

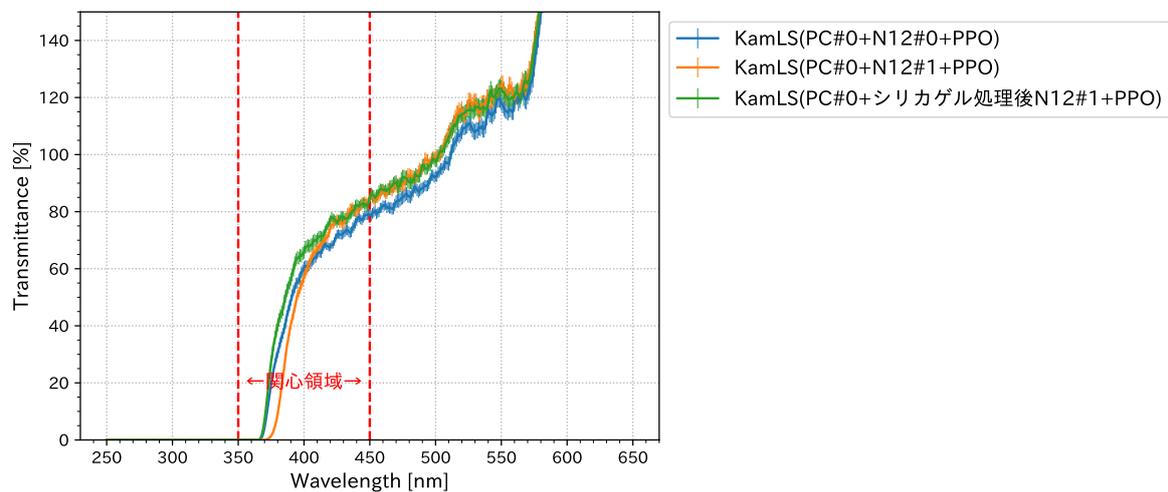


図 6.16 シリカゲル処理後の N12#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率。22.5 cm 透過率から式 (6.1) により 6.5 m 透過率へと換算した。

第7章

結論

本研究では、KamLAND 蒸留塔で蒸留された KamLS 成分の光学特性を向上させることを目指して、複数の不純物除去方法を試験し、それぞれの方法による光学特性の改善効果を評価した。本章ではまず、前章までで得られた結果のまとめとして、不純物除去を施した PC#1 および N12#1 の両方を混合して作成した KamLS の光学特性について述べる。続いて、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題について言及する。

7.1 蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を用いた KamLS の光学特性

これまでの章で述べた通り、PC#1 の光学特性は蒸留により、N12#1 の光学特性はシリカゲルにより、それぞれ目標である高純度試薬と同等の水準まで向上した。さらに、透過率については、実際の KamLAND 検出器スケールに換算した場合においても不純物除去後の PC#1 および N12#1 がそれぞれ PC#0、N12#0 と遜色ない透過率を有することを確認した。本節では、蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 の両方を用いて作成した KamLS の光学特性を測定し、PC#1 および N12#1 の双方に不純物除去を施した場合にどの程度まで光学特性が向上するかを評価した結果について述べる。

透過率

図 7.1 に蒸留後 PC#1、シリカゲル処理後 N12#1 および PPO を混合して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率を示す。図 7.1 より、不純物除去を行っていない PC#1 および N12#1 から作成した KamLS の透過率は、高純度試薬から作成した KamLS の透過率と比較すると、410 nm 付近から急激に低下していることが分かる。これに対し、蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 から作成した KamLS の透過率は、高純度試薬から作成した KamLS と同等の高い透過率を維持しており、蒸留およびシリカゲル処理によって透過率が大きく向上したことが確認できる。また、22.5 cm 透過率から算出した実効透過率 $T_{\text{eff},22.5\text{cm}}$ は、PC#0+N12#0 の場合で $81.4 \pm 0.3\%$ 、PC#1+N12#1 の場合で $76.4 \pm 0.3\%$ 、蒸留後 PC#1+シリカゲル処理後 N12#1 の場

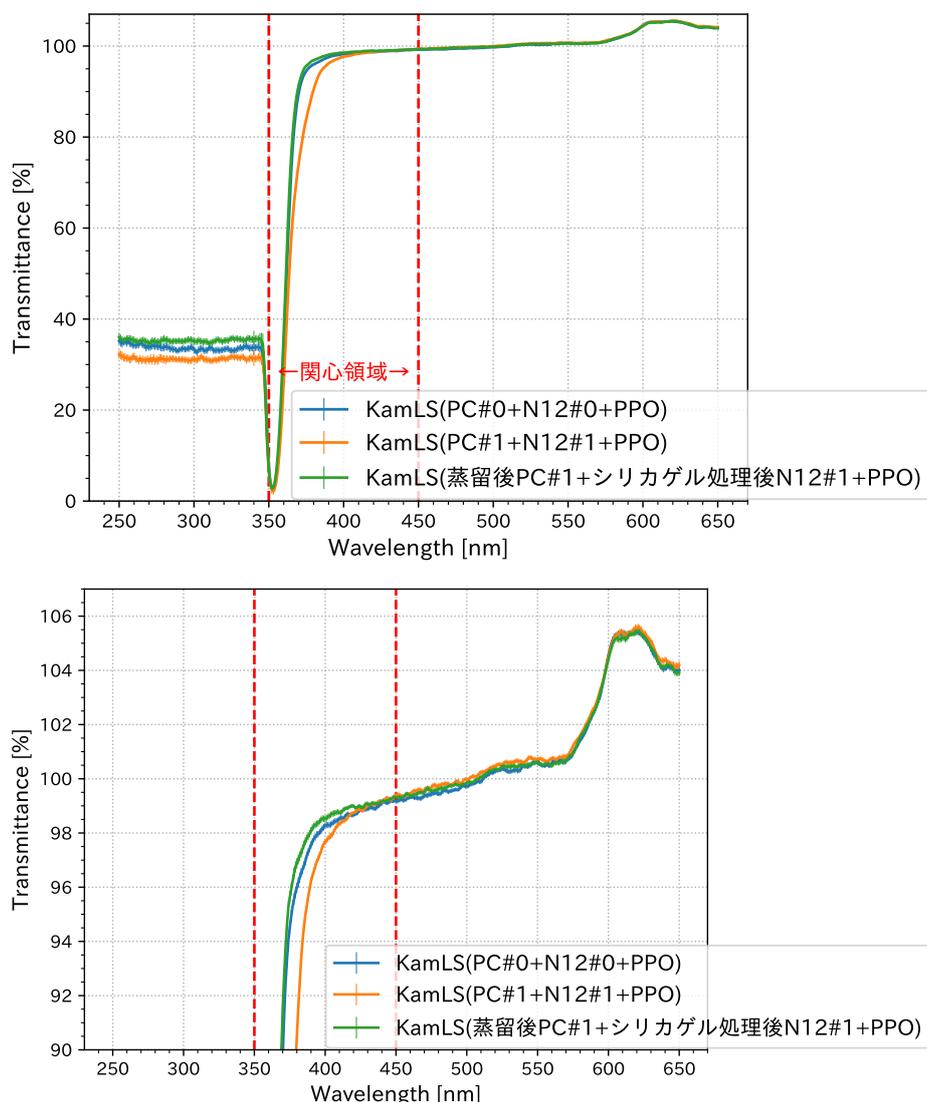


図 7.1 蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の 22.5 cm 透過率。下段は上段の拡大図である。関心領域において、不純物除去前の透過率から大きく向上し、高純度試薬から作成した KamLS と同等、もしくはそれ以上となっていることが分かる。

合で $82.6 \pm 0.3\%$ となり、蒸留後 PC#1+ シリカゲル処理後 N12#1 の実効透過率は、PC#0+N12#0 より高い値を示した。これより、22.5 cm の経路長において、不純物除去を施した PC#1 と N12#1 から作成した KamLS は、高純度試薬由来の KamLS を上回る透過率を有していることが分かる。

図 7.2 に 22.5 cm 透過率を 6.5 m 透過率に換算した結果を示す。この 6.5 m 透過率から算出した実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ は、PC#0+N12#0 の場合で $33.3 \pm 1.2\%$ 、PC#1+N12#1 の場合で $24.9 \pm 0.8\%$ 、蒸留後 PC#1+ シリカゲル処理後 N12#1 の場合で $38.1 \pm 1.5\%$ となり、6.5 m の経路長においても、蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を用いた KamLS の実効透過率が PC#0+N12#0 の場合と同等以上になりうることが示唆された。

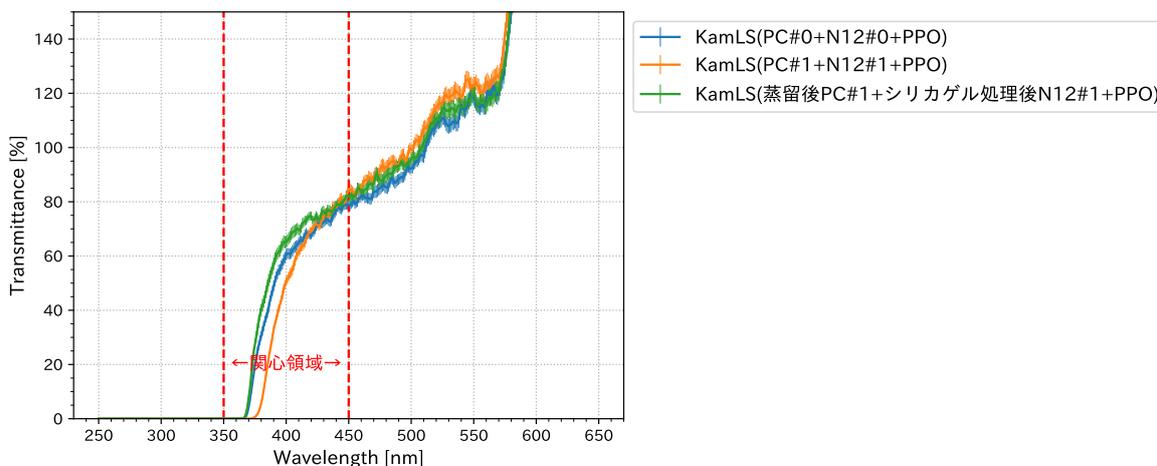


図 7.2 蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の 6.5 m 透過率。22.5 cm 透過率から式 (6.1) により 6.5 m 透過率へと換算した。

以上より、PC#1 に対して蒸留、N12#1 に対してシリカゲルによる吸着法を実施することで、実際の KamLAND 検出器スケールにおいても高純度試薬と同等以上の透過率が実現可能であると考えられる。なお、5.5 節で述べた通り、KamLAND でのシリカゲルの実装においては、シリカゲル使用後に蒸留を行う運用が望ましいと考えられる。この点を踏まえると、蒸留後 N12#1 を用いた KamLS の 22.5 cm 透過率の測定も重要であるが、測定に必要な試料量が多く、実験室での蒸留による精製が困難であったため、本研究では測定を行うことができなかった。

発光量

表 7.1 に、PC#1 および N12#1 から作成した KamLS、ならびに蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 から作成した KamLS の発光量を測定した結果を示す。なお、PC#0 および N12#0 から作成した KamLS の発光量は 3.2 節で示した測定値である。表 7.1 より、蒸留およびシリカゲルにより発光量が $22.8 \pm 3.9\%$ 増加していることが分かる。さらに、目標値である高純度試薬から作成した KamLS の発光量と比較すると、誤差の範囲内で一致している。

表 7.1 蒸留後 PC#1 およびシリカゲル処理後 N12#1 を使用して作成した KamLS の発光量

サンプル	発光量 [pC]
KamLS (PC#0+N12#0+PPO)	45.4 ± 1.0
KamLS (PC#1+N12#1+PPO)	36.9 ± 1.0
KamLS (蒸留後 PC#1+ シリカゲル処理後 N12#1+PPO)	45.3 ± 1.0

これまでの透過率および発光量の測定結果を図 7.3 に示す。図 7.3 から、PC#1 に対する蒸留、N12#1 に対するシリカゲル吸着法は光学特性向上に有効であり、これら二つの不純物除去方法を実施することで、現状の KamLS の性能を高純度試薬から作成した KamLS と同等、もしくはそ

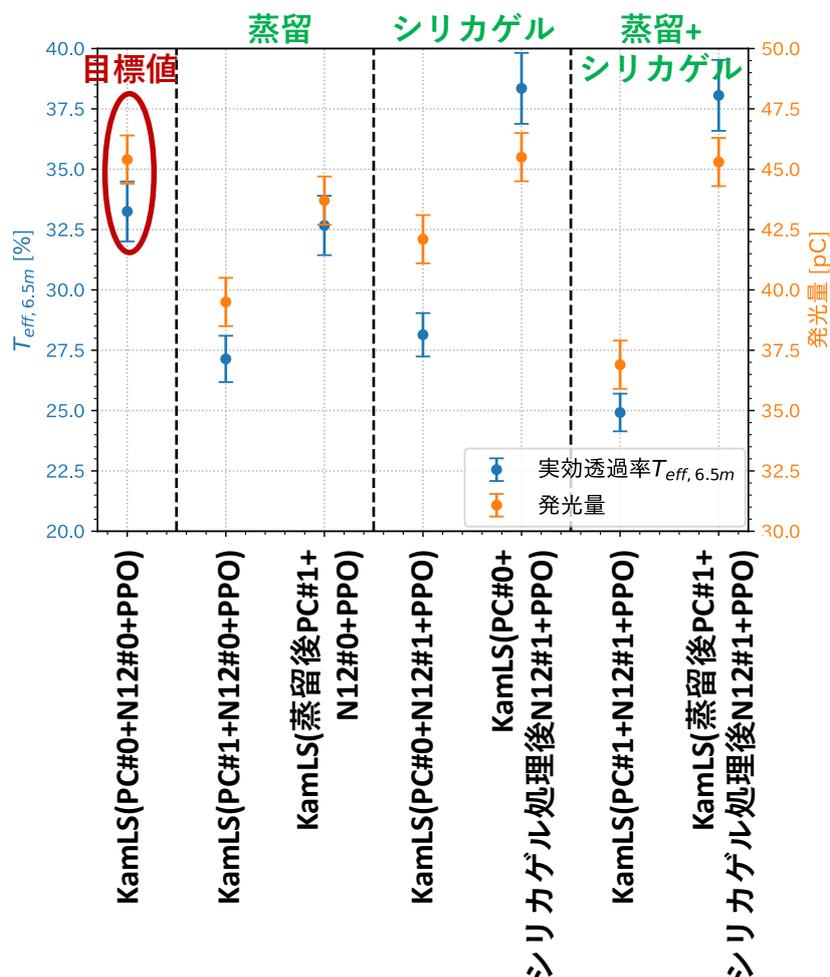


図 7.3 蒸留およびシリカゲル処理後の KamLS の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ と発光量。不純物除去を施した PC#1 および N12#1 を用いた KamLS の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ と発光量を示した。蒸留およびシリカゲル処理によって、光学特性が目標値と同等、もしくはそれ以上まで向上している。

れ以上の水準まで向上させられることが示された。

もともとの課題は「KamLS の劣化により KamLAND 全体での検出光量が約 24% 低下した」ことであったが、蒸留とシリカゲル吸着法の両方を行った場合には、発光量のみで $22.8 \pm 3.9\%$ 増加しており、発光量の増加のみでも低下した検出光量の大部分を改善できると考えられる。透過率については、本研究での測定結果は PPO の吸収・再発光を考慮していない値であるが、KamLAND では吸収・再発光過程を経た光も検出される。そのため、実際の検出器でどの程度の光量増加が見込めるかを評価するにはシミュレーションが必要となり、これは今後の課題である。

なお、吸収・再発光されずに PMT に直接届く光（直接光）が増えることは、事象再構成が行いやすくなることを意味する。測定結果から、実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ と発光量の積により直接光を評価すると、蒸留とシリカゲル処理の両方を行った場合には、 1.9 ± 0.1 倍となるという結果が得られた。

7.2 KamLS 成分の光学特性向上についての結論

本研究では、放射性不純物除去のため KamLAND 蒸留塔で実施された蒸留により低下している KamLS の光学特性向上を目指し、現状の KamLS 成分の透過率および発光量の評価、複数の不純物除去方法による光学特性向上の検証、光学特性劣化原因物質の特定、長い経路長における高精度な透過率測定を行なった。長経路長での高精度透過率測定にあたっては、新たに分光光度計 UV-2600i を導入し、経路長 22.5 cm での透過率測定手法を確立した。この際、先行研究からセルの光透過面の材質を石英に変更するとともに、先行研究では十分に検証できていなかった誤差要因を含めて測定誤差の詳細な見積もりを行った。その結果、従来の経路長 9 cm での透過率測定と比較して、約 1/3~1/13 の測定誤差で透過率を評価することが可能となり、長い経路長における高精度な透過率測定を実現した。

現状の KamLS 成分の光学特性評価として、KamLAND 蒸留塔で蒸留された PC(PC#1) および N12 (N12#1) の透過率と KamLS にした際の発光量を測定した。その結果、いずれの成分においても透過率および発光量の両方が低下していることを明らかにした。さらに、GC 分析により、本来含まれていないと考えられる不純物が PC#1 および N12#1 中に存在していることを確認した。

これらの不純物を除去するため、実験室での蒸留、液液抽出、および種々の吸着剤を用いた吸着法を試験し、不純物除去後の光学特性を評価した。PC#1 に対しては蒸留が最も有効であるという結果が得られ、蒸留後には実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ が $93.8 \pm 0.3\%$ 、KamLS とした際の発光量が 43.7 ± 1.0 pC と、目標値と同等水準まで向上することを確認した。さらに、長い経路長での高精度透過率測定により、蒸留後 PC#1 を用いた KamLS の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ が $32.7 \pm 1.2\%$ となり、PC#0 を用いた KamLS の値 ($33.3 \pm 1.2\%$) と誤差を考慮するとほとんど一致することが分かった。これより、実際の KamLAND 検出器スケールにおいても、蒸留後 PC#1 が高純度試薬と同等の性能を有することを示した。

PC#1 中の光学特性劣化要因となっている不純物については、PC よりも高沸点の不純物が透過率および発光量の低下に寄与している可能性が高いことを示した。さらに、透過率が向上した不純物除去方法において共通して除去されている GC ピークに着目し、GC ピーク面積に対する実効透過率の傾向を調べることで、PC より高沸点の成分に対応する 4 つの GC ピークが透過率劣化要因である可能性を示した。これら 4 つのピーク面積の和を、PC ピーク面積の 0.01% 以下にするように蒸留条件を最適化することで、KamLAND 蒸留塔においても PC#1 の光学特性を改善できると考えられる。

一方、N12#1 に対しては、シリカゲルを用いた吸着法が最も効果的な不純物除去方法であることが分かった。シリカゲル処理後には、実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ が $99.8 \pm 0.3\%$ 、KamLS とした際の発光量が 45.5 ± 1.0 pC となり、目標値と同等水準まで光学特性が向上することを確認した。さらに、22.5 cm 透過率の測定から、シリカゲル処理後 N12#1 を用いた KamLS の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ が $38.3 \pm 1.5\%$ となり、実際の KamLAND 検出器スケールにおいても高純度試薬と同等、もしくはそれ以上の性能を発揮しうることを示した。実際のシリカゲルの運用については、KamLAND2-Zen 実験において PC#1 と N12#1 の混合液を蒸留することが決定していることを

踏まえると、KamLAND 蒸留塔の PC 塔と NP 塔の釜をつなぐ配管にシリカゲルを設置することが有効であると考えられる。この配置により光学特性の向上が期待できるとともに、シリカゲルから放射性不純物が溶出した場合でも蒸留によってその影響を低減できると予想される。

N12#1 中の光学特性を劣化させている不純物の特定については、蒸留の試験結果から、N12 より低沸点および高沸点の不純物の両方が存在している可能性が示唆されたが、GC 分析による明確な同定には至らなかった。この結果は、劣化要因となる不純物が FID に対して感度の低い物質、極微量でも強い吸収を持つ物質、GC では検出困難な不揮発性物質である可能性を示していると考えられる。

さらに、現状の KamLS (PC#1+N12#1+PPO) の実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ が $24.9 \pm 0.8\%$ 、発光量が 36.9 ± 1.0 pC であるのに対し、PC#1 に対して蒸留、N12#1 に対してシリカゲル処理を施すことで、実効透過率 $T_{\text{eff},6.5\text{m}}$ を $38.1 \pm 1.5\%$ 、発光量を 45.3 ± 1.0 pC まで向上させられることを確認した。これは目標値を上回る光学特性であり、KamLAND2-Zen 実験において使用可能な性能を有していることを示す結果である。発光量のみを考慮しても $22.8 \pm 3.9\%$ 増加しており、透過率も向上しているため、蒸留とシリカゲルにより「検出光量の約 24% 低下」という課題を解決できると考えられる。

7.3 今後の課題

本研究では、蒸留により PC#1 の光学特性を向上させられることを示した。しかし、本研究で実施した蒸留は実験室レベルでの試験であり、実際の KamLAND 蒸留塔における蒸留条件やパラメータの最適化には至っていない。そのため、今後は実機に近い条件を再現できる蒸留装置を用い、還流比などの蒸留パラメータを制御しながら、光学特性向上に最適な条件を探索する必要がある。

また、N12#1 のシリカゲルによる不純物除去についても、最適化が必要である。本研究では試験的に 24 時間静置による吸着法を採用したが、KamLAND での実装を想定した場合、必要な吸着剤量や、液体の流速などの最適化を行う必要がある。加えて、低バックグラウンドが要求される KamLAND2-Zen 実験においては、シリカゲルからの放射性不純物の溶出の有無を評価することが不可欠であり、今後の重要な調査課題である。

加えて、KamLAND での実運用を想定した光学特性向上の検証も今後の課題である。本研究では PC 単体での蒸留を行ったが、実際の運用で予定されている PC#1 と N12#1 の混合状態での蒸留において、PC#1 の光学特性が単体時と同様に向上するかを検証する必要がある。さらに、混合液を蒸留した後の残留液に対してシリカゲル処理を施し、その後に蒸留を行うという実運用を模した工程によって、N12#1 の光学特性が最終的にどこまで改善するかについても調査が求められる。

蒸留とシリカゲル吸着法により KamLAND での検出光量がどの程度向上するのかについても評価する必要がある。本研究で測定した透過率は吸収・再発光を考慮していない値であるが、KamLAND では吸収・再発光された光も検出される。そのため、吸収・再発光効果も含めた検出光量を評価するためにシミュレーションを行う必要がある。

不純物の特定に関しても課題が残っている。本研究では光学特性を劣化させている不純物の具体的な化学種の特定には至らなかったが、これらを特定することにより沸点や分子径といった不純物除去に有用な情報を得ることが可能となる。本研究において、蒸留により PC#1 および N12#1 の光学特性が向上することが確認されたことから、蒸留そのものが原理的に問題のない手法であることは示されている。不純物を特定し、混入・生成経路を明らかにすることで、KamLAND 蒸留塔での蒸留により光学特性が劣化してしまった根本原因の解明につながると期待される。

付録 A

A.1 不純物除去後の PC#1 の成分

本節では、4.4 節では示さなかった、液液抽出、活性炭、活性白土、MS3A1/16 による不純物除去後の PC#1 のガスクロマトグラムについて述べる。

液液抽出

図 A.1 に液液抽出後の PC#1 のガスクロマトグラムを示す。図 A.1 より、液液抽出の前後で、クロマトグラムに顕著な変化は見られないことが分かる。

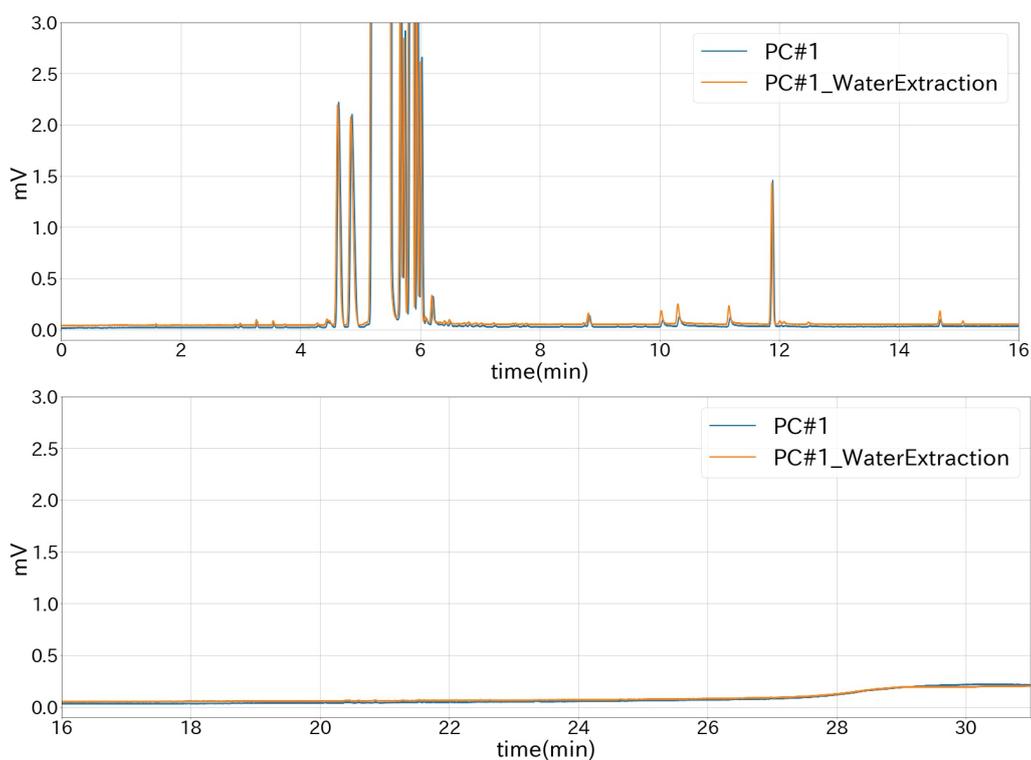


図 A.1 PC#1 および液液抽出後の PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

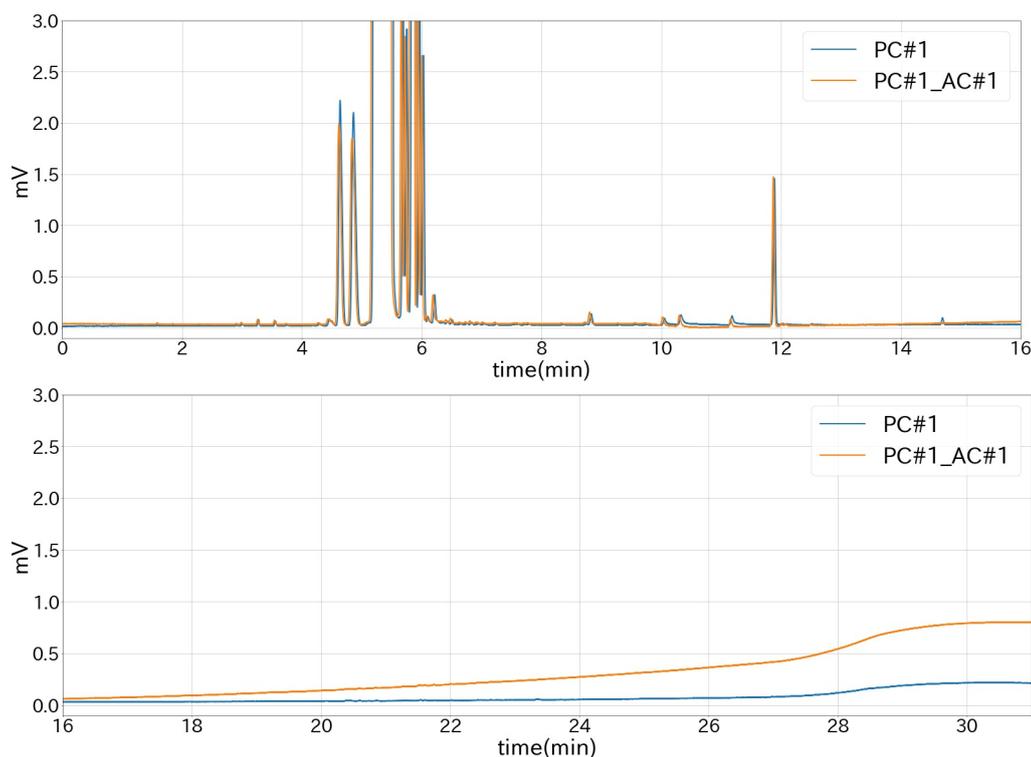


図 A.2 PC#1 および AC#1 処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

活性炭

AC#1～AC#4 を用いて不純物除去を行った後の PC#1 のクロマトグラムを、それぞれ図 A.2～A.5 に示す。不純物除去前後を比較すると、いずれの活性炭を用いた場合でもピーク 20 が消失しており、活性炭により一部の不純物が除去されたことが分かる。しかし、その他のピークについては、全ての活性炭において PC に対応するピーク 8 が約 0.1～0.2%pt 減少しているほか、AC#3 および AC#4 ではピーク 14 が約 0.002%pt、AC#1 ではピーク 17、18 がそれぞれ約 0.003%pt 減少している程度であり、明確な消失や大幅な減少は確認されなかった。一方、ピーク面積の増加としては、AC#2 でピーク 4 および 5、AC#1 でピーク 15、全ての活性炭においてピーク 16 が約 0.002～0.003%pt 増加しており、これらの成分がわずかに濃縮されていることが分かる。

以上より、いずれの活性炭を用いた場合においても透過率は大きく低下していたが、これは不純物の一部が除去された一方で、他の不純物が濃縮されたことにより、結果として透過率が低下した可能性を示唆している。また、FID では検出できない成分が活性炭から溶け出し、透過率に影響を与えた可能性も考えられる。

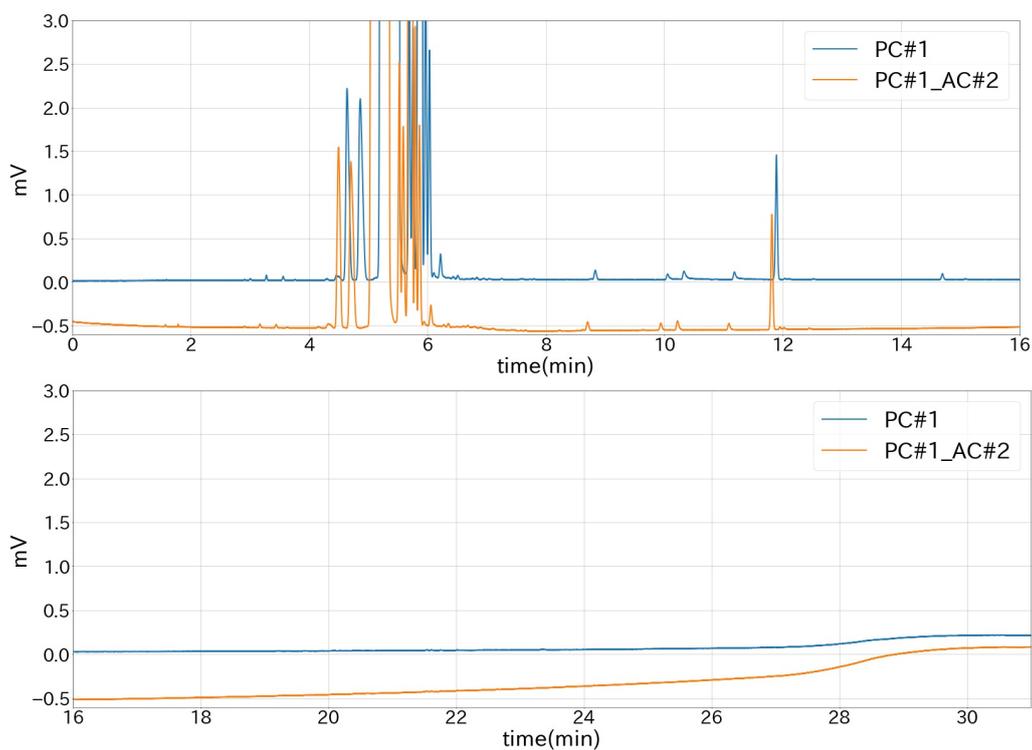


図 A.3 PC#1 および AC#2 処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

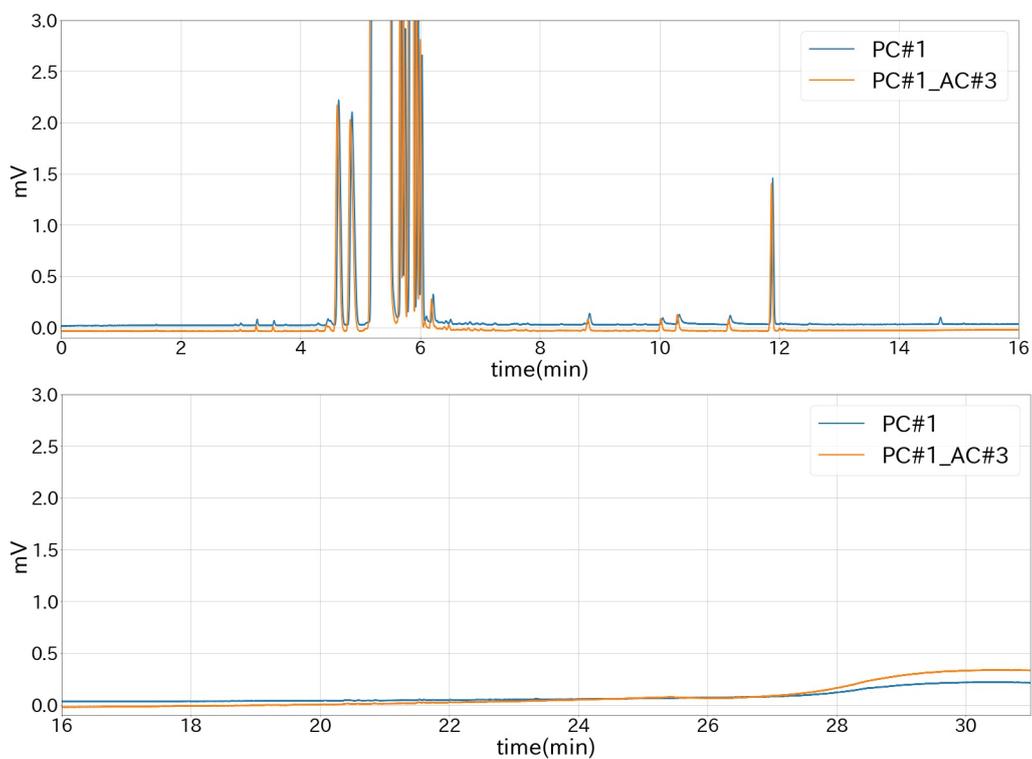


図 A.4 PC#1 および AC#3 処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

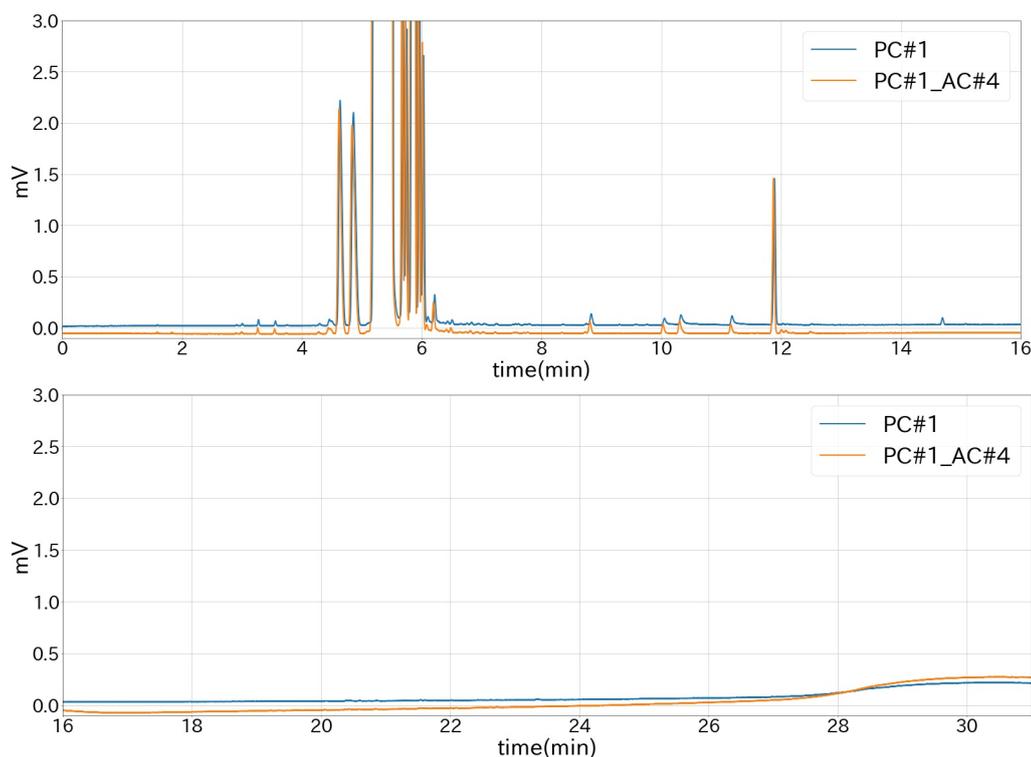


図 A.5 PC#1 および AC#4 処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

活性白土

活性白土を用いて不純物除去を行った後の PC#1 のクロマトグラムを図 A.6 に示す。不純物除去前後のクロマトグラムを比較すると、ピーク 20 が消失しており、一部の不純物が除去されたことが分かる。一方で、保持時間 21～25 分の位置に活性白土処理前には見られなかったピークが新たに出現しており、活性白土から不純物が溶け出したことが示唆される。これらの溶出した不純物により光の散乱または吸収が生じ、透過率が低下した可能性が考えられる。

MS3A1/16

MS3A1/16 を用いて不純物除去を行った後の PC#1 のクロマトグラムを図 A.7 に示す。不純物除去前後を比較すると、ピーク 20 が消失しており、対応する不純物が除去されたことが分かる。ピーク 20 以外では、ピーク 17 およびピーク 18 がいずれも約 0.002%pt 減少しているのみであり、その他のピークは MS3A1/16 使用前とほとんど変化していない。一方、透過率は大幅に減少していたことから、FID では検出できない不純物が溶出し、透過率に影響を与えた可能性が考えられる。

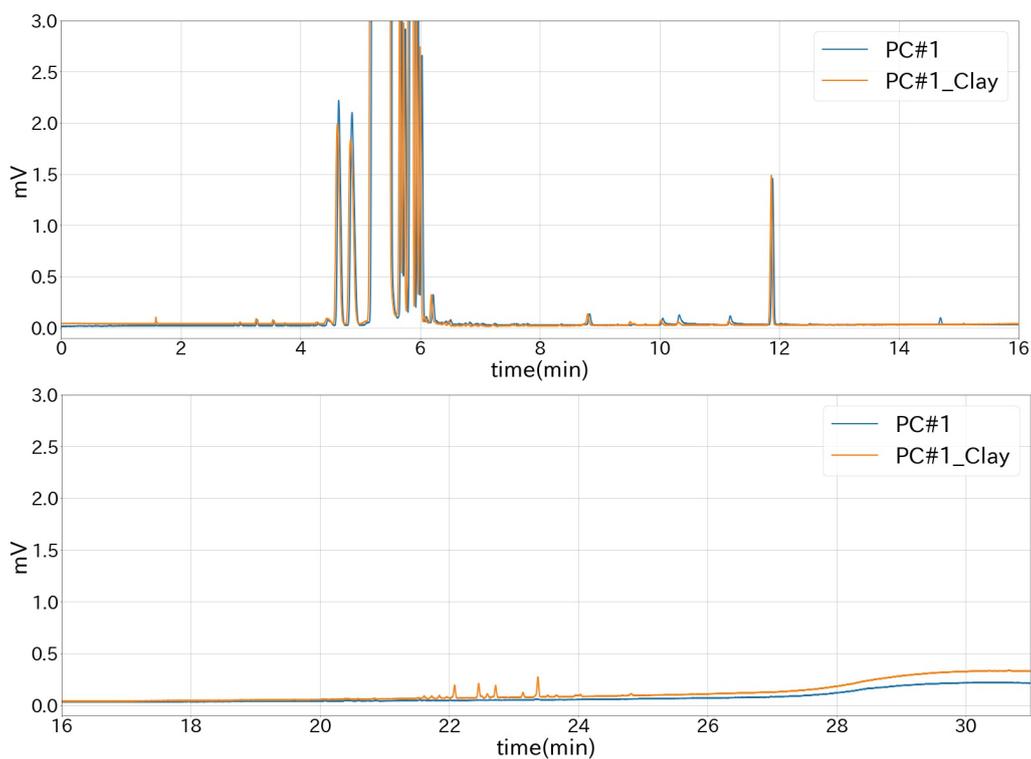


図 A.6 PC#1 および活性白土処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

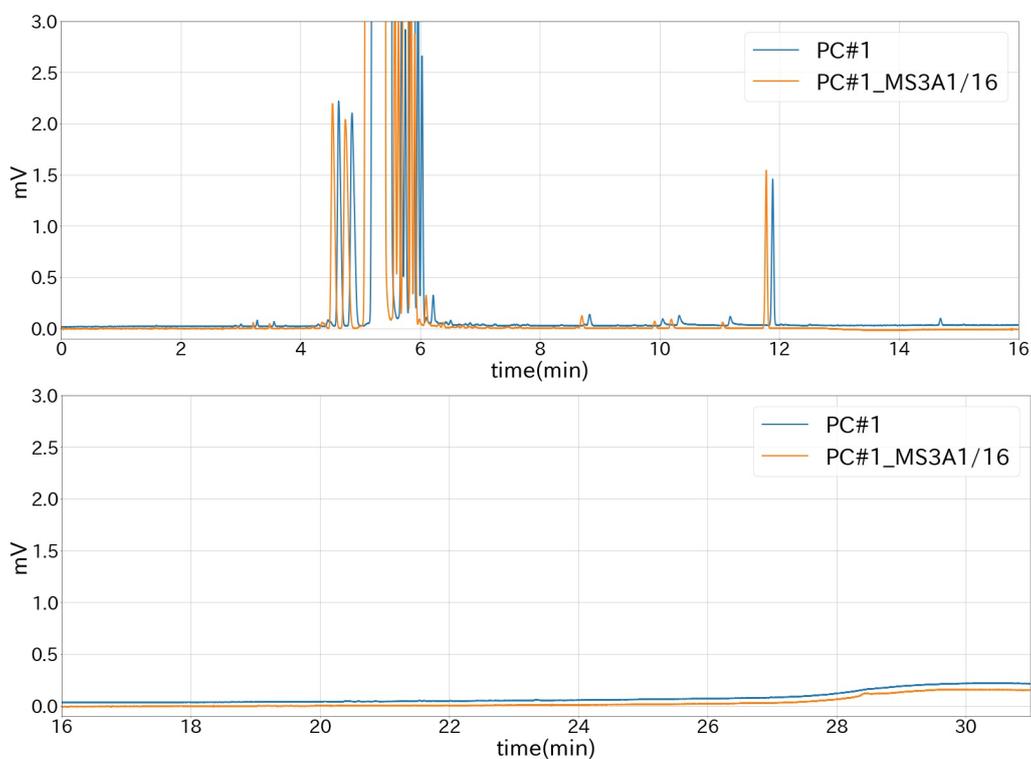
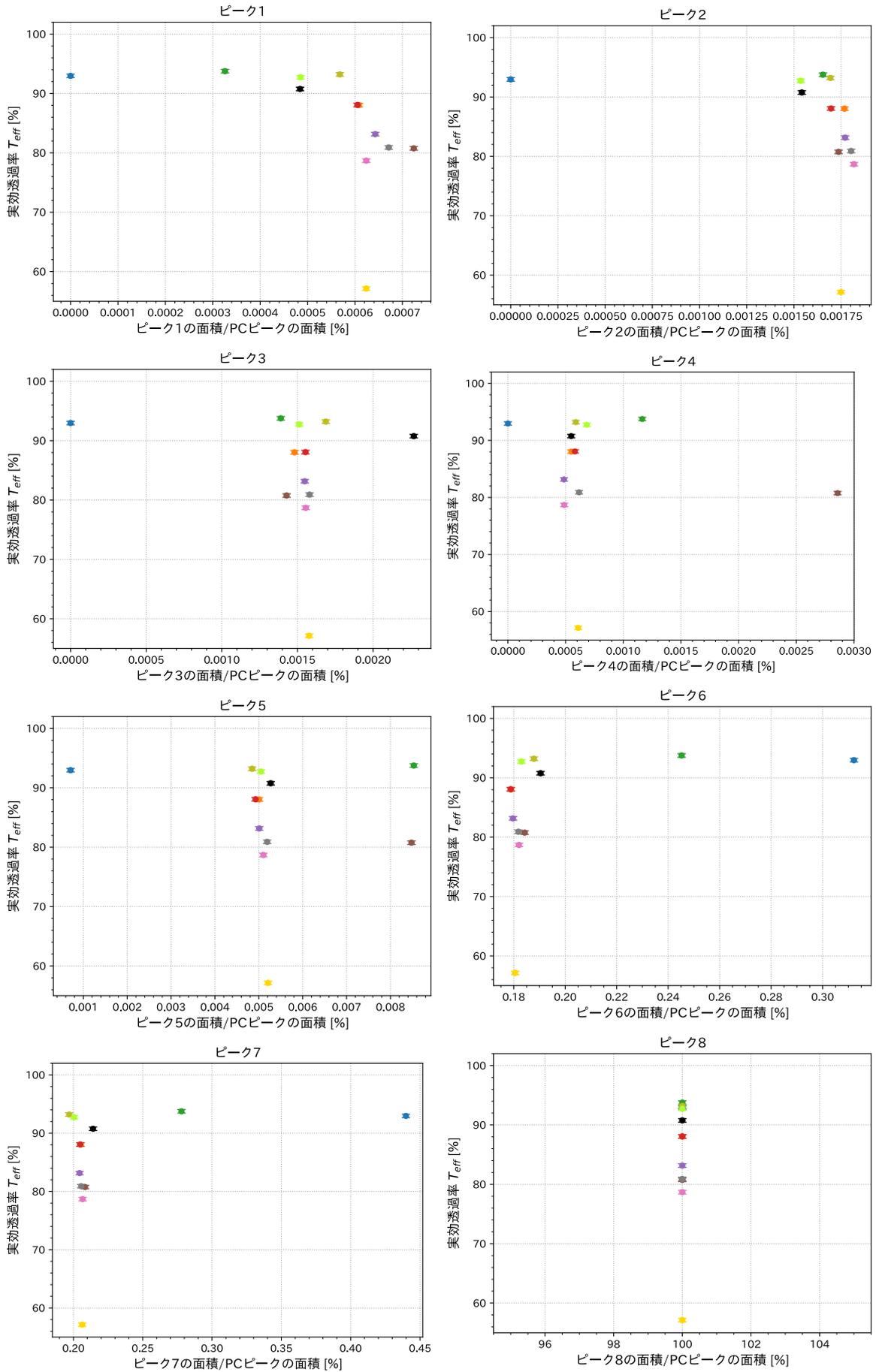


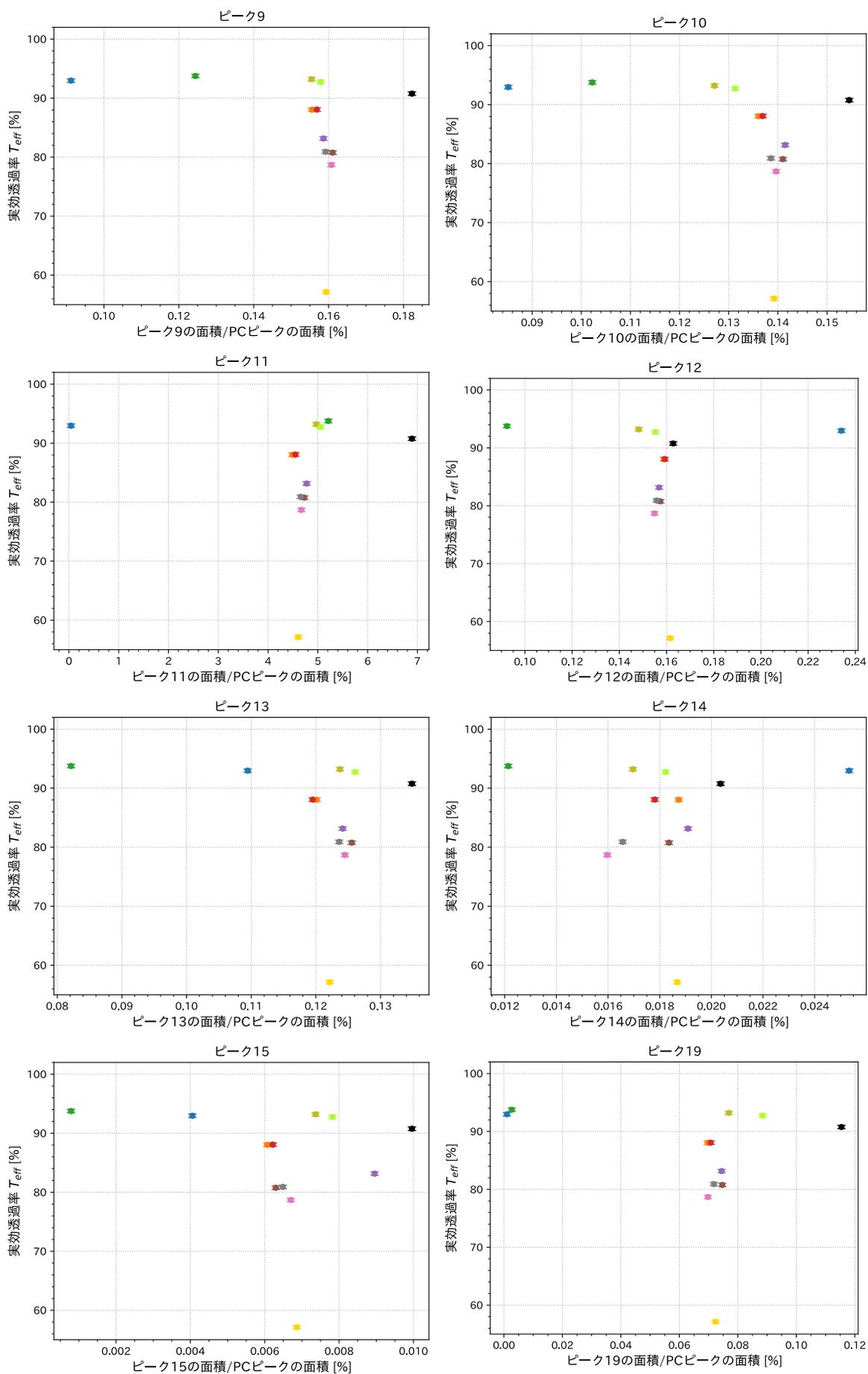
図 A.7 PC#1 および MS3A1/16 処理後 PC#1 のクロマトグラム。上段は 16 分以前、下段は 16 分以降のクロマトグラムである。

A.2 不純物除去後の PC#1 の実効透過率と GC ピーク面積の相関

本節では、4.4 節では示さなかった、不純物除去後の PC#1 の GC ピーク面積に対する実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ の傾向について述べる。

図 A.8 にピーク 1~15 およびピーク 19 について、不純物除去後の PC#1 の実効透過率 $T_{\text{eff},9\text{cm}}$ と PC ピーク面積に対する各ピークの面積をプロットした結果を示す。図 A.8 より、ピーク面積の減少に伴って透過率が向上する傾向が概ね確認できるのは、ピーク 1 およびピーク 10 のみであることが分かる。保持時間から、ピーク 1 は低沸点成分に、ピーク 10 は高沸点成分に対応すると考えられる。ただし、蒸留後の初留については液量が少なく透過率測定が困難であったため、ピーク 1 に対応する低沸点成分が透過率に影響を与えているかどうかについては、現時点では判断できない。一方、ピーク 10 については、おおよそ相関が確認されており、高沸点成分が光学特性に影響を与えている可能性が高いことから、ピーク 10 に対応する成分も透過率劣化要因の一つである可能性はある。しかしながら、ピーク 10 は高純度試薬である PC#0 にも含まれていることから、PC#1 の透過率を劣化させている主因ではないと考えられる。





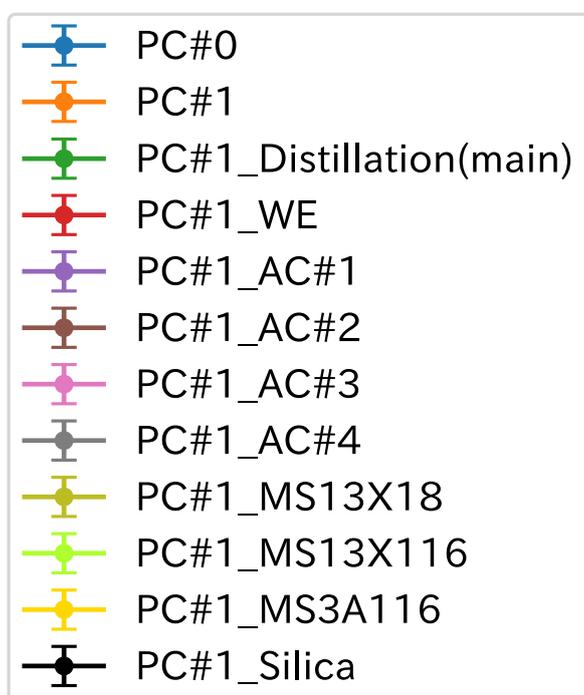


図 A.8 ピーク 1~15 およびピーク 19 の面積に対する実効透過率の傾向。横軸は PC のピーク（ピーク 8）の面積に対する各ピークの面積の割合である。

付録 B

不純物除去後の N12#1 の成分

ここでは、本文では示さなかった不純物除去後の N12#1 の GC 分析結果について述べる。

蒸留

図 B.1 に蒸留後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。図 B.1 より、N12 よりも低沸点および高沸点の物質に対応するピークの割合が小さくなっていることが分かる。特に、図 5.17 のピーク 7 が蒸留後には消失していることが確認できる。

液液抽出

図 B.2 に液液抽出後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。図 B.2 より、液液抽出の前後で、クロマトグラムに顕著な変化は見られないことが分かる。

活性炭

図 B.3 に活性炭処理後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。上段からそれぞれ AC#1、AC#2、AC#3、AC#4 のクロマトグラムである。図 B.3 から、いずれの活性炭においても、ピーク 7 の割合がわずかに減少している傾向が確認できる。一方、それ以外のピークについては顕著

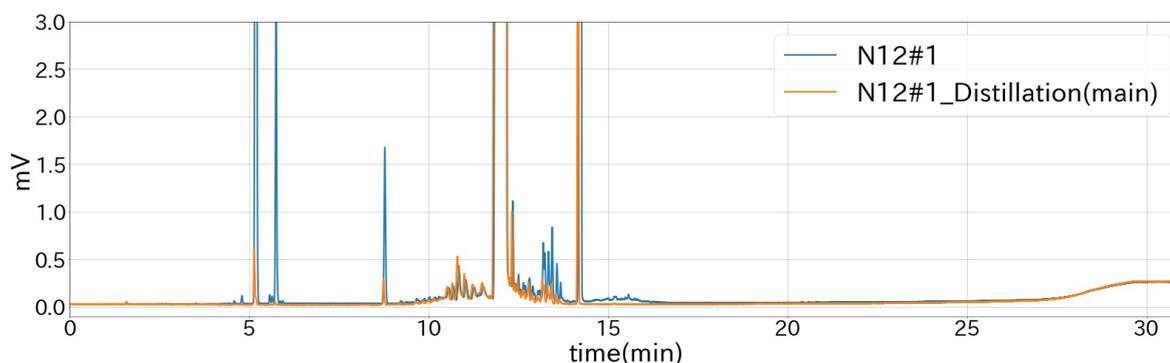


図 B.1 蒸留後の N12#1 のクロマトグラム

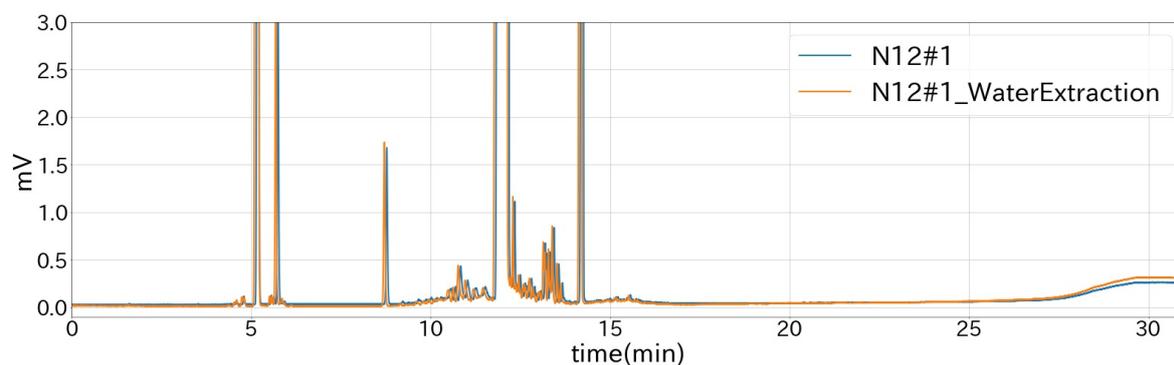


図 B.2 液液抽出後の N12#1 のクロマトグラム

な変化は見られない。

活性白土

図 B.4 に活性白土処理後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。図 B.4 より、ピーク 7 の割合がわずかに減少していることが分かる。一方、それ以外のピークについては顕著な変化は見られない。

モレキュラーシーブ

図 B.5 にモレキュラーシーブ処理後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。上段からそれぞれ MS13X1/8、MS13X1/16、MS3A1/16 のクロマトグラムである。図 B.5 から、いずれのモレキュラーシーブにおいても、ピーク 7 の割合がわずかに減少している傾向が確認できる。MS13X1/8 および MS13X1/16 ではピーク 3 の内、N12 のピーク付近にあるピークがほとんど消失していることが確認できる。また、MS13X1/8 では約 5 分の位置にある PC のピークの割合が大きく減少しているが、PC が光学特性劣化の主要因でないことは 5.3 節での議論から判明している。

シリカゲル

図 B.6 にシリカゲル処理後の N12#1 のガスクロマトグラムを示す。図 B.6 より、ピーク 3 の内、N12 のピーク付近にあるピークがほとんど消失していることが分かる。また、ピーク 7 の割合がわずかに減少していることも確認できる。ピーク 1 の PC および N10 に対応するピーク以外のピークも消失しているが、これらのピークは 5.3 節に示した結果から、光学特性劣化の主要因ではないと考えられる。

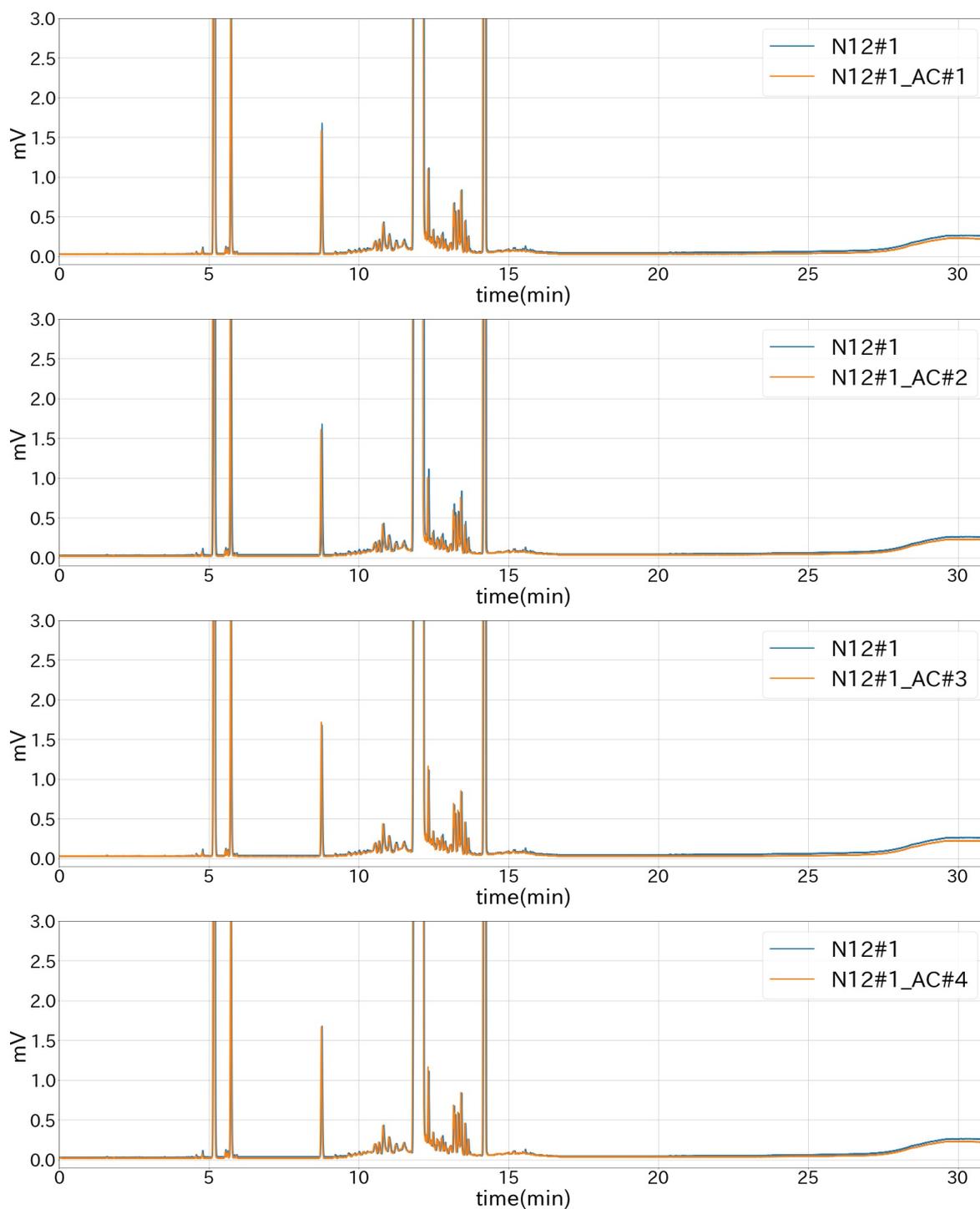


図 B.3 活性炭処理後の N12#1 のクロマトグラム。上段から AC#1、AC#2、AC#3、AC#4 のクロマトグラムである。

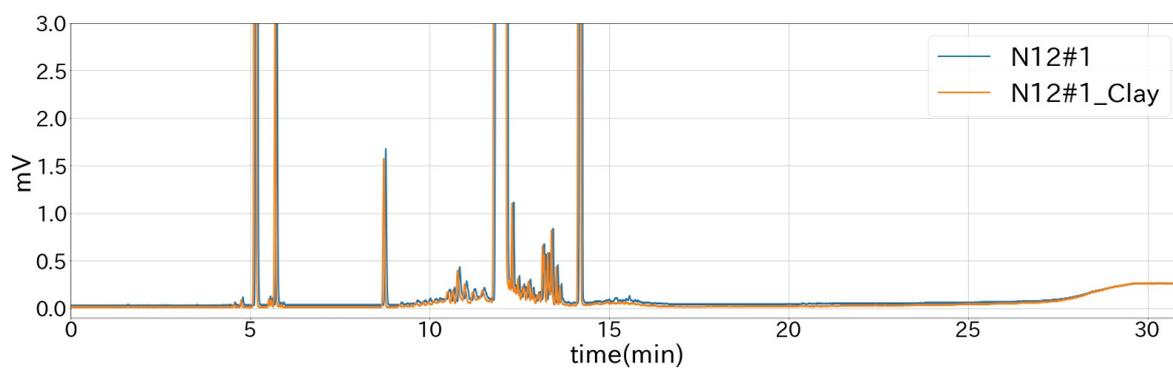


図 B.4 活性白土処理後の N12#1 のクロマトグラム

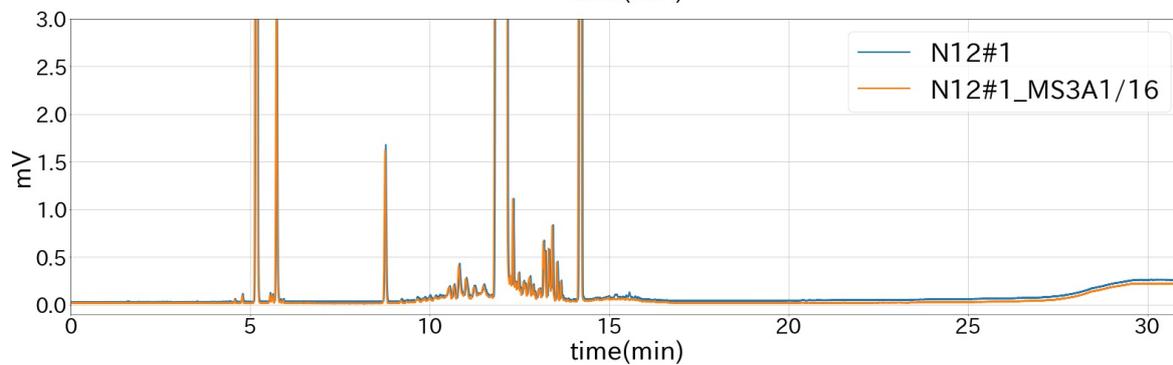
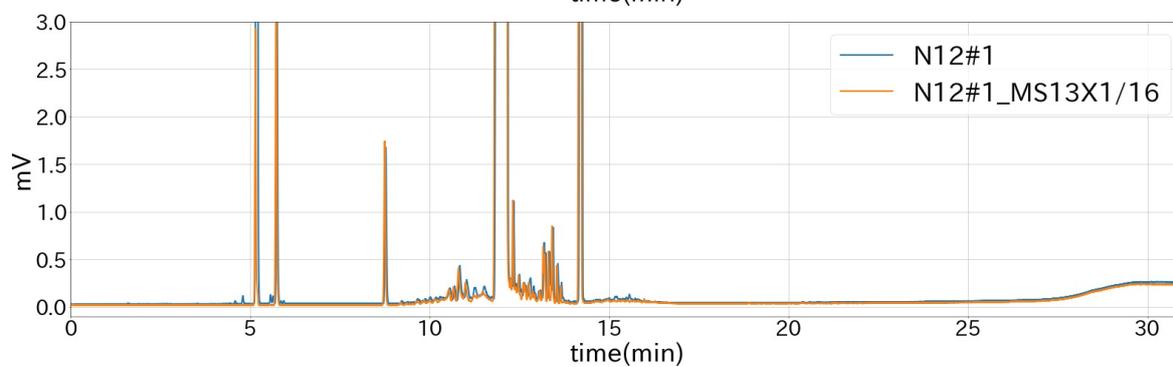
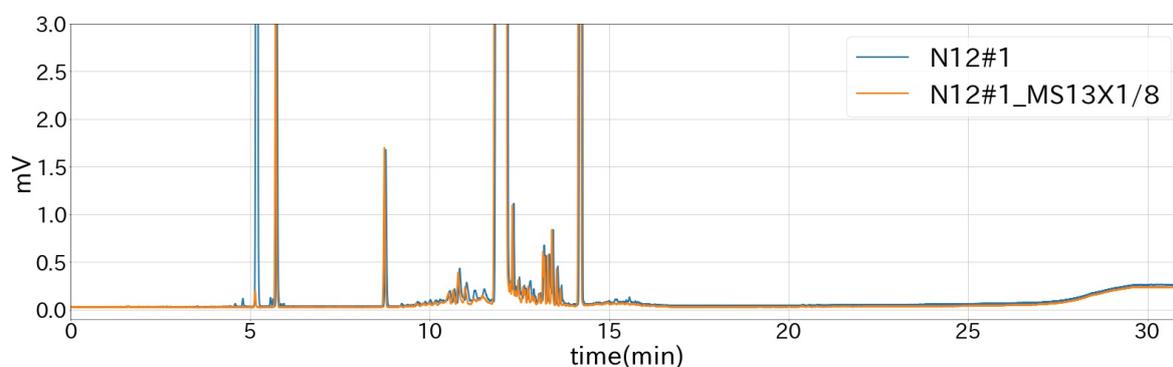


図 B.5 モレキュラーシーブ処理後の N12#1 のクロマトグラム。上段から MS13X1/8、MS13X1/16、MS3A1/16 のクロマトグラムである。

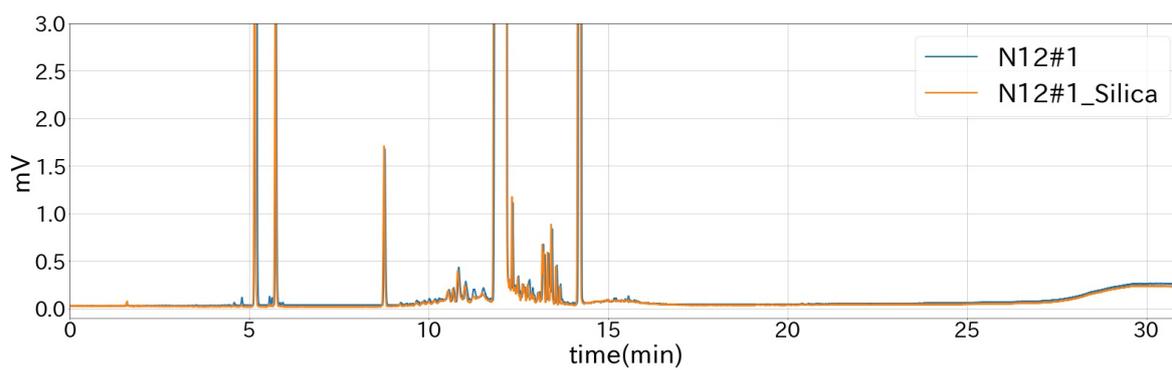


図 B.6 シリカゲル処理後の N12#1 のクロマトグラム

付録 C

C.1 UV-2600i を用いた 22.5 cm 透過率測定の測定誤差

本節では、第 6 章で述べなかった測定誤差について、評価した結果を示す。なお、6.4 節で述べたセルの分解、洗浄、組立の工程をはさんだ時の測定誤差の評価では、本節で述べる結果を考慮して測定を行った。

サンプルの対流による影響

サンプルの対流が透過率に及ぼす影響を評価するため、サンプルを入れたセルを振とうさせた後、試料室に設置してから一定時間ごとに透過率を測定した。測定は設置直後、3 分後、5 分後、7 分後、10 分後、13 分後、15 分後、17 分後、20 分後に実施した。なお、この測定では空気ベースライン補正を行った。また、この測定を行った当時は石英窓が未納であったため、アクリル製の窓を用いて測定を行った。

20 分後の透過率を対流が十分に収まった状態の値とみなし、解析を行った。各時間の透過率から 20 分後の透過率を差し引き、その平均値および標準偏差の時間変化を評価した。

純水の測定結果を図 C.1、各時間と 20 分後の透過率の差を図 C.2、その差の平均値と標準偏差の時間変化をそれぞれ図 C.3、図 C.4 に示す。いずれの図も、左側が 27.5 cm セル、右側が 5 cm セルの結果である。

図 C.3 の左図を見ると、時間経過とともに平均値が小さくなっているが、これは 2 回目の空気の透過率が 1 回目よりも低下していたことから、ベースラインが変動した影響であると考えられる。一方、図 C.4 の左図では、標準偏差に時間的な変化はほとんど見られない。図 C.3 右図および図 C.4 右図でも同様に、時間による変化はほとんど確認されなかった。以上の結果から、純水の対流はセルを試料室に設置してから比較的短時間のうちに収まり、測定開始時点で透過率に影響を及ぼさない程度に安定していると考えられる。

LS の測定結果を図 C.5、各時間と 20 分後の透過率の差を図 C.6、その差の平均値と標準偏差の時間変化をそれぞれ図 C.7、図 C.8 に示す。いずれの図も、左側が 27.5 cm セル、右側が 5 cm セルの結果である。

図 C.6、C.7、C.8 を見ると、27.5 cm セルと 5 cm セルのいずれにおいても、振とう直後は透過率が大きく変動していることが分かる。しかし、3 分後以降は透過率の変化がほとんど見られず、標準偏差は 0.04% 以下で安定している。また、図 6.9 で、LS の透過率が急激に低下する領域以

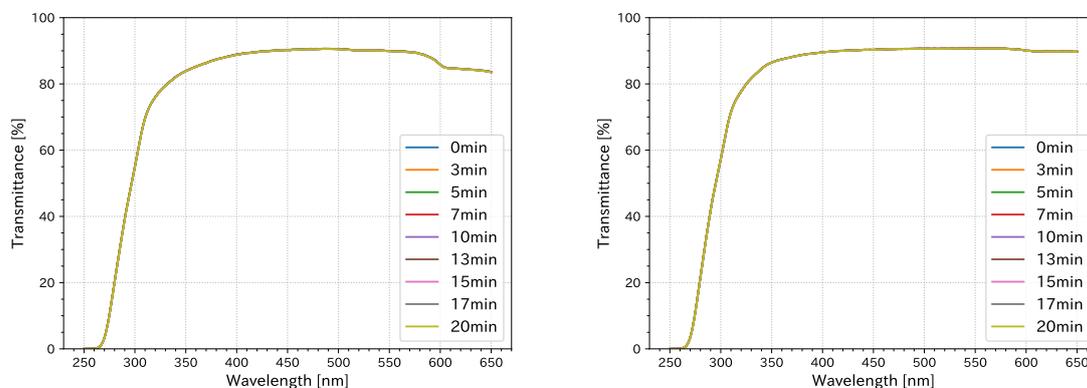


図 C.1 純水を振とうさせた時の透過率の時間変化。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの測定結果である。0min が試料室に設置した直後の透過率であり、20 分後までの透過率を測定した。

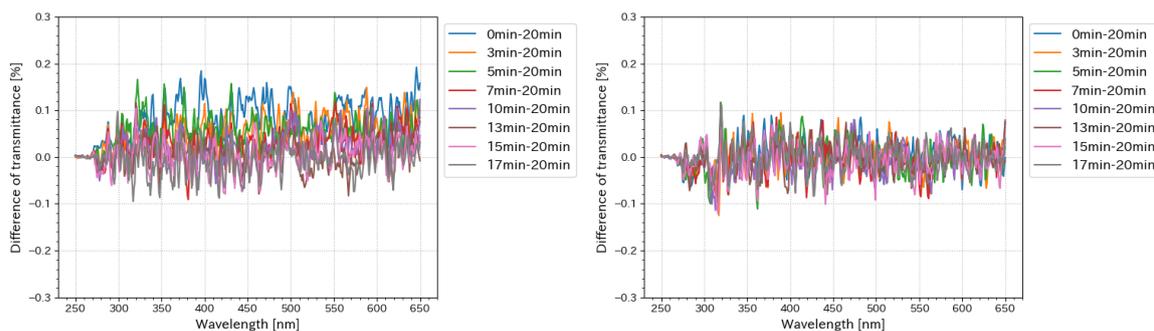


図 C.2 純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

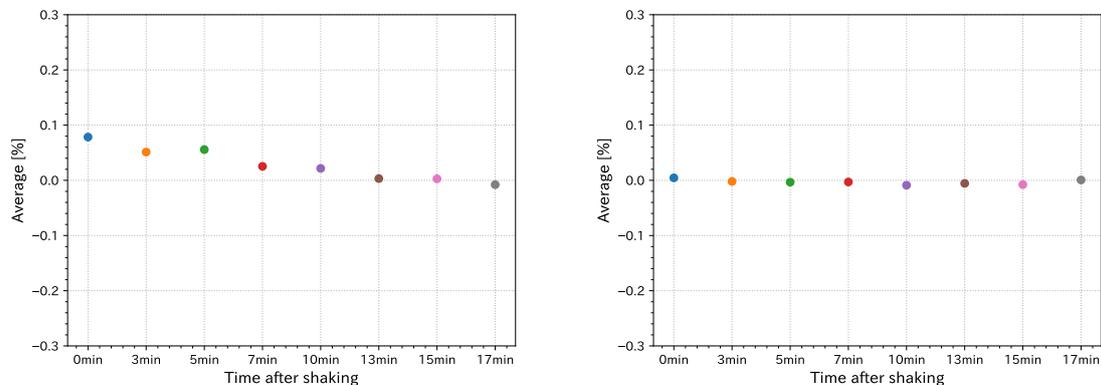


図 C.3 純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の平均値。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

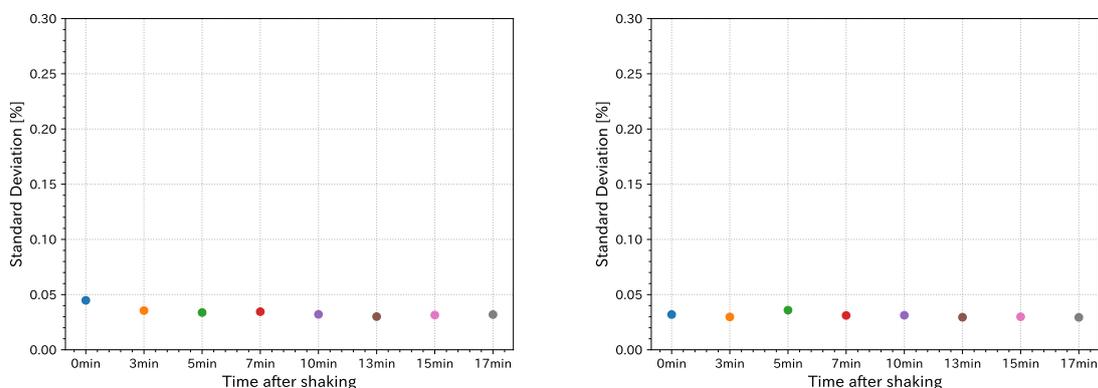


図 C.4 純水を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の標準偏差。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

外の波長域 (370 nm より長波長) では、装置の安定性に起因する誤差は 0.05% 以下であり、3 分後以降の標準偏差はこの誤差と同程度となっている。したがって、LS の対流はセル設置後 3 分程度で収まると考えられる。

以上の結果を踏まえ、本研究では純水および LS のいずれの場合も、セルを試料室に設置してから 5 分間待機した後に測定を開始することとした。

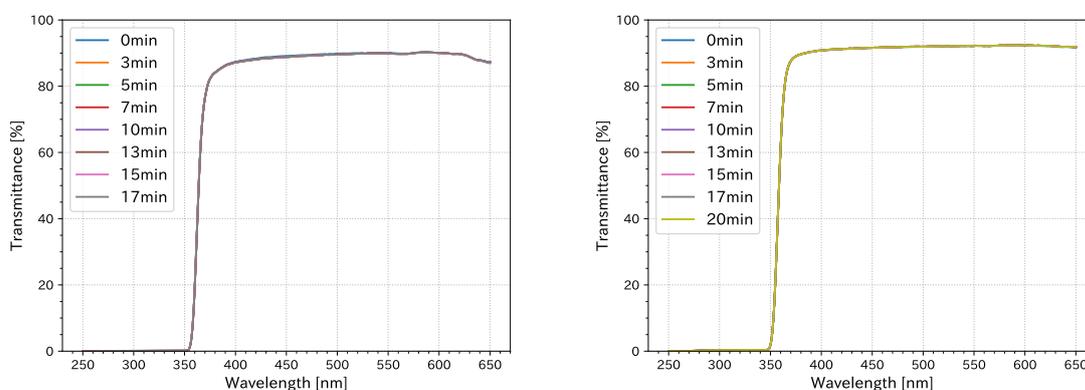


図 C.5 LS を振とうさせた時の透過率の時間変化。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの測定結果である。0min が試料室に設置した直後の透過率であり、20 分後までの透過率を測定した。

セルを試料室で回転させた時の影響

セルを試料室に設置する際の、セルの軸周りの角度の違いが透過率に与える影響を評価した。セルを試料室に設置したまま、初期位置を 0° とし、軸周りの角度を 60° 、 120° 、 180° 、 240° 、 300° と変化させて透過率を測定した。なお、5 cm セルについては、装置およびセルの構造上、 180° の測定が不可能であったため、これ以外の角度で測定を行った。サンプルには純水を用い、空気ベースライン補正を行った。ベースライン補正は、27.5 cm セルおよび 5 cm セルのそれぞれに

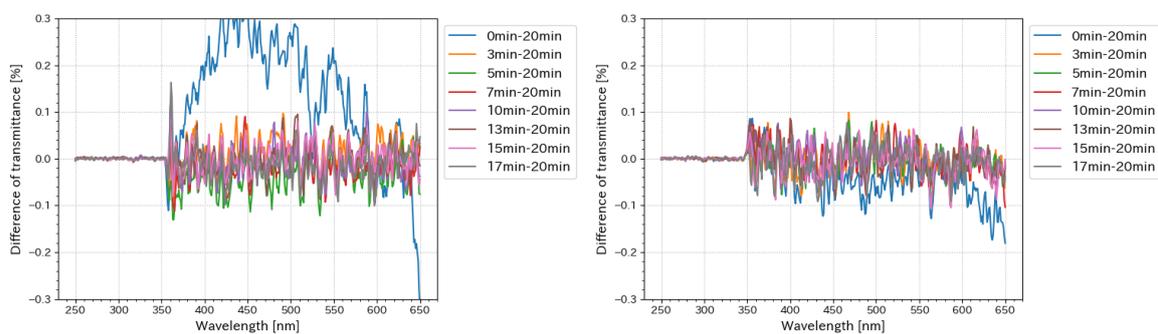


図 C.6 LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

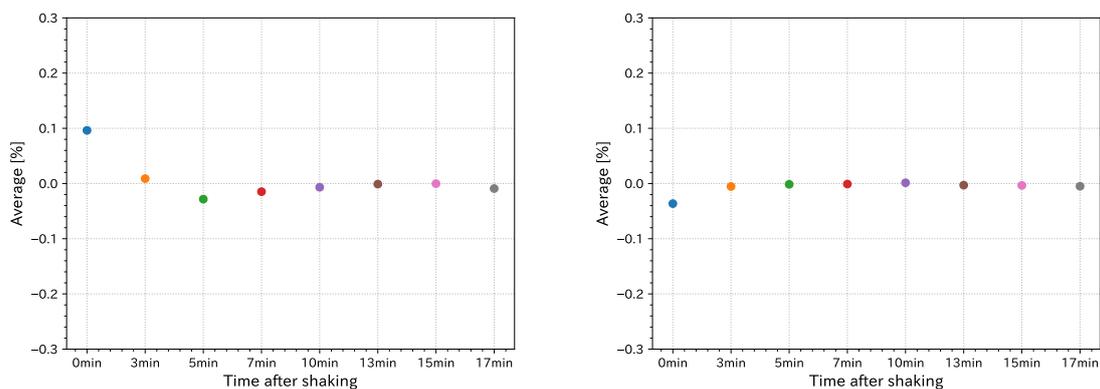


図 C.7 LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の平均値。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

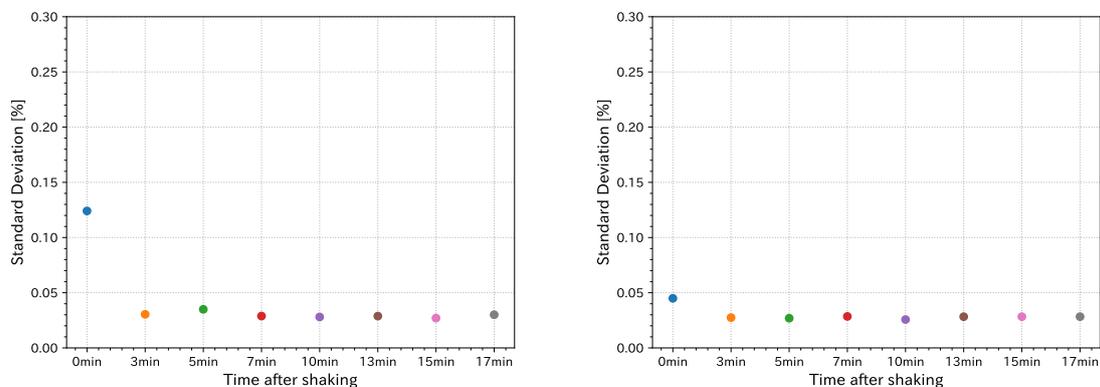


図 C.8 LS を振とうさせた時の、振とうからの各時間と 20 分後の透過率の差の標準偏差。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの結果である。

ついて、 0° の測定時に一度だけ実施した。また、本測定では石英窓の代わりにアクリル製の窓を用いた。

各角度における透過率の測定結果を図 C.9 にその標準偏差を図 C.10 に示す。図 C.10 より、27.5 cm セルおよび 5 cm セルにおける標準偏差は、それぞれ 0.3%、0.1% 程度であることが確認できる。図 6.9 に示したセルを試料室に設置したまま測定した場合の標準偏差と比較すると、理想的にはセルを回転させた場合でも同程度のばらつきとなることが期待される。しかし実際には、いずれのセルにおいても回転させることでばらつきが増加しており、特に、27.5 cm セルでは標準偏差が約 6 倍に増加していることが分かる。このばらつきの増加は、アクリル窓に歪みが存在し、セルを回転させることで屈折や反射が変化したためであると考えられる。セルの組み立てにおいては、O-ring の上にアクリル窓を設置し、ボルトによってフランジとアクリル窓を固定しているが、ボルトを締める過程でフランジとアクリル窓の間隙が小さくなり、O-ring が圧縮される。この際、アクリル窓にわずかな歪みが生じている可能性がある。

以上の結果を踏まえ、セルを試料室に設置する際、セルの軸周りの角度も毎回固定することとした。

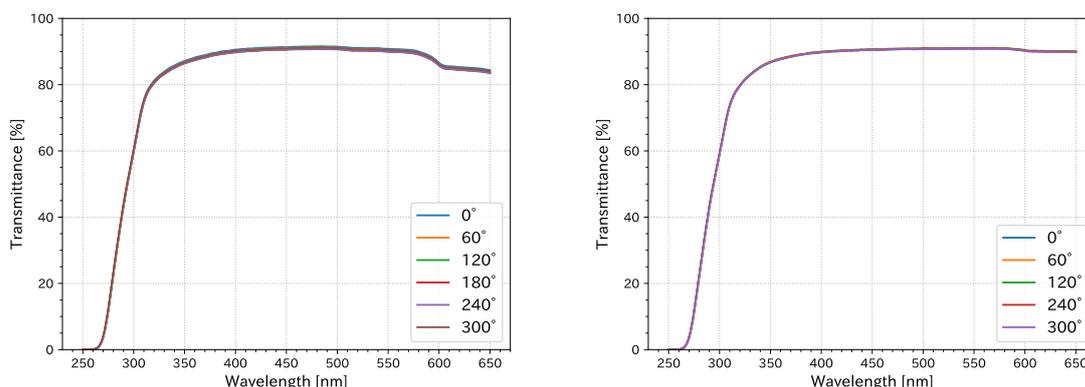


図 C.9 セルを軸周りに回転させた時の透過率。左が 27.5 cm セル、右が 5 cm セルの測定結果である。

セルの出し入れによる影響

セルの分解や洗浄を行わず、試料室への出し入れを行った際に生じる透過率のばらつきを評価するため、27.5 cm セルおよび 5 cm セルのそれぞれについて、「設置→測定→取り出し」の操作を合計 3 回繰り返した。サンプルには純水を用い、空気ベースライン補正を行った。なお、測定に際しては、セルの軸周りの角度を固定して測定を行った。

27.5 cm セルおよび 5 cm セルのそれぞれについて、3 回の測定結果から計算した標準偏差を図 C.11 に示す。セルを試料室に設置したまま測定した場合の標準偏差（図 6.9）と比較すると、5 cm セルでは標準偏差がわずかに大きくなっているものの、27.5 cm セルでは同程度のばらつきであることが分かる。5 cm セルにおいて標準偏差がやや大きくなった要因としては、セルの軸周りの角度を目視で揃えていることから、偶然ばらつきが大きくなった可能性が考えられる。した

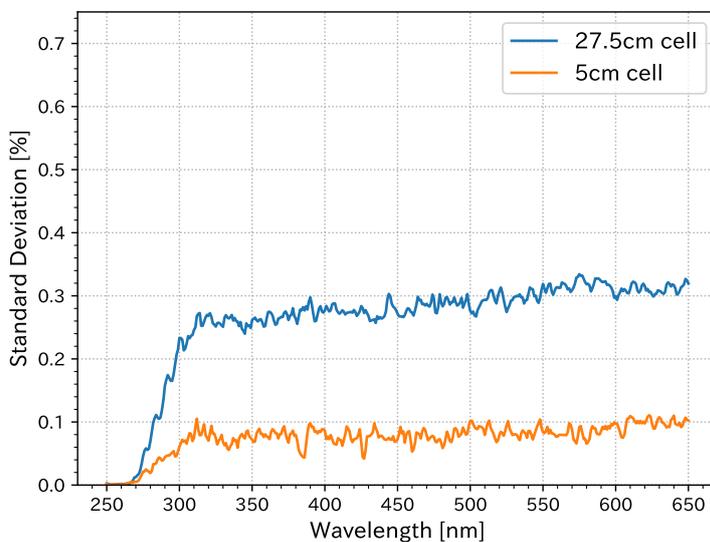


図 C.10 セルを軸周りに回転させた時の透過率の標準偏差

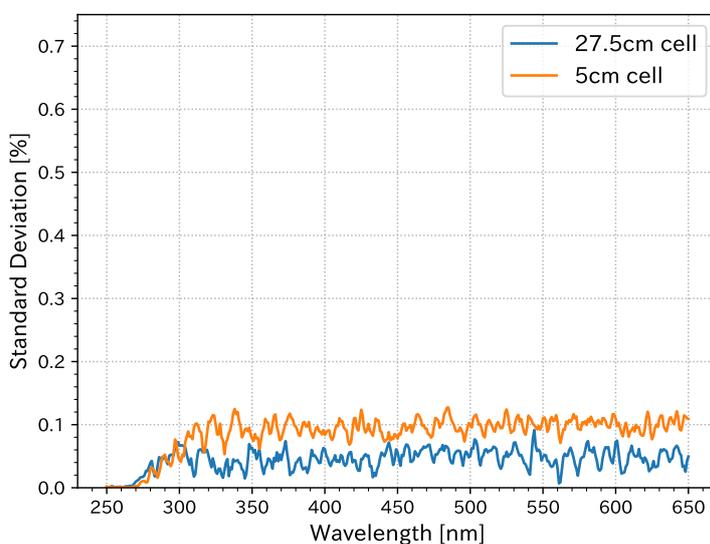


図 C.11 セルを出し入れした時の透過率の標準偏差

がって、いずれのセルにおいても、出し入れした際の透過率のばらつきは装置の安定性に起因する誤差と同程度であると考えられる。

以上より、測定毎のセルの出し入れに伴う角度調整や、光軸に対する位置の再現性に起因する誤差は十分に小さいと判断できる。

透過率と温度の相関

温度が変化するとサンプルの密度が変化する。密度の変化は屈折率の変化を意味し、屈折率は式 (3.3) のように反射率に関係する。本研究での透過率測定では経路長の異なる 2 種類のセルを用いることで反射の影響を相殺しているが、実際には光が透過面に完全に垂直には入射しないため、反射の影響を 100% 除去することはできない。そこで、温度変化によって透過率がどの程度変化するかを調べた。

基準物質の候補である空気、純水、シクロヘキサンについて、体膨張率を用いて温度変化に伴う透過率の変化を評価した。空気、水、トルエン、ベンゼンの 20 °C における密度、体膨張率、および屈折率を表 C.1 に示す。シクロヘキサンについては文献値が得られなかったため、構造が類似するトルエンおよびベンゼンの値を参考として示した。また、屈折率についてはナトリウム D 線（波長 589.3 nm）に対する値を記載した。体膨張率 α は

表 C.1 空気、水、トルエン、ベンゼンの 20 °C における密度、体膨張率、屈折率およびグラッドストーン・デール定数 [35, 36, 37, 38]

	密度 [kg/m ³]	体膨張率 [1/°C]	屈折率	グラッドストーン・デール定数 [m ³ /kg]
空気	1.20	3.41×10^{-3}	1.000277	2.31×10^{-4}
水	9.98×10^2	0.21×10^{-3}	1.333	3.34×10^{-4}
トルエン	8.78×10^2	1.07×10^{-3}	1.497	5.66×10^{-4}
ベンゼン	8.79×10^2	1.22×10^{-3}	1.501	5.70×10^{-4}

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (\text{C.1})$$

と表されるため、温度変化 $dT = -1$ °C に対する密度変化 $d\rho$ は

$$d\rho = \alpha\rho \quad (\text{C.2})$$

となる。密度と屈折率の関係は、グラッドストーン・デールの式

$$\frac{n-1}{\rho} = k \quad (\text{C.3})$$

で与えられる。ただし、 k はグラッドストーン・デール定数と呼ばれ、物質の種類および光の波長によって決まる。表 C.1 に、それぞれの物質について 20 °C における密度と屈折率から算出した k の値も併せて示す。式 (C.2) および式 (C.3) より、

$$dn = kd\rho = k\alpha\rho \quad (\text{C.4})$$

が得られる。

式 (3.4) の $(1 - R_1)^2(1 - R_2)^2$ の部分を A とおき、式 (C.4) を用いて 20 °C における屈折率から 19 °C における屈折率を算出した後、 A を計算すると表 C.2 に示すようになる。ただし、反射率の計算では石英の屈折率が 589.3 nm で 1.4585 であることを用いた [35]。

表 C.2 空気、水、トルエン、ベンゼンの 20 °C、19 °C、10 °C における A

	20 °C	19 °C	10 °C
空気	0.868148	0.868148	0.868154
水	0.927982	0.927987	0.928029
トルエン	0.931428	0.931420	0.931340
ベンゼン	0.931360	0.931350	0.931247

体膨張率が最も大きい空気について、20 °C と 19 °C における A を比較すると、その差は 10^{-6} 以下であり、測定誤差を考慮すると、この差は十分に小さい。また、近似的に $dT = 10\text{ °C}$ として 20 °C の屈折率から 10 °C の屈折率を計算し、A を求めると、表 C.2 の右端の列に示す値となる。このとき、空気における A の差は 10^{-5} 以下となり、これも測定誤差より十分に小さい。測定環境の温度変化は、空調の効果もあり、1 日では 1~2 °C、年間でも大きくて 10 °C 程度と推定される。したがって、温度変化による透過率への影響は十分に小さいと考えられる。

実際に透過率と温度をプロットしたグラフを図 C.12 に示す。図 C.12 中の青のプロットは温度、緑のプロットは空気ベースライン補正を行った後の空気の透過率の平均値を示している。なお、空気の透過率を 2 点ずつ線で結んで組みにしているが、これはベースライン補正を再度実施しているためである。例えば、1 組目と 2 組目の間ではベースライン補正が行われており、2 組目の測定では 1 組目とは異なる値を基準にして測定が行われている。そのため、ベースライン補正後の 1 回目と 2 回目の透過率を線で結んでいる。

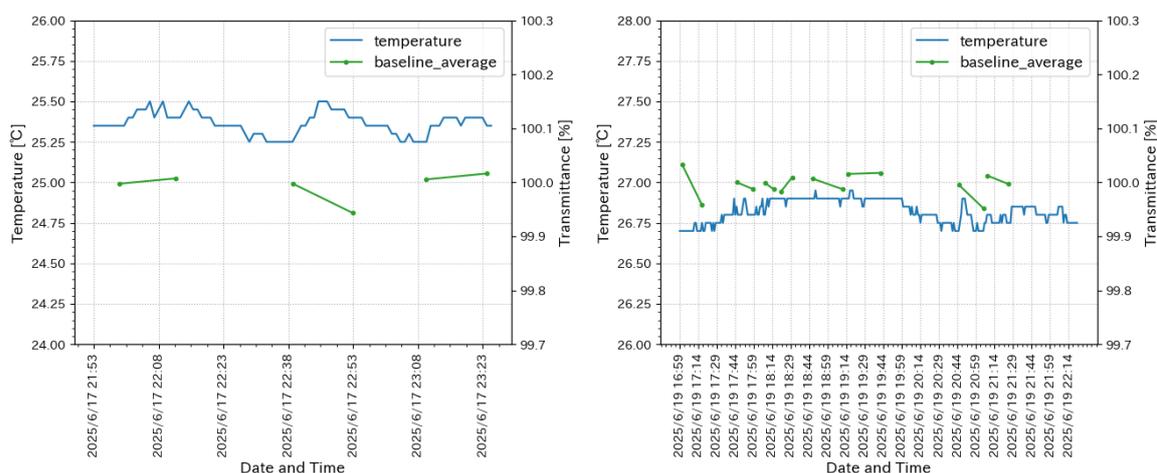


図 C.12 空気の透過率と測定中の温度。左は 2025/6/17、右は 2025/6/19 の測定データである。空気ベースライン補正を行った後の空気の透過率の平均値を「baseline average」として示している。ベースライン補正後の 1 回目と 2 回目の空気の透過率を線で結んでいる。

図 C.12 を見ると、1 日あたりの温度変化は 0.25 °C 程度であることがわかる。一方、空気の 1 回目と 2 回目の透過率の差は最大でも 0.1% 程度であり、測定誤差の範囲内である。したがって、1 日の温度変化による透過率への影響は確認されなかった。以上より、上記の計算と同じく、温度

変化は透過率測定に影響を及ぼさないと言える。

謝辞

本論文の執筆および本研究を進めるにあたり、多くの方々に多大なるご支援を賜りました。この場をお借りして、心より感謝申し上げます。

特に指導教官の岸本先生には、毎週のLSミーティングや個別での相談を通じて、ご多忙の中にもかかわらず多くの時間を割いてご指導いただきました。研究の方向性や実験方法、実験結果の解釈や見せ方、発表の仕方に至るまで、丁寧かつ真摯にご指導いただきました。また、研究・実験への向き合い方といった姿勢についても多くを学ばせていただき、成長させていただきました。この2年半を通して、物理や実験に関する知見だけでなく、研究の進め方や考え方など、今後どのような分野においても重要となる多くのことを学ぶことができました。ここで得た学びを忘れず、就職後も精進して参ります。

清水先生にも、毎週のLSミーティングをはじめとして大変お世話になりました。研究の流れや、自身では十分に考慮できていなかった視点をご指摘いただき、より丁寧に研究・実験を進めることができました。直接ご相談に伺った際にも親身にご対応いただき、大変助けられました。

井上先生をはじめとするニュートリノセンターの先生方には、主にハードウェアミーティングや修論発表練習を通じてご指導いただきました。研究内容の詰めが不十分な点や発表における表現について、多角的な視点からご指摘をいただき、時には分かりやすい図や説明について一緒に考えてくださいました。先生方の手厚いご支援のおかげで、本研究を進めることができました。

また、技術職員の根本さん、鈴木さん、山田さんには、薬品や実験器具の管理をはじめ、実験を進める上で欠かせない多くのサポートをしていただきました。ガスの取り扱いや工具の使用方法などをご指導いただいたほか、実験に関する相談や日常の雑談にもお付き合いいただき、円滑に実験を進めることができました。

同期や先輩、後輩の皆様にも支えていただきました。研究に関する議論から何気ない会話まで、常に良い刺激を受けることができ、楽しく有意義な時間を過ごすことができました。心より感謝いたします。

ニュートリノセンター、そしてKamLANDグループの一員として、KamLAND-Zen およびKamLAND2-Zen 実験という大規模かつロマンのある実験に携われたことは、何にも代えがたい貴重な経験でした。多くの方々の温かいご支援があったからこそ、修士論文を完成させることができました。改めて深く感謝申し上げます。

最後に、これまで経済面を支えてくれた家族、ならびに日頃からそばで支えてくださる方々に、心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 天文学辞典公益社団法人 日本天文学会, “素粒子”, <https://astro-dic.jp/elementary-particle/> (閲覧 2026/1/7).
- [2] A. Serenelli, “Alive and well: A short review about standard solar models”, *The European Physical Journal A* **52**, 78 (2016), DOI: [10.1140/epja/i2016-16078-1](https://doi.org/10.1140/epja/i2016-16078-1).
- [3] B. T. Cleveland, T. Daily, R. Davis, Jr., J. R. Distel, K. Lande, C. K. Lee, P. S. Wildenhain, and J. Ullman, “Measurement of the Solar Electron Neutrino Flux with the Homestake Chlorine Detector”, *The Astrophysical Journal* **496**, 505 (1998), DOI: [10.1086/305343](https://doi.org/10.1086/305343).
- [4] Y. Fukuda, T. Hayakawa, K. Inoue et al., “Solar Neutrino Data Covering Solar Cycle 22”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1683–1686 (1996), DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.1683](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.1683).
- [5] K. Abe, Y. Hagi, Y. Hayato et al., “Solar neutrino measurements in Super-Kamiokande-IV”, *Phys. Rev. D* **94**, 052010 (2016), DOI: [10.1103/PhysRevD.94.052010](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.94.052010).
- [6] M. Altmann, M. Balata, P. Belli et al., “Complete results for five years of GNO solar neutrino observations”, *Physics Letters B* **616**, 174–190 (2005), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2005.04.068>.
- [7] J. N. Abdurashitov, V. N. Gavrin, V. V. Gorbachev et al., “Measurement of the solar neutrino capture rate with gallium metal. III. Results for the 2002–2007 data-taking period”, *Phys. Rev. C* **80**, 015807 (2009), DOI: [10.1103/PhysRevC.80.015807](https://doi.org/10.1103/PhysRevC.80.015807).
- [8] Y. Fukuda, T. Hayakawa, E. Ichihara et al., “Evidence for Oscillation of Atmospheric Neutrinos”, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1562–1567 (1998), DOI: [10.1103/PhysRevLett.81.1562](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1562).
- [9] P. D. Group, R. L. Workman, V. D. Burkert et al., “Review of Particle Physics”, *Progress of Theoretical and Experimental Physics* **2022**, 083C01 (2022), DOI: [10.1093/ptep/ptac097](https://doi.org/10.1093/ptep/ptac097).
- [10] B. Aharmim, S. N. Ahmed, A. E. Anthony et al., “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* **72**, 055502 (2005), DOI: [10.1103/PhysRevC.72.055502](https://doi.org/10.1103/PhysRevC.72.055502).
- [11] B. Aharmim, S. N. Ahmed, A. E. Anthony et al., “Combined analysis of all three phases of solar neutrino data from the Sudbury Neutrino Observatory”, *Phys. Rev. C* **88**, 025501 (2013), DOI: [10.1103/PhysRevC.88.025501](https://doi.org/10.1103/PhysRevC.88.025501).
- [12] A. Gando, Y. Gando, H. Hanakago et al., “Reactor on-off antineutrino measurement with

- KamLAND”, *Phys. Rev. D* **88**, 033001 (2013a), DOI: [10.1103/PhysRevD.88.033001](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.88.033001).
- [13] P. de Salas, D. Forero, C. Ternes, M. Tórtola, and J. Valle, “Status of neutrino oscillations 2018: 3σ hint for normal mass ordering and improved CP sensitivity”, *Physics Letters B* **782**, 633-640 (2018), DOI: [10.1016/j.physletb.2018.06.019](https://doi.org/10.1016/j.physletb.2018.06.019).
- [14] M. Aker, A. Beglarian, J. Behrens et al., “Direct neutrino-mass measurement with sub-electronvolt sensitivity”, *Nature Physics* **18**, 160–166 (2022), DOI: [10.1038/s41567-021-01463-1](https://doi.org/10.1038/s41567-021-01463-1).
- [15] M. M. Ivanov, M. Simonović, and M. Zaldarriaga, “Cosmological parameters and neutrino masses from the final *Planck* and full-shape BOSS data”, *Phys. Rev. D* **101**, 083504 (2020), DOI: [10.1103/PhysRevD.101.083504](https://doi.org/10.1103/PhysRevD.101.083504).
- [16] F. T. Avignone, S. R. Elliott, and J. Engel, “Double beta decay, Majorana neutrinos, and neutrino mass”, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 481–516 (2008), DOI: [10.1103/RevModPhys.80.481](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.481).
- [17] S. Abe, T. Araki, K. Chiba et al., “Search for Majorana Neutrinos with the Complete KamLAND-Zen Dataset”, (2024), URL: <https://arxiv.org/abs/2406.11438>.
- [18] A. Gando, Y. Gando, H. Hanakago et al., “Measurement of the double- β decay half-life of ^{136}Xe with the KamLAND-Zen experiment”, *Phys. Rev. C* **85**, 045504 (2012), DOI: [10.1103/PhysRevC.85.045504](https://doi.org/10.1103/PhysRevC.85.045504).
- [19] A. Gando, Y. Gando, T. Hachiya et al., “Search for Majorana Neutrinos Near the Inverted Mass Hierarchy Region with KamLAND-Zen”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 082503 (2016), DOI: [10.1103/PhysRevLett.117.082503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.082503).
- [20] A. Gando, Y. Gando, H. Hanakago et al., “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.* **110**, 062502 (2013b), DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.062502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.062502).
- [21] Z. Collaboration, S. Abe, S. Asami et al., “Measurement of cosmic-ray muon spallation products in a xenon-loaded liquid scintillator with KamLAND”, (2023), URL: <https://arxiv.org/abs/2301.09307>.
- [22] 尾崎秀義, “KamLAND-Zen による逆階層構造領域での $0\nu\beta\beta$ 崩壊探索の開始”, 『高エネルギーニュース **41-4**』 (2023), URL: <https://www.jahep.org/hepnews/2022/41-4-4-kamlandzen.pdf>.
- [23] 後藤杏奈, “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, 東北大学 (2022).
- [24] 小川桃世, “KamLAND における太陽ニュートリノ観測に向けた液体シンチレーターの純化”, 修士論文, 東北大学 (2006).
- [25] 小原脩平, “A Search for Supernova Relic Neutrinos with KamLAND during Reactor-Off Period”, 博士論文, 東北大学 (2018).
- [26] 中島梨花, “KamLAND2-Zen 実験へ向けた集光ミラーの研究と液体シンチレータの性能評価”, 修士論文, 東北大学 (2024).
- [27] 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) .
- [28] S. Obara, Y. Gando, and K. Ishidoshiro, “Scintillation balloon for neutrinoless double-beta decay search with liquid scintillator detectors”, *Progress of Theoretical and Experimental Physics* **2019**, 073H01 (2019) , DOI: [10.1093/ptep/ptz064](https://doi.org/10.1093/ptep/ptz064).
- [29] 和田佳樹, “[KamLAND2-Zen 実験における発光性バルーンのための高発光液体シンチレータの開発](#)”, 修士論文, 東北大学 (2020) .
- [30] 亀井雄斗, “[メタルスカベンジャーによる KamLAND 検出器の極低放射能化](#)”, 修士論文, 東北大学 (2019) .
- [31] 渡辺寛子, “[Comprehensive Study of Anti-neutrino Signals at KamLAND](#)”, 博士論文, 東北大学 (2012) .
- [32] 渡部一步, “[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 (2024) .
- [33] 島津製作所, “UV-2600i/UV-2700i の取扱説明書 207-90591A”, .
- [34] 島津製作所, “MPC-2600A の取扱説明書 207-90246”, .
- [35] 国立天文台, “理科年表 2025”, 丸善出版 (2024) .
- [36] S. Lee, “空気の物性値 (温度による) ”, <https://lee-lab.net/blog-contents-037/> (閲覧 2026/1/7).
- [37] 株式会社八光電機, “各種物質の性質： 液体の性質”, <https://www.hakko.co.jp/library/qa/qakit/html/h01030.htm> (閲覧 2026/1/7).
- [38] 富士フイルム和光純薬株式会社, “トルエン”, <https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/product/detail/W01W0120-0186.html> (閲覧 2026/1/7).