

宮城教育大学大学院 教育学研究科

教科教育専攻 理科教育専修

修士学位論文

ジルコニウムを用いた二重ベータ崩壊実験用
液体シンチレータの開発

那仁格日楽

平成27年1月16日

要旨

ニュートリノの絶対質量を測定するためにはニュートリノの放出を伴わない二重ベータ崩壊 ($0\nu\beta\beta$) 事象を観測することが必須である。しかし、二重ベータ崩壊事象の半減期は 10^{25} 年と非常に長く、極めて稀な現象であるため、大量のターゲット原子核を用いて $0.01\text{events}/\text{kg}^{-1}/\text{y}^{-1}$ の極低バックグラウンドの環境下で、 $3.5\% @ 3.35\text{MeV}$ ($4\% @ 2.5\text{MeV}$) のエネルギー分解能を持つ検出器を用いて観測しなければいけない。

本研究では、二重ベータ崩壊が期待される原子核 ^{96}Zr を含む液体シンチレータを開発している。大量の ^{96}Zr を溶解させるためには、溶解度の大きい物質が必要である。例えば、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンはアニソールに対して $10\text{wt.}\%$ 以上の溶解度を持つが、アニソールの発光波長とジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収波長が重なっているため、クエンチングにより発光量が減少してしまう。そこで、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収波長よりも短波長側に吸収を持つと考えられるテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを合成した。これらのアニソールに対する溶解度は $30\text{wt.}\%$ 以上であり、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンより 10nm 短波長側に移動し、吸収波長のピークは 278nm に観測された。

これらを溶解させた液体シンチレータの性能を評価した。アニソールに PPO を $0.5\text{wt.}\%$ と POPOP を $0.05\text{wt.}\%$ 溶解させた標準シンチレータに対し、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを $9.0\text{wt.}\%$ 溶解させた液体シンチレータの発光量は標準シンチレータカクテルの $20.1 \pm 4.5\%$ であり、又、エネルギー分解能は $29.3 \pm 4.2\% @ 1.03\text{MeV}$ という結果を得た。測定に用いた光電子増倍管の集光率が 9.3% であることを考慮すると、 40% の集光率では $9.2 \pm 1.3\% @ 3.35\text{MeV}$ となり、目標値には到達しないことがわかった。

しかし、アニソールの発光は、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収と PPO の吸収に分かれるため、PPO を増やすことにより改善が期待される。実際、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを $10\text{wt.}\%$ に PPO を $5.0\text{wt.}\%$ 溶解させた液体シンチレータでは、発光量は標準シンチレータの $48.7 \pm 7.1\%$ であり、エネルギー分解能は $13.0 \pm 2.0\% @ 1.03\text{MeV}$ という結果から集光率で補正すると $4.1 \pm 0.6\% @ 3.35\text{MeV}$ となり、ほぼ目標値に達することがわかった。

この液体シンチレータを半径 3m のバルーンに入れた場合、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを $10.0\text{wt.}\%$ 溶解させたとすると、 ^{96}Zr の質量は 51.9kg となり、 $T_{1/2} > 4.4 \times 10^{24}$ 年の半減期が期待され、この値に対するニュートリノの質量の上限値は $0.33 \sim 0.50\text{eV}$ であると期待される。更に、ニュートリノ質量に対して 0.1eV の領域を探るためには、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを

30wt.%溶解させ、 ^{96}Zr を 10%~15%まで濃縮できれば、ニュートリノ質量の上限値が 0.09~0.13eV の領域を観測できると期待される。

目次

第1章 序論	1
1.1 ニュートリノとは	1
1.2 二重ベータ崩壊	2
1.2.1 二重ベータ崩壊の2つのモード	3
1.2.2 0ν モードの二重ベータ崩壊探索実験の背景	5
1.3 主な二重ベータ崩壊実験	7
1.4 ジルコニウムによる二重ベータ崩壊実験 (ZICOS 実験)	8
第2章 ジルコニウム・β-ケトエステル錯体の特性	10
2.1 本研究で用いる液体シンチレータシステム	10
2.2 β -ケトエステルジルコニウム錯体	12
2.2.1 ヘキサン及びジェチルエーテル中の吸収スペクトル	20
2.2.2 アセトニトリル及び2-プロパノール中の吸収スペクトル	21
2.3 ICP 発光分光分析	22
2.3.1 ジェチルエーテル溶液の分析	24
2.3.2 2-プロパノール溶液の分析	25
2.4 アニソール中の吸収スペクトル	25
第3章 ジルコニウムβ-ケトエステル錯体を含有した液体シンチレータ性能評価	28
3.1 ガンマ線と物質の相互作用	28
3.2 後方散乱を用いた性能評価	29
3.3 標準シンチレータの性能及びサンプルの調製	30
3.3.1 NaI 検出器のエネルギー較正	30
3.3.2 ジルコニウム・ β -ケトエステル錯体含有液体シンチレータの光量	32
3.4 エネルギー分解能の測定	39
3.5 光量およびエネルギー分解能の改善	41
3.6 ZICOS 実験の感度評価	43
第4章 結論	49

目次

1.1	Aは原子量、Zは原子番号、二重ベータ崩壊は原子番号はZ+1 増える方向にベータ崩壊が許されない、原子番号はZ+2 方向に二重ベータ崩壊が起こる過程である。	2
1.2	左: 2ν モードの二重ベータ崩壊には2個の電子と2個の反電子ニュートリノを放出される過程である。右: 0ν モードの二重ベータ崩壊にはニュートリノを放出しない過程である。	3
1.3	2重ベータ崩壊による2個の電子のエネルギー分布。 2ν モードではエネルギーの一部をニュートリノが持ち出すため、飛び出す電子のエネルギーは連続スペクトルになる。 0ν モードではニュートリノはもう一つの中性子がニュートリノに吸収される。飛び出す電子のエネルギー分布も線スペクトルになると考えられる。	4
1.4	現実の実験ではまた0.1eV以下の領域が観測されず、将来の実験では観測できれば、ニュートリノがマヨラナ性を持ち、ニュートリノが逆階層であり、半減期がもっと長くて、0.01eV以下の領域が観測すれば、ニュートリノが正常階層であり、無限に小さい値になり、ニュートリノの質量階層構造も解決することになる [8]。	6
1.5	ZICOS 実験の概略図	9
2.1	左上:アニソールの構造式、右上:PPOの構造式、下:POPOPの構造式	10
2.2	アニソールの発光と蛍光体の吸収及び発光スペクトル	11
2.3	アニソールの発光スペクトルと $Zr(acac)_4$ の吸収スペクトル。図の横軸は波長、実線はジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトル、点線はアニソールの発光スペクトルである。だから、アニソールの発光と $Zr(acac)_4$ の吸収スペクトルの大部分が重なっていた。 . . .	13
2.4	ジルコニウム (IV) アセチルアセトンをアニソールに溶解させ、光量を測定した。図の横軸はADCチャンネル、縦軸はイベント数である。ジルコニウム (IV) アセチルアセトン量を0から500mgまで増やす、発光量は70%から15%まで減少していく結果を得た。	13
2.5	理論計算値、Alアルコキシドの吸収波長予想図	14

2.6	左:アセト酢酸イソプロピル 右:アセト酢酸エチル	14
2.7	測定用いた可視・紫外分光分析器 (宮城教育大学・村松研究室所有)	15
2.8	図の上はアセチルアセトン溶解したものの吸収スペクトル、図の中アセト酢酸イソプロピル溶解したものの吸収スペクトル、図の下はアセト酢酸エチル溶解したものの吸収スペクトルである。	16
2.9	図の上はアセチルアセトンの吸収スペクトル、図の中アセト酢酸イソプロピルの吸収スペクトル、図の下はアセト酢酸エチルの吸収スペクトルである。	17
2.10	左:テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、右:テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウム	18
2.11	左:テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムは白い粉末であり、右:テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムは無色の固体であった。	19
2.12	テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムをそれぞれ 453.5mg と 486.0mg を 1mL のアニソールに溶解させ、それぞれ 31.2% と 32.7% 溶解することが確認された。	19
2.13	ヘキサンとジェチルエーテル中のジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収スペクトルである。	20
2.14	上図は (1):調製後のすぐ吸収スペクトル (溶液の上の 5mL)、(2)8 日たった後の溶液の上から 5mL~10mL 吸収スペクトル、(3) 上から 10mL~15mL の吸収スペクトル、(4) 底の 5mL 部分の吸収スペクトルである。下図は十分に時間を経過した後テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトルの比較である。	21
2.15	実線:テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの一週間後の吸収スペクトル、点線:配位子の吸収スペクトルである。吸収スペクトルは完全に一致している。	22
2.16	アセトニトリルと 2-プロパノールにそれぞれジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた吸収スペクトルである。	23

2.17	アニソールにジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた吸収スペクトルである。	26
2.18	アニソールの発光とジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトルとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトル	26
3.1	ガンマ線の後方散乱測定を観測するセットアップ	29
3.2	後方散乱事象を観測するトリガーロジック	30
3.3	BC505 と標準シンチレータの光量比較。実験に用いた標準シンチレータの光量は BC505 とほぼ同じである。	31
3.4	NaI 検出器のエネルギーキャリブレーション。実際線源 ^{57}Co (122keV, 136keV) と ^{133}Ba (81keV,356keV) を用いた。	32
3.5	NaI 検出器のエネルギーキャリブレーション。ADC のチャンネルをエネルギーに変換する。	33
3.6	ガンマ線の後方散乱方法を用いた、標準シンチレータの光量	33
3.7	標準シンチレータカクテルにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを溶解させた液体シンチレータの光量分布。溶解量が多くなるほど発光量が減少していることがわかる。	34
3.8	テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを含有した液体シンチレータの光量分布。	35
3.9	標準シンチレータに対するテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムおよびテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを含有した液体シンチレータの光量比とジルコニウム (IV) アセチルアセトンを含む液体シンチレータの光量比の濃度依存性。横軸はテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの濃度に変換している。	37
3.10	標準シンチレータにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの濃度に対する光量比	38
3.11	標準シンチレータに溶解したテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの濃度に対するエネルギー分解能の関係	40
3.12	測定器具の配置	41
3.13	上の図はバイアルにランダムに発生させた場所を示す。下の図は PMT に入るとき光の入射位置を示している。これから、光の入射率は 9.3% である。	42

3.14	アニソールに対する減衰長	43
3.15	左上は直径 6m のバルーンに一樣に発生したときと右上は外のタンクに到達するときの交点であり、左下は距離によって減衰長が減っていく図と右下は指数関数的に $e^{-x/15}$ とし求めた図である。これから、光の減衰長は 0.72 であることがわかる。	44
3.16	改善される光量比と濃度の関係曲線である。	45
3.17	改善されるエネルギー分解能と濃度の関係曲線である。上から下の順番で、3 番は PPO の量を 1.5wt.% 溶解したときの分解能の曲線であり、予想曲線より良い結果を得た。エネルギー分解能を悪く値を用いて計算している。実際にこれより良い値を用いるべきである。	46

第1章 序論

1.1 ニュートリノとは

放射性原子核が崩壊して放出される放射線にはアルファ線、ベータ線、ガンマ線の3種類がある。アルファ線はヘリウムの原子核であり、ガンマ線は原子核が励起状態にあって、これがエネルギーの低い基準状態に遷移するときに放出される。電磁波であるベータ線は原子核の中性子が陽子に変化する過程で放出される電子である。アルファ線とガンマ線のエネルギーはその核種に固有な一定の値をとるため、線スペクトルになる。ベータ線のエネルギーも単一であると考えられていた。当初のベータ崩壊は以下の式で表されると考えられていた。

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

しかし、1924年ジェームズ・チャドウィック (J.Chadwick) は、ベータ崩壊の電子エネルギーが0からその核種に特有な一定の最大値に至るまで連続的に分布しており、連続スペクトルであることを発見した。しかし、上式の反応ではエネルギー保存則が破れてしまう。さらに、全ての粒子はその運動とは独立に固有の角運動量(スピン)を持っていて、粒子のスピンは $h/2\pi$ の半整数倍にならなければならない。中性子、陽子、電子はすべてスピン1/2の粒子であるので、上の反応では角運動量が保存せず、角運動量保存則が成り立たない。この問題を解決するため1930年、パウリ (Pauli) は新粒子の存在を仮定し、ベータ崩壊の式として、以下の式を提唱した。

$$n \rightarrow p + e^- + \nu_e \quad (1.2)$$

この新しい粒子は電荷の保存則から中性であり、角運動量保存則からスピン1/2でなければならない。この新しい粒子がニュートリノである。しかし、ニュートリノ自体はすぐには発見されず、1950年代半になって、ライネス (F.Reines) とコーワン (C.Cowan) が原子炉から出る強力な反電子ニュートリノを標的に当て生成される陽電

子を観測したことにより実際にニュートリノの存在が確かめられた。厳密には上の式も正しくはなく、レプトン数が保存されるためには

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e \quad (1.3)$$

と書く必要がある。ニュートリノは物質と弱い相互作用をするレプトン族の素粒子である。同じレプトンに、電子、 μ 粒子、 τ 粒子と3世代あるようにニュートリノにもそれぞれに対応するように、電子ニュートリノ、 μ ニュートリノ、 τ ニュートリノの3世代が存在する。

1.2 二重ベータ崩壊

二重ベータ崩壊とは、原子核中の中性子2つが陽子2つに変わる過程である。例えば、図1.1のように原子量がA、原子番号がZの原子核は、質量の大きい原子番号がZ+1の原子核へのベータ崩壊は許されないが、原子番号がZ+2の原子核への二重ベータ崩壊が稀に発生する。すなわち、二重ベータ崩壊は特別な同位体のみ許される、原子核の稀な崩壊過程。

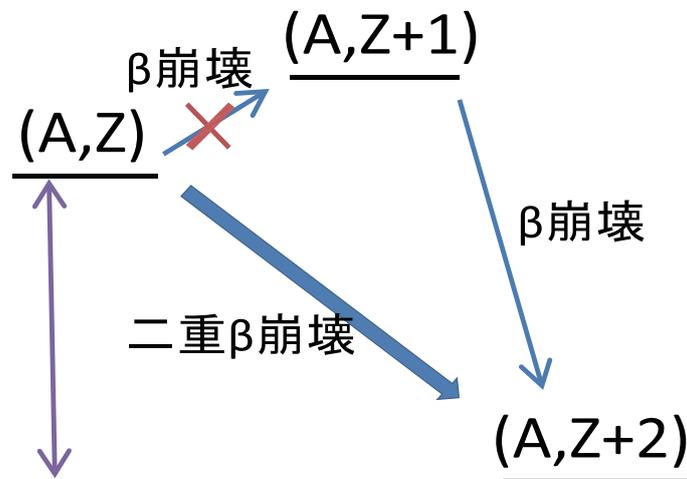


図 1.1: A は原子量、Z は原子番号、二重ベータ崩壊は原子番号は Z+1 増える方向にベータ崩壊が許されない、原子番号は Z+2 方向に二重ベータ崩壊が起こる過程である。

1.2.1 二重ベータ崩壊の2つのモード

二重ベータ崩壊には2つの崩壊モードが考えられている(図1.2参照)。1つは通常のベータ崩壊が同一の原子核内で同時に2度起きる過程で、原子核の中中性子が陽子へ崩壊し2つの電子と2つの反電子ニュートリノが生じる。これが 2ν モードの二重ベータ崩壊である。もう一つは、ニュートリノの放出を伴わない 0ν モードの二重ベータ崩壊であり、原子核内の中中性子から放出されたニュートリノがもう一方の中中性子に吸収され、ニュートリノを放出しない過程である。陽子数が Z 、中中性子数が N の原子核 A の二重ベータ崩壊の反応を記すと以下のようになる。

$$2\nu: (A, Z) \rightarrow (A, Z + 2) + 2e^- + 2\bar{\nu}_e \quad (1.4)$$

$$0\nu: (A, Z) \rightarrow (A, Z + 2) + 2e^- \quad (1.5)$$

普通にベータ崩壊が連続して二回起きる現象は二重ベータ崩壊ではない。つまり、

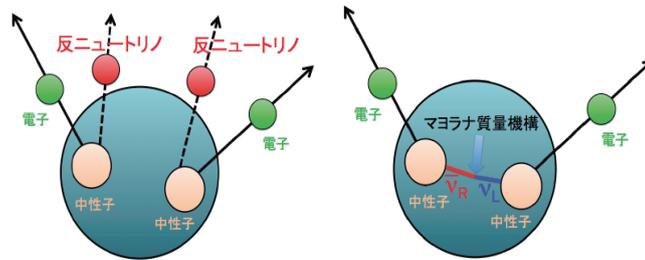


図1.2: 左: 2ν モードの二重ベータ崩壊には2個の電子と2個の反電子ニュートリノを放出される過程である。右: 0ν モードの二重ベータ崩壊にはニュートリノを放出しない過程である。

親核に対して娘核の質量が大きい場合にしか二重ベータ崩壊は起こらない。そのため、 2ν モードの半減期は最も短い核種でも 10^{19} 年以上と長く、崩壊する個数が少ないため、その測定は容易ではない。現在まで約10個の原子核が二重ベータ崩壊を起こす原子核が観測されており、表1.1に示す。

図1.3のように 2ν モードの二重ベータ崩壊では、放出するニュートリノがエネルギーを持ち去るため、2個の電子のエネルギーの和は連続スペクトルになる。一方、 0ν モードの二重ベータ崩壊では、放出される電子のエネルギーは崩壊前後の原子核の質量エネルギーの差となるので一定値となる。この 0ν モードの二重ベータ崩壊は、レプトン数が保存しないため、素粒子の標準理論では許されない過程である。しかし、ニュートリノがマヨラナ粒子であれば、起こり得る。ニュートリノがマヨラナ粒子で

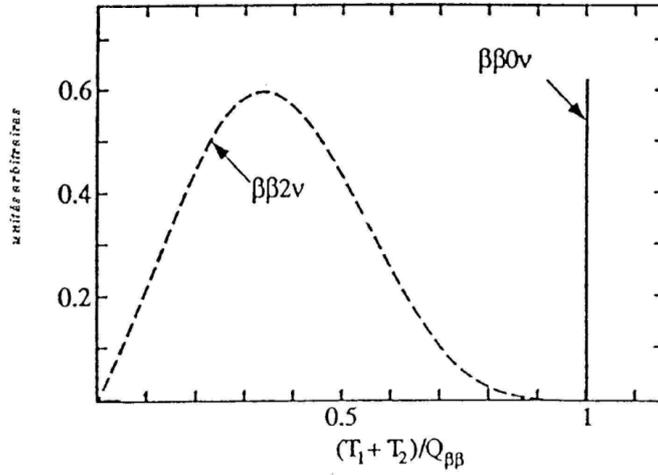


図 1.3: 2重ベータ崩壊による2個の電子のエネルギー分布。2 ν モードではエネルギーの一部をニュートリノが持ち出すため、飛び出す電子のエネルギーは連続スペクトルになる。0 ν モードではニュートリノはもう一つの中性子がニュートリノに吸収される。飛び出す電子のエネルギー分布も線スペクトルになると考えられる。

核種	自然存在比 (%)	Q-値 (kev)
$^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{48}\text{Ti}$	0.19	4271
$^{150}\text{Nd} \rightarrow ^{150}\text{Sm}$	5.6	3367
$^{96}\text{Zr} \rightarrow ^{96}\text{Mo}$	2.8	3351
$^{100}\text{Mo} \rightarrow ^{100}\text{Ru}$	9.6	3034
$^{82}\text{Se} \rightarrow ^{82}\text{Kr}$	79.2	2995
$^{116}\text{Cd} \rightarrow ^{116}\text{Sn}$	7.5	2805
$^{130}\text{Te} \rightarrow ^{130}\text{Xe}$	34.5	2529
$^{136}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Ba}$	8.9	2476
$^{76}\text{Ge} \rightarrow ^{76}\text{Se}$	7.8	2039
$^{128}\text{Te} \rightarrow ^{128}\text{Xe}$	31.7	867

表 1.1: 二重 β 崩壊核種

あれば粒子と反粒子の区別がなくなり、片方の中性子から飛び出したニュートリノが、もう一方の中性子に吸収されることがあり得る。つまり、 0ν モードの二重ベータ崩壊が観測されれば、ニュートリノがマヨラナ粒子である直接的な証拠となる。

1.2.2 0ν モードの二重ベータ崩壊探索実験の背景

ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊の現象を探索することは、ニュートリノのマヨラナ性やシーソー機構などの解明に重要な役割を果たす。ニュートリノが左巻き粒子と右巻き粒子の結合による場合をマヨラナ型であるという。シーソー機構は、ニュートリノの質量が有限であること、しかもニュートリノがマヨラナ型であることを予言する。左巻き粒子と右巻き粒子と分けられる場合をディラック型という。標準理論のクォークと荷電レプトンは全てディラック型である。仮にニュートリノがマヨラナ型である場合、ニュートリノが反ニュートリノに変化する現象が考えられ、この反応が 0ν モードの二重ベータ崩壊を引き起こすと考えられる。この 0ν モードの二重ベータ崩壊が発生した場合、ニュートリノはマヨラナ粒子と言えるのである。標準理論を超えた大統一理論では、右巻きニュートリノはマヨラナ型の大きな質量 M を持つと考えられ、そのマヨラナ質量 M は大統一理論のエネルギースケールの 10^{16}GeV 程度と考えられる。左巻きニュートリノと右巻きニュートリノは以下のような2行2列の質量マトリックスを構成する。

$$\begin{pmatrix} 0 & m \\ m & M \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

この質量マトリックスの対角化をすると左巻きニュートリノは小さなマヨラナ型の質量 m^2/M を持つ。このようにしてニュートリノに極めて小さい質量が生まれる。つまり、ニュートリノがマヨラナ型である場合、ニュートリノの小さな質量を自然に説明できる。このシーソー機構の前提としてニュートリノはマヨラナ型であり、また、レプトン数の非保存を予言するため、 0ν モードの二重ベータ崩壊が期待されるのである。一般的に 0ν モードの崩壊の半減期は、位相空間体積 $G^{0\nu}$ と核行列要素 $M^{0\nu}$ を用いて

$$(T_{1/2}^{0\nu})^{-1} = G^{0\nu} |M^{0\nu}|^2 \frac{\langle m_\nu \rangle^2}{m_e^2} \quad (1.7)$$

と表すことができ、ニュートリノの有効質量 $\langle m_\nu \rangle^2$ の二乗に反比例する。このニュー

トリノの有効質量に制限をつけることでニュートリノの質量階層構造を解明することも可能であると考えられる。すなわち、ニュートリノの放出を伴わない二重ベータ崩壊の半減期が観測できると、ニュートリノ質量の測定とマヨラナ粒子性の証明ができ、レプトン数の非保存による物質優勢等の謎の解明に繋がると期待されている (図 1.4 参照)。そのため、 $10^{25} \sim 10^{27}$ 年以上の極めて長い 0ν モードの二重ベータ崩壊の半減期を観測しなければならず、 0.1eV 以下の領域の観測が必要になってくる。 0.1eV 以下の領域を観測できればニュートリノ質量階層は逆階層であるが、 0.01eV 以下では正常階層となり、無限に小さい値を持つことになる。従って、 0ν モードの二重ベータ崩壊実験では 0.1eV 以下の領域を探る必要がある。

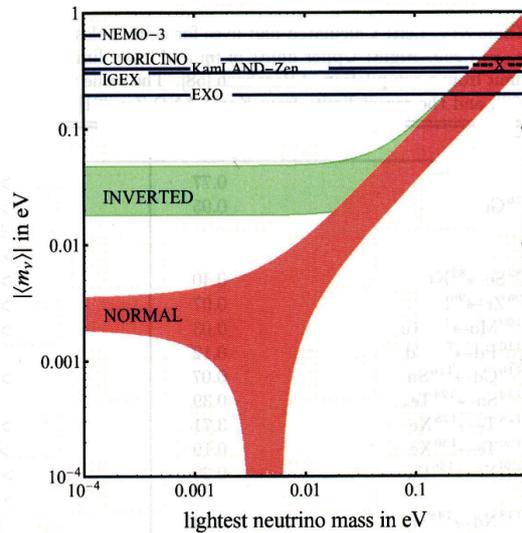


図 1.4: 現実の実験ではまた 0.1eV 以下の領域が観測されず、将来の実験では観測できれば、ニュートリノがマヨラナ性を持ち、ニュートリノが逆階層であり、半減期がもっと長くて、 0.01eV 以下の領域が観測すれば、ニュートリノが正常階層であり、無限に小さい値になり、ニュートリノの質量階層構造も解決することになる [8]。

一方、観測される半減期は、ターゲットの質量と観測時間の積に比例し、エネルギー分解能とバックグラウンドの事象率の積に反比例することが実験的に予想される。

$$T_{1/2}^{0\nu} \sim a \frac{M \cdot t}{\Delta E \cdot B} \quad (1.8)$$

ここで a は自然存在率、 M は質量、 t は観測時間、 ΔE はエネルギー分解能、 B はバックグラウンドである。従って、 $10^{25} \sim 10^{27}$ 年の半減期の 0ν モードの二重ベータ崩壊を観測するためには質量の実験を行うためには、大量のターゲット原子核を用いて、

極低バックグラウンドの環境で高いエネルギー分解能を持つ実験を行う必要がある。

1.3 主な二重ベータ崩壊実験

現在、ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊の探索を目的とする実験は世界各地で計画されており、様々な核種、様々な実験手法を用いての実験が行われる予定である。

KamLAND-Zen は 320kg の ^{136}Xe を液体シンチレータに溶解させて 0ν モードの二重ベータ崩壊を探索しており、最新の報告では半減期は 1.9×10^{25} 年以上という制限を得た [9]。一方、EXO-200 では tracking 方法を使ってニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊実験探索にも挑戦しており、最新の結果では 1.1×10^{25} 年と求められた [11]。

CUORICINO では、高いエネルギー分解能をもつ TeO_2 結晶を極低温環境下冷却し、電子エネルギーによる温度上昇を測ることでこの現象を測定する。最新の測定結果から ^{130}Te の半減期の下限値は 3.0×10^{24} 年と求められた [11]。バックグラウンドとニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊を区別することも考案されている。

NEMO3 ではトラッキングという方法を使用している。トラッキングとは、信号読み出し用のワイヤーを張った検出器内部をガスで満たし、中に一様な磁場をかけることで、磁場中を螺旋運動する荷電粒子の運動量とエネルギーを測定する方法である。この方法では、荷電粒子の軌跡から、二重ベータ崩壊の事象と、ガンマ線によるコンプトン散乱やアルファ線などのバックグラウンドとを区別することができる。光に対して感度がないため、ガンマ線や X 線がバックグラウンドにならないという利点がある。最新の測定結果から ^{96}Zr の半減期の下限値は 9.2×10^{21} 年と求められた [8]。

GERDA1 では 18kg の ^{76}Ge 検出器で、低いバックグラウンド下で濃縮 Ge 検出器を用いて、 1.9×10^{24} 年にニュートリノ質量の領域は $0.23 \sim 0.39\text{eV}$ と観測された。この実験では、 ^{76}Ge 自体が検出器としても、二重 β 崩壊核としても機能する。これまで行われてきた $0\nu\beta\beta$ の探索実験の測定結果を表 1.2 示す。

現在計画されている将来実験の一つである CUORE は、CUORICINO を大型化し、エネルギー分解能の良いボロメータで ^{130}Te を 206kg 用いて、二重 β 崩壊による信号を測定する計画である。ターゲットとなる TeO_2 結晶自体を冷却器で囲い、電子のエネルギーによる温度上昇を電気信号として取り出すことで非常に高いエネルギー分解能を持つ。GERDA2 では、GERDA1 を大型化してゲルマニウム検出器を 38kg 用いて、高エネルギー分解能の装置で実験を行う計画である。

カナダの SNO+ は 780 トンの液体シンチレータに二重ベータ崩壊核 ^{130}Te を 56kg 溶かし、放出される電子のエネルギーを検出する。同じくシンチレータを用いる CAN-

実験	核種	ターゲット質量	方法	$T_{1/2}$ 年以上
KamLAND-Zen	^{136}Xe	320kg	scintillator	1.9×10^{25}
EXO-200,1000	^{136}Xe	175kg	tracking	1.1×10^{25}
CUORICINO	^{130}Te	11kg	ionization	3.0×10^{24}
Nemo3	^{100}Mo $^{82}\text{Se}, \text{etc.}$	6.9kg	tracking	9.2×10^{21}
DAMA	^{136}Xe	250kg	scintillator	4.5×10^{23}
GERDA1	^{76}Ge	18kg	ionization	1.9×10^{24}

表 1.2: 現在まで行われてきた 0ν 探索実験

DLES は、 ^{48}Ca による CaF_2 シンチレータ結晶を用いた検出器であるが、 ^{48}Ca が ^{48}Ti に二重 β 崩壊するときの Q 値は、 4271MeV と非常に大きい。 Q 値とは終状態の二つの粒子の質量と始状態の粒子の質量の差である。二重 β 崩壊の寿命は Q 値の 5 乗に反比例するため、 Q 値が高いことは二重 β 崩壊が頻繁に起こる核種ということになる。但し、自然存在比 0.19% で低いため、濃縮が必須になっている、表 1.3 に将来実験の状況を示す。

実験	核種	ターゲット質量	$ m_{\beta\beta} $ (eV)	方法
GERDA 2	^{76}Ge	38kg	< 0.11	ionization
MAJORANA	^{76}Ge	26kg	0.1	ionization
CUORE	^{130}Te	206kg	0.047 – 0.053	bolometric
SNO+	^{130}Te	56kg	0.1 \rightarrow 0.04	scintillator
Super NEMO	$^{100}\text{Mo}, ^{82}\text{Se}, \text{etc.}$	100kg~200kg	0.04 – 0.14	tracking
CANDLES	^{48}Ca	0.35kg	0.4	scintillator

表 1.3: 現在計画されている将来実験 [11]

1.4 ジルコニウムによる二重ベータ崩壊実験 (ZICOS 実験)

前章の式 (1.7) のように二重ベータ崩壊の半減期の逆数は、ニュートリノの絶対質量の積の 2 乗に比例することが理論に予想される。最も短い核種でも 10^{25} 年以上の長い半減期を持つことである。一方、 $0\nu\beta\beta$ 事象の半減期の 2 乗は、ターゲットの質量と観測時間の積に比例し、エネルギーの分解能とバックグラウンドの事象率の積に反比例する。例えば、KamLAND-Zen では $0.01\text{count kg}^{-1} \text{y}^{-1}$ の低バックグラウンド環境下で $4\% @ 2.5\text{MeV}$ のエネルギー分解能を有する観測装置より 320kg の ^{136}Xe で $0\nu\beta\beta$ を観測しようとしている。

様々な二重ベータ崩壊実験が多く行われているが、ジルコニウムを用いるのは本研究が世界で唯一である。ジルコニウム 96(^{96}Zr) の Q 値は、二重ベータ崩壊事象が期待されるターゲット原子核の中で 3 番目に高い 3.35MeV である。ジルコニウム 96 の自然存在比が 3% である。

本研究では、ジルコニウムを溶解させた二重ベータ崩壊実験用液体シンチレータの開発を行っており、将来的には 100 トンの液体シンチレータに二重ベータ崩壊核 ^{96}Zr を溶解させた ZICOS(Zirconium Complex in Organic Liquid Scintillator) 実験によるニュートリノの放出を伴わない二重ベータ崩壊現象の観測を目指している。ZICOS 実験に用いる検出器には (1) トンスケールの量のターゲット原子核がシンチレータに溶解できること、(2) 高いエネルギー分解能を持つこと (3.5%@3.35MeV)、(3) 低バックグラウンド ($0.01\text{count kg}^{-1} \text{y}^{-1}$) を要することが要求される。ZICOS 実験では、直径 10m の円筒の外層中にアニソールで満たし、半径 3m のバルーンに ^{96}Zr を溶解した液体シンチレータを入れ、その中で発生する二重ベータ崩壊から放出される電子によるシンチレーション光を円筒の外層側に設定した図 1.5 のように光電子増倍管で検出する計画である。

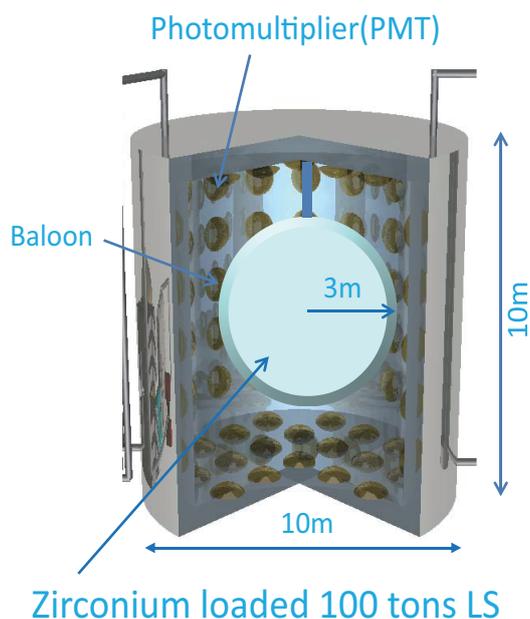


図 1.5: ZICOS 実験の概略図

第2章 ジルコニウム・ β -ケトエステル錯体の特性

2.1 本研究で用いる液体シンチレータシステム

シンチレータとは放射線のエネルギーにより発光(蛍光)する物質のことをいう。シンチレータには一般に固体シンチレータ、液体シンチレータがある。液体シンチレータには発光効率の高い有機シンチレータである芳香族化合物を溶媒として用いたものが一般的多く、それに1種または2種類の蛍光溶質を混合したものをいう。本研究では溶媒としてアニソールを用い、第一蛍光溶質としてPPO (2,5ジフェニルオキサゾール)、第二蛍光溶質としてPOPOP (1,4-ビス [2-(5-フェニルオキサゾリル)]-ベンゼン)を用いる。アニソール、PPOとPOPOPの構造式を図2.1に示し、各々の物質の物性を表2.1に示す。

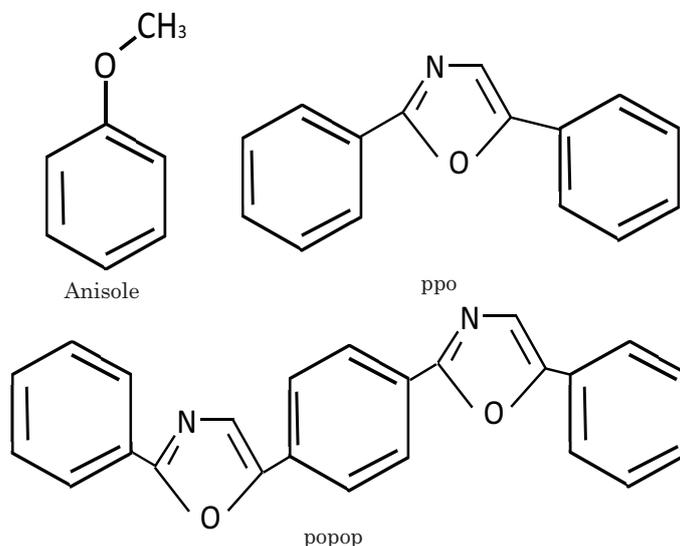


図 2.1: 左上:アニソールの構造式、右上:PPO の構造式、下:POPOP の構造式

液体シンチレータでは荷電粒子エネルギーがほとんどすべて溶媒に移動され、この溶媒の発光を第1蛍光物質が吸収し、エネルギーの伝達が行われる。第1蛍光体は効率良く発光するため、第2蛍光体を添加すると、長波長シフターとして働き、第1蛍光体の発光を変え、光電子増倍管の検出効率の良い波長に移動させることができる(図

標準シンチレータの組織 (分子式)	分子量	密度	融点
アニソール (C ₇ H ₈ O) (メトキシベンゼン)	108.14	0.995	-37
PPO (C ₁₅ H ₁₁ NO) (2,5 ジフェニルオキサゾール)	221.25	1.06	72-74(lit.)
POPOP (C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₂) (1,4-ビス [2-(5-フェニルオキサゾリル)]-ベンゼン)	364.40	1.204	242-246(lit.)

表 2.1: 本研究に用いたシンチレータの溶媒及び蛍光溶質の物質の物性

2.2 参照)。本研究ではアニソール 20mL 中に PPO を 0.5wt.%(100mg)、POPOP を 0.05wt.%(10mg) の割合で溶解させたものを標準シンチレータカクテルとした。

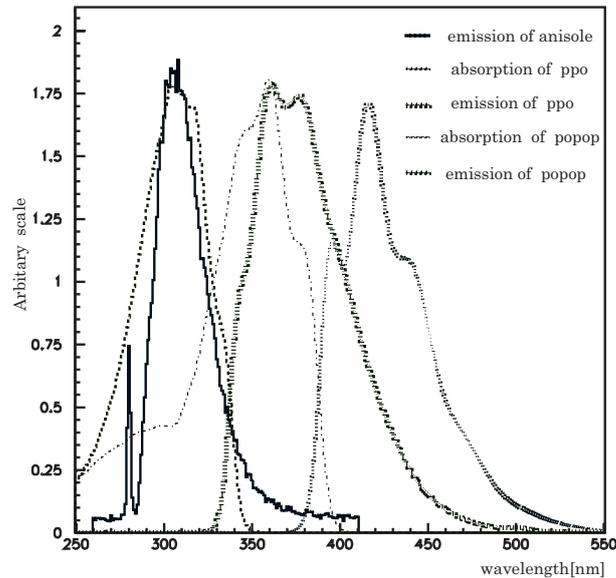


図 2.2: アニソールの発光と蛍光体の吸収及び発光スペクトル

物質には固有のエネルギー準位があり、吸収される光の波長は、そのエネルギー準位によって異なる。物質がどの波長の光をどの程度吸収するかをグラフに表わしたものを吸収スペクトルという。吸収の強度は一般に ϵ (モル吸光係数) で表す。ランベルト・ベールの以下の式によって計算される。

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

ここで A は吸光度、 I_0 は入射光の強度、I は透過光の強度。また、吸光度 A は c 濃

度 (mol/L)、光路長 (cm)、 ϵ (モル吸光係数) と比例する。このようにして、各波長について吸光度を求めると、極大吸収波長を得ることができる。

本研究で用いる液体シンチレータでは、アニソールが荷電粒子からエネルギーを吸収し 300nm を極大波長とするシンチレーション光を発光する。アニソール分子の発光に要する平均エネルギーが決まっているため、発光量は荷電粒子のエネルギーに比例する。その発光エネルギーは第 1 蛍光体である PPO により吸収され、365nm を極大波長とするシンチレーション光を再発光する。更に、その光エネルギーが第 2 蛍光体である POPOP により吸収され、420nm を極大波長とするシンチレーション光を再発光する。その光量を光電子増倍管により観測することで、荷電粒子のエネルギーを測定するのである。

本研究では、ジルコニウムを溶解させる方法として金属錯体を用いる。ドイツのハイデルベルグ大の S.Schoenert は、インジウム (III) アセチルアセトンアニソールに溶解させた液体シンチレータを開発し、インジウムを 80g/l 溶解させた場合の太陽ニュートリノ検出器の可能性を議論した [2]。しかし、アニソールの発光領域はインジウム (III) アセチルアセトンの吸収スペクトルと大部分が重なっているため、効率良く発光しないことが問題であった。本研究でも、当初ジルコニウム (IV) アセチルアセトンを用いた液体シンチレータを作製した。まず、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンがアニソールに対して 10wt% 以上の溶解度をもつことが確認した。次にジルコニウム (IV) アセチルアセトンについて吸収スペクトルを測定したところ、図 2.3 のような吸収スペクトルが得られた。

図 2.3 よりアニソールの発光のピーク波長は 300nm であり、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトルのピーク波長は 289nm のため、大部分が重なっていることがわかる。これらを確認するため、実際にジルコニウム (IV) アセチルアセトンを溶解させてシンチレーション光を測定した。図 2.4 のようにジルコニウム (IV) アセチルアセトン量を 0mg から 500mg まで増やすと、光量が一番目のグラフに比べて 15% まで減少していく結果を得た。

これらからジルコニウム (IV) アセチルアセトンはアニソールの発光を阻害してしまうため、吸収波長帯を短波長側に移動させる新しい物質が必要である。

2.2 β -ケトエステルジルコニウム錯体

ジルコニウム (IV) アセチルアセトンはアニソールに対して 10wt.% 以上の溶解度を持つ。これは、ZICOS 実験用の液体シンチレーターとして条件を満たしている。しかし、前節よりジルコニウム (IV) アセチルアセトンはアニソールの発光を阻害するこ

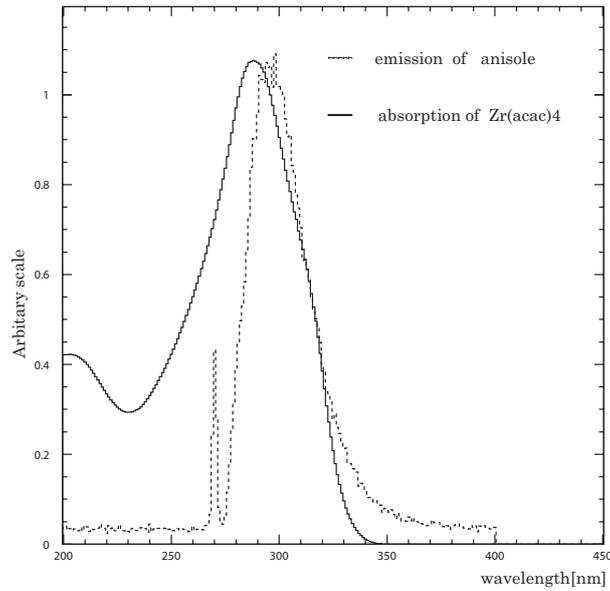


図 2.3: アニソールの発光スペクトルと $Zr(acac)_4$ の吸収スペクトル。図の横軸は波長、実線はジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトル、点線はアニソールの発光スペクトルである。だから、アニソールの発光と $Zr(acac)_4$ の吸収スペクトルの大部分が重なっていた。

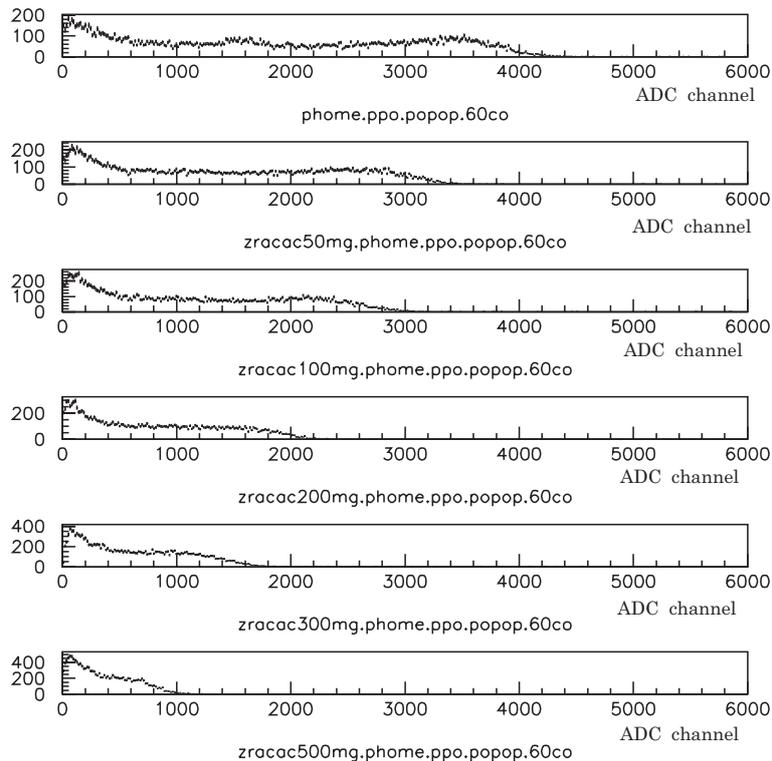


図 2.4: ジルコニウム (IV) アセチルアセトンをアニソールに溶解させ、光量を測定した。図の横軸は ADC チャンネル、縦軸はイベント数である。ジルコニウム (IV) アセチルアセトン量を 0 から 500mg まで増やす、発光量は 70% から 15% まで減少していく結果を得た。

とが分かった。そこで、 β -ジケトンの配位子より吸収波長を短波長側にシフトさせる配位子を探した。

兵庫教育大学の小和田先生は、Al アルコキシドを β -ジケトンで修飾した際の吸収波長と置換基との関係について理論計算と実測の比較を行った [2]。アセチルアセトンの片方メチル基 ($-\text{CH}_3$) を他の置換基に置き換えると、270nm 以下の吸収波長を持つ置換基が存在することが分かった。理論計算による発光と実測値を図 2.5 に示す。

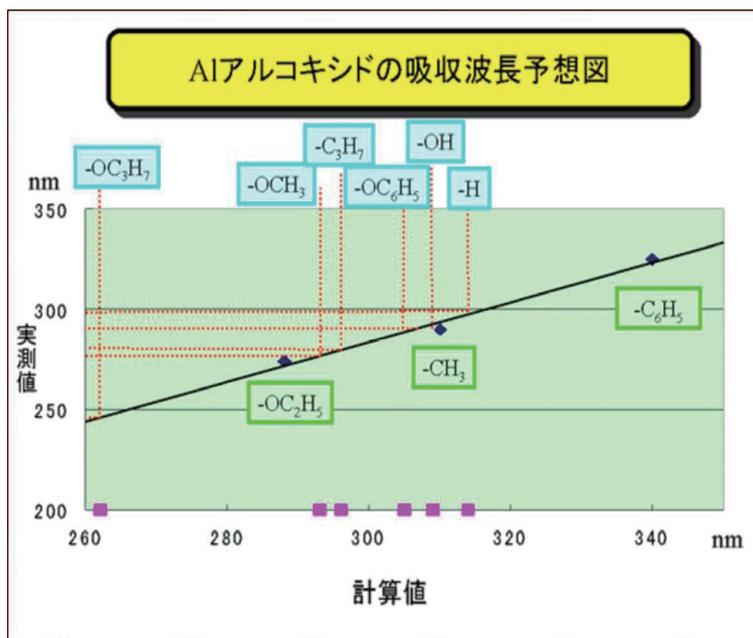


図 2.5: 理論計算値、Al アルコキシドの吸収波長予想図

これから、 β -ジケトン片方のメチル基をイソプロポキシ基に置換したアセト酢酸イソプロピル ($-\text{OC}_3\text{H}_7$) やエトキシ基に置換したアセト酢酸エチル ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) の吸収スペクトルは、短波長側へ移動することが期待される。アセト酢酸イソプロピルとアセト酢酸エチルの構造式を図 2.6 に示す。

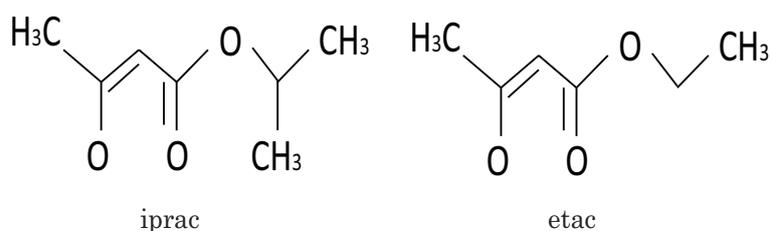


図 2.6: 左:アセト酢酸イソプロピル 右:アセト酢酸エチル

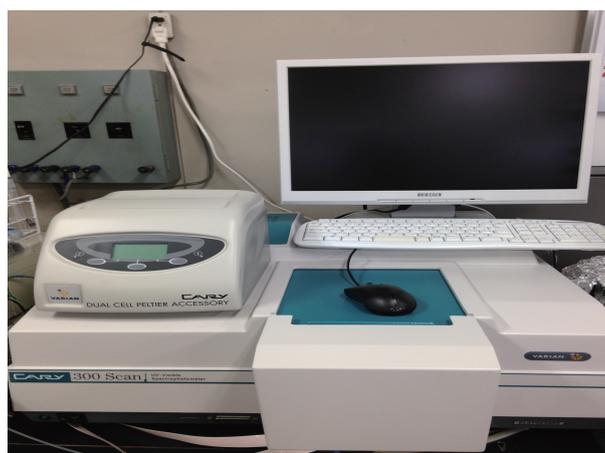


図 2.7: 測定用いた可視・紫外分光分析器 (宮城教育大学・村松研究室所有)

そこで、それらの物質の吸収スペクトルを可視・紫外分光分析器で測定した。可視・紫外分光法とは原子核、あるいは分子を周回している電子が、基底状態から電子の遷移で生じる分子の励起状態の遷移に要するエネルギーを測定する方法である。この可視・紫外吸収スペクトルは、電子に関する状態を示すことから、電子スペクトルとも呼ばれる。主に有機分子の紫外光 (100~300nm) と可視光 (380~790nm) 領域の光吸収を測定する分光法である。通常 200nm~1500nm 程度の波長範囲に測定する。分子の結合性電子は紫外・可視光領域で励起され、異なる電子エネルギーレベルに遷移する。同じ物質では同じ波長のピークと吸収スペクトルを示すため、物質を特定することができる。

そこで、どの波長の光によって変化が起こっているかを調べるため、光の波長を連続的に変えながら試料に照射し、入射光の強度と透過光の強度をパーセントで表し、吸収の強さ (吸光度) に変換してから照射した光の波長を読み取る。又、溶液の場合、吸収の強さは溶液の濃度に比例するのである。吸収スペクトルに用いた装置は図 2.7 に示したように可視・紫外分光光度計アジレント・テクノロジー社の CARY300UV-Vis 分光光度計である。

実際に、これらの物質の吸収スペクトルをヘキサンとジエチルエーテルを溶媒にして測定すると、図 2.8 のようにアセチルアセトンには 270nm に吸収ピークを持つが、アセト酢酸イソプロピルとアセト酢酸エチルはそれぞれ 243nm に吸収ピークを持ち、短波長側に移動している。一方、アセトニトリルと 2-プロパノールを溶媒としたときのアセチルアセトン、アセト酢酸イソプロピルとアセト酢酸エチルの吸収スペクトルを測定したところ、同様の結果を得た (図 2.9 参照)。

これから、アセト酢酸イソプロピルとアセト酢酸エチルの吸収スペクトルはアセ

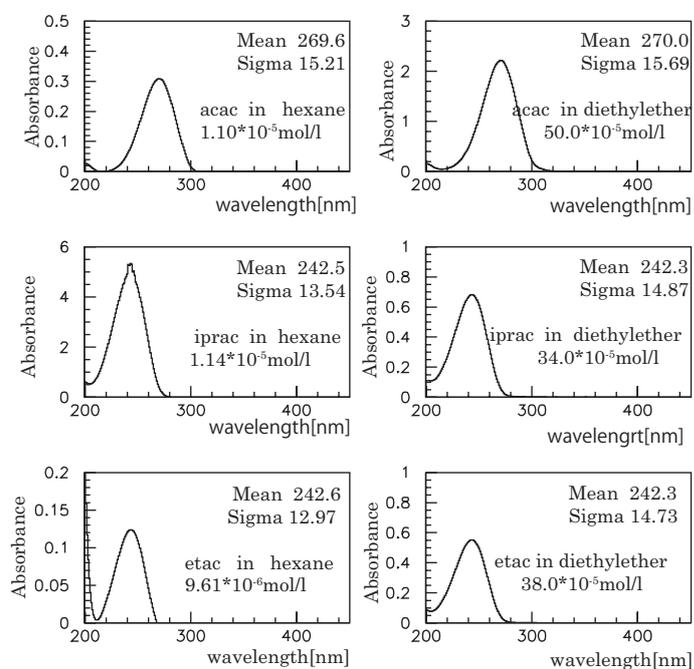


図 2.8: 図の上はアセチルアセトン溶解したものの吸収スペクトル、図の中アセト酢酸イソプロピル溶解したものの吸収スペクトル、図の下はアセト酢酸エチル溶解したものの吸収スペクトルである。

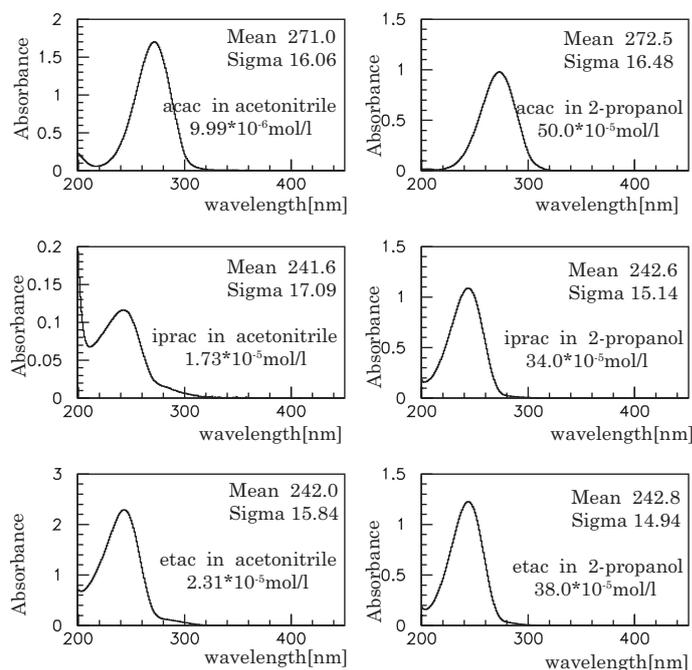


図 2.9: 図の上はアセチルアセトンの吸収スペクトル、図の中アセト酢酸イソプロピルの吸収スペクトル、図の下はアセト酢酸エチルの吸収スペクトルである。

チルアセトンの吸収波長より短く、ピーク波長が 242~243nm であった。従って、これらを配位子とするジルコニウム・ β -ケトエステル錯体は、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンよりも短い波長の吸収スペクトルを持つことが期待されたため、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを合成した。本研究で使用したこれらのジルコニウム β -ケトエステル錯体は、東京理科大学理工学部の郡司天博先生により合成された。

テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの合成は以下の手順である。四塩化ジルコニウム ($ZrCl_4$) (3.10g, 13.3mmol) をベンゼン (40mL) に溶解させ、テトラヒドロフラン (2mL) を追加し、一夜放置する。さらにアセト酢酸イソプロ (8.63g, 59.9mmol) を溶解させて一時間放置した。トリエチルアミン (5.96g, 58.9mmol) に 30 分程度で混合し、薄い黄色懸濁液から揮発性のアミン塩化合物を取り除くとオレンジ色の残留物が残る。それをイソプロピルアルコールから 2 時間かけて再結晶し、減圧下で乾燥すると無色の結晶としてのテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム ($Zr(iprac)_4$) (4.63g, 52.4%) が得られる。

一方、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの合成は以下の手順である。四塩化ジルコニウム ($ZrCl_4$) (3.94g, 16.9mmol) をベンゼン (50mL) に溶解させて、テトラヒドロフラン (4mL) を追加し、よく混り、一夜放置する。さらにアセト酢酸エチル

(8.86g, 68.1mmol) を溶解させて、周囲温度で一時間放置した。その後、トリエチルアミン (7.03g, 69.4mmol) に 30 分程度で混合し得られた、薄い黄色懸濁液を乾燥させ、冷却、真空ポンプを使い 2 時間かけて揮発性のアミン塩化合物を取り除き、黄色粘性の液体が得られた。さらに、その混合物を数日間放置したところ薄い黄色固体を得られる。その後少量のエタノールに溶解させて、-30 度に冷却し、1ヶ月後に無色の固体性のテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{etac})_4$) (8.10g, 79%) が得られた。テトラキスアセト酢酸イソプロピルジルコニウムの化学式は $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ であり、分子量は 663.87 である。また、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの化学式は $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_2\text{CH}_3)_4$ であり、分子量は 607.76 である。各々の化学構造式を図 2.10 に示す。図 2.11 は合成したテトラキスアセト酢酸イソプロピルジルコニウム (左) とテトラキスアセト酢酸エチルジルコニウム (右) を示している。

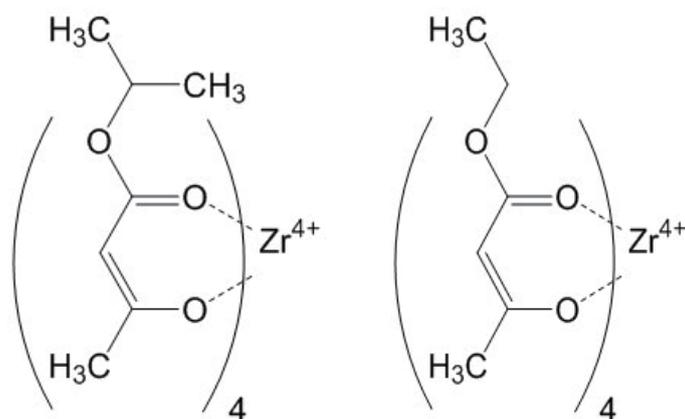


図 2.10: 左:テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、右:テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウム

合成したテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムについて、アニソールに対する溶解度を測定し、それぞれ、1mL のアニソールに対して、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムが 453.5mg 溶解したので 31.2%以上とわかり、同様にテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムが 486.0mg 溶解したので 32.7%以上と確認された (図 2.12 参照)。つまり、本研究の目標の一つである 10wt.%以上の溶解度を満たすことがわかった。

一方、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収スペクトルは、アニソールの発光スペクトルと重ならないことが期待される。そこで、アニソール中でこれをジルコニウム・ β -ケトエステル錯体の吸収スペクトルを測定する必要がある。しかし、アニソールは 300nm 以下で急激に自己吸収するため、これらの錯体の吸収スペクトルを測定することができな

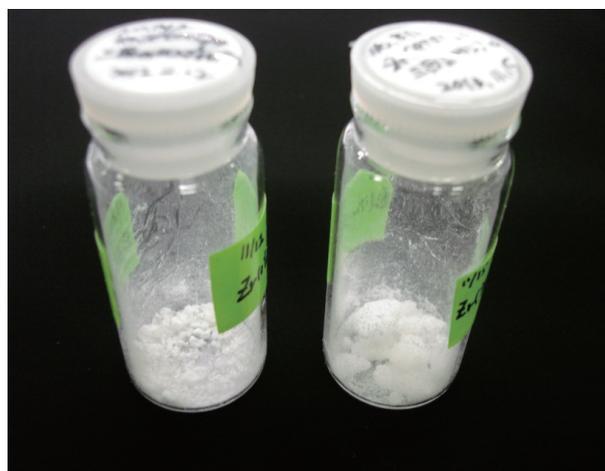


図 2.11: 左: テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムは白い粉末であり、
右: テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムは無色の固体であった。

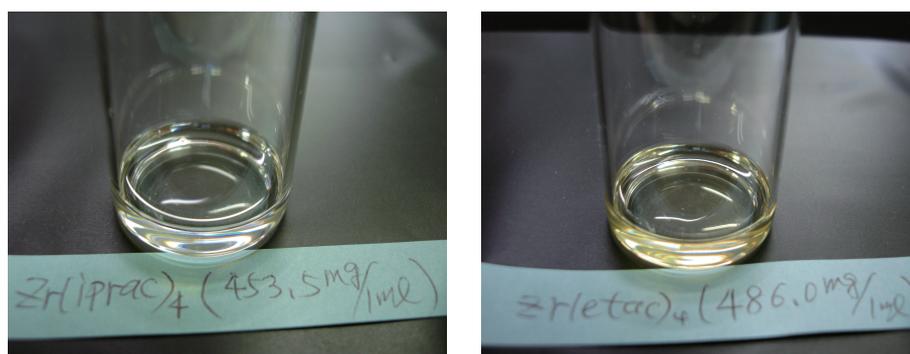


図 2.12: テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムをそれぞれ 453.5mg と 486.0mg を 1mL のアニソールに溶解させ、それぞれ 31.2%と 32.7%溶解することが確認された。

い。そこで、アニソールの代わりにヘキサン、ジエチルエーテル、アセトニトリル及び2-プロパノールを用いてテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムとテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムの吸収スペクトルを測定した。

2.2.1 ヘキサン及びジエチルエーテル中の吸収スペクトル

図 2.13 のようにヘキサンとジエチルエーテル中にジルコニウム (IV) アセチルアセトン、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウム、テトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムをそれぞれ溶解させて、吸収スペクトルを測定した。

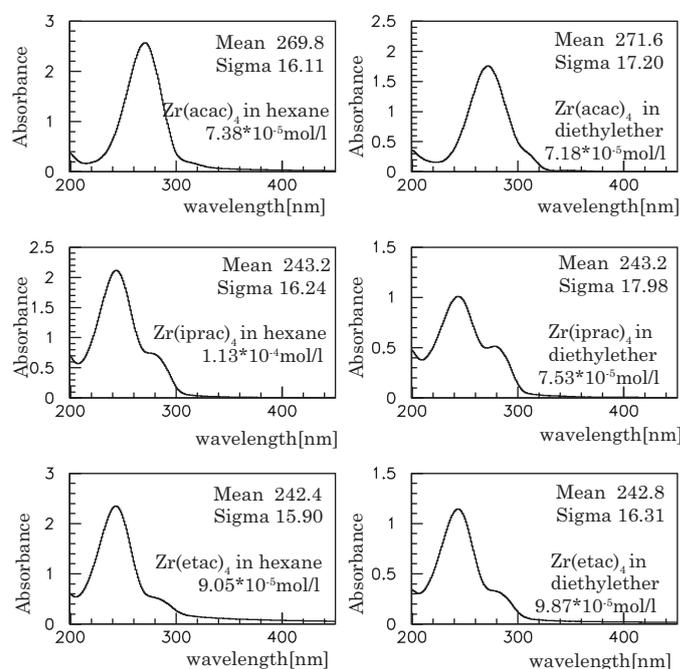


図 2.13: ヘキサンとジエチルエーテル中のジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウム、テトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムの吸収スペクトルである。

図 2.13 の左は、ヘキサンに対してジルコニウム (IV) アセチルアセトンを 7.38×10^{-5} mol/L、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを 1.13×10^{-4} mol/L、テトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムを 9.05×10^{-5} mol/L 溶解させた吸収スペクトルである。図 2.13 の右は、ジエチルエーテルに対してジルコニウム (IV) アセチルアセトンを 7.18×10^{-5} mol/L、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを 7.53×10^{-5} mol/L、テトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムを 9.87×10^{-5} mol/L 溶解させた吸収スペクトルである。観測されたテトラキス(アセト酢酸イ

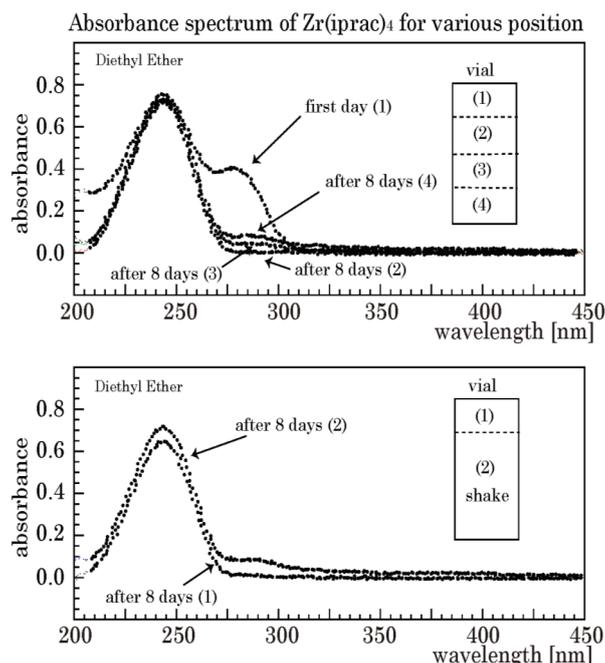


図 2.14: 上図は (1):調製後のすぐ吸収スペクトル (溶液の上の 5mL)、(2)8 日たった後の溶液の上から 5mL~10mL 吸収スペクトル、(3) 上から 10mL~15mL の吸収スペクトル、(4) 底の 5mL 部分の吸収スペクトルである。下図は充分に時間を経過した後テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトルの比較である。

ソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収スペクトルは、ともに 243nm に極大ピークを持っていたが、280nm 付近に小さいピークも観測された。このうち、ジエチルエーテルに観測された 280nm 付近のピークは、図 2.14 のように 8 日後には大部分が削減し、バイアルの底に白濁の物質が沈殿していた。一方、243nm にピークを持つ物質は一週間後でも依然として存在し、図 2.15 ように 243nm をピーク波長とする吸収スペクトルが得られた。この吸収スペクトルはアセト酢酸イソプロピル及びアセト酢酸エチルの吸収スペクトルと完全に一致していた。

2.2.2 アセトニトリル及び 2-プロパノール中の吸収スペクトル

一方、アセトニトリルと 2-プロパノールにジルコニウム (VI) アセチルアセトン、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させ、吸収スペクトルを測定した。図 2.16 の左はアセトニトリル中にジルコニウム (IV) アセチルアセトンを 1.03×10^{-4} mol/L、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 1.13×10^{-4} mol/L、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを 1.32×10^{-4} mol/L を溶解させたときの吸収スペクトルである。図 2.16

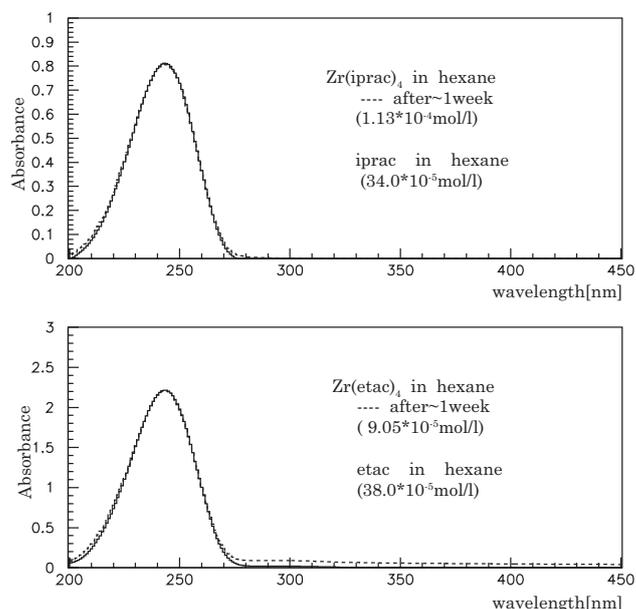


図 2.15: 実線：テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの一週間後の吸収スペクトル、点線：配位子の吸収スペクトルである。吸収スペクトルは完全に一致している。

の右は2-プロパノール中にジルコニウム (IV) アセチルアセトン を 1.44×10^{-4} mol/L、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム を 8.28×10^{-5} mol/L、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウム を 9.87×10^{-5} mol/L を溶解させたときの吸収スペクトルである。観測されたテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収スペクトルのピーク波長はアセトニトリルでは各々279nmと277nmであり、2-プロパノールでは各々281nmと280nmであった。これらのピークの位置は、ヘキサンやジエチルエーテルの観測結果と異なっていた。又、アセトニトリルと2-プロパノールでは、錯体の溶液は透明のままであった。図 2.9 からアセトニトリルと2-プロパノール中のアセト酢酸イソプロピルとアセト酢酸エチルの吸収ピーク波長は243nmであることから、図 2.16 で観測された物質はそれらとは異なっていると考えられる。

2.3 ICP 発光分光分析

前節で述べたように、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムは溶媒により異なった吸収スペクトルが観測され、ヘキサンやジエチルエーテルでは沈殿も観測された。そこで、吸収ピークが243nmの物質と278nmの物質を特定するため、ICP質量分析を行った。測定は一般

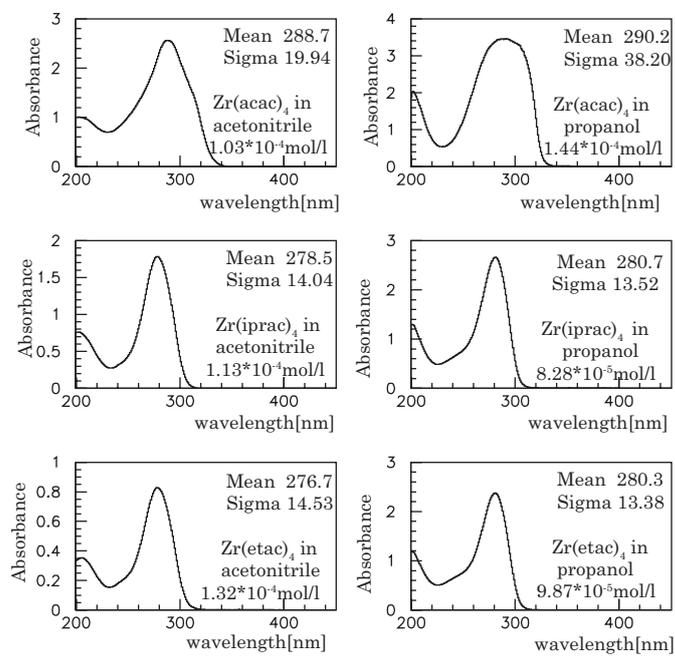


図 2.16: アセトニトリルと 2-プロパノールにそれぞれジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた吸収スペクトルである。

財団法人 宮城県公衆衛生協会に委託した。まず、錯体についてメタノール及びアセトンに溶解させ、質量分析を行ったところ、期待される錯体の分子量の位置に信号を得ることはできず、配位子の分子量に相当する所に信号が見えた。これは、錯体がイオン化しないか、メタノール及びアセトン中で分解しているのか区別ができなかった。そこで、各々の溶液中 Zr 原子濃度を測定できれば、それが錯体由来によるものか、配位子だけなのか判断できる材料となる。この Zr 原子濃度を測定するために ICP 発光分光分析を用いた。ICP とは Inductively Coupled Plasma の略で、誘導結合プラズマなどと訳される。すなわち、高周波誘導結合プラズマ (ICP) を光源とする発光分光分析法である。試料溶液を霧状にして Ar プラズマに導入し、励起された元素が基底状態に戻る際に放出される光を分光して、波長から元素の定性、強度から定量が行える。

2.3.1 ジエチルエーテル溶液の分析

2.2.1 で述べたように、ジエチルエーテルにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを溶解させると、一週間後に上部に透明な溶液と下部に白濁溶液に分かれた。透明な溶液の部分については図 2.14 ように配位子と同じ 243nm の吸収スペクトルが得られた。そこで、ジエチルエーテル溶液の透明な溶液と白濁溶液中の Zr 原子濃度を ICP 発光分光分析したところ表 2.2 の結果を得た。

ジエチルエーテル (20mL) 中	Zr(iprac) ₄ の溶解量	Zr 原子の溶解量	測定値
Zr(iprac) ₄ の溶液 透明	8.3mg	1.14mg	0.01mg
Zr(iprac) ₄ の溶液 沈殿	5.9mg	0.81mg	0.75mg

表 2.2: ジエチルエーテル中の ICP 結果

表 2.2 より、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 8.3mg 及び 5.9mg をジエチルエーテルに溶解させ、前者の透明な溶液と後者の沈殿した溶液を選び、ICP 発光分光分析した結果、透明な溶液に溶解している Zr 原子が 1.14mg であるところ 0.01mg しか観測されなかったことから、Zr 原子がほとんど存在しないことがわかった。一方、沈殿溶液中に溶解している Zr 原子が 0.81mg であるところ 0.75mg が観測されたことから、溶解したテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムのほぼ全量が存在していることになる。由来の物質であると考えられた。すなわち、ヘキサシランやジエチルエーテルで観測された 280nm の吸収ピークを持つ物質はテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムである可能性が高いと言える。

2.3.2 2-プロパノール溶液の分析

一方、2.2.2 で述べたようにアセトニトリルと 2-プロパノール中にテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを溶解させると、両方とも溶液は透明であり、280nm に吸収ピークを持つ結果を得た。そこで、2-プロパノールの溶液について、ICP 発光分光分析を行った。溶液は全体に透明だったため、上部の溶液と下部の溶液を各々測定した。その結果、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 1.5mg を 2-プロパノールに溶解させた溶液中の Zr 原子は 0.21mg であるところ、上部では 0.11mg であり、下部では 0.36mg が観測された。従って、上部と下部に若干の差は見られるものの、Zr 原子を含む物質はサンプル全体に一樣に存在していることがわかった (表 2.3 参照)。

2-プロパノール (20mL) 中	Zr(iprac) ₄ の溶解量	Zr 原子の溶解量	測定値
Zr(iprac) ₄ の溶液	1.5mg 透明 (上部)	0.21mg	0.11mg
Zr(iprac) ₄ の溶液	1.5mg 透明 (下部)	0.21mg	0.36mg

表 2.3: 2-プロパノール中の ICP 結果

すなわち、280nm に吸収ピークを持つ物質は、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムであると結論付けられる。これから、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトルは、配位子物質であるアセト酢酸イソプロピルほど短波長領域に移動しないことがわかった。

2.4 アニソール中の吸収スペクトル

本研究では液体シンチレータの溶媒としてアニソールを用いるため、本来はアニソール中の吸収スペクトルを測定すべきである。しかし、アニソールの自己吸収のため、300nm 以下の吸収スペクトルを測定することはできない。しかし、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムが 280nm に吸収ピークを持つのであれば、吸収スペクトルの一部を観測できる可能性がある。

図 2.17 はアニソールにジルコニウム (IV) アセチルアセトン 8.20×10^{-5} mol/L、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム 1.13×10^{-4} mol/L、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウム 1.07×10^{-4} mol/L を溶解させたサンプルの吸収スペクトルを示している。295nm 以下はアニソールによる自己吸収が発生するため、正しい吸収スペクトルにはならないので、表示していない。これから、アニソール

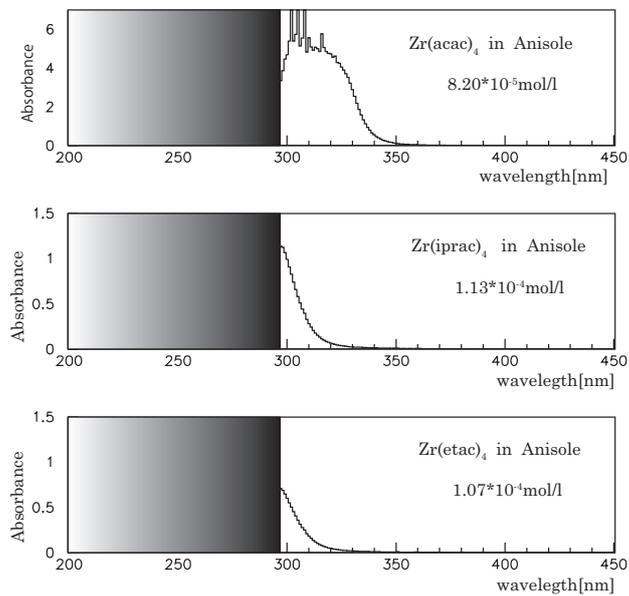


図 2.17: アニソールにジルコニウム (IV) アセチルアセトンとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた吸収スペクトルである。

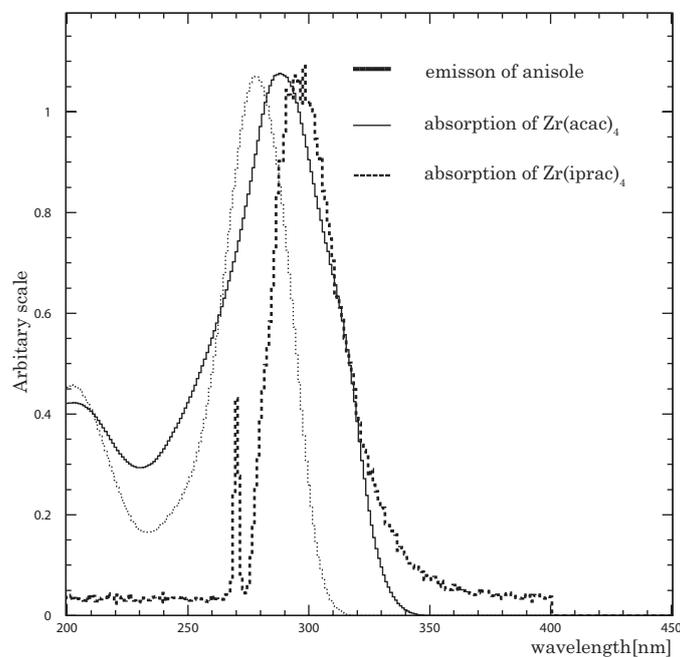


図 2.18: アニソールの発光とジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトルとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトル

ル中においても 280nm に吸収ピークを持つスペクトルの一部が観測されていることがわかる。

すなわち、アニソール中でもテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収波長ピークは 280nm にあると考えられる。つまり、図 2.18 のようにジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収ピークに比べ、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収ピークは 10nm 程度しか短波長側に移動しなかった。しかし、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトルの幅はジルコニウム (IV) アセチルアセトンの吸収スペクトルの幅より狭くなっており、アニソールの発光を阻害する割合が減少するのではないかと考えられる。つまり、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンを溶解させた液体シンチレータより、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムやテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた液体シンチレータの性能が改善できると期待される。

第3章 ジルコニウムβ-ケトエステル錯体 を含有した液体シンチレータ性能 評価

3.1 ガンマ線と物質の相互作用

液体シンチレータの性能を評価するためには、液体シンチレータの中に生じた電子によるシンチレーション光量やエネルギー分解能を測定しなければならない。液体シンチレータ中に電子を発生させるには外線からガンマ線を照射する必要がある。ガンマ線と物質との相互作用には主に光電効果、コンプトン散乱と電子対生成がある。光電効果とは、ガンマ線が物質の原子の軌道電子にエネルギーを与えて、電子エネルギーが放出される現象である。このとき飛び出す電子を光電子という。コンプトン散乱とは物質のまわりの電子と衝突し、電子を散乱させる現象である。コンプトン散乱で放出する電子のエネルギーは散乱角に依存し、以下の式のような関係がある。

$$E_e = \frac{E_r}{1 + \frac{E_r}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (3.1)$$

ここで、 E_r は線源のエネルギー、 $m_e c^2$ は電子の静止エネルギー (0.511MeV)、 θ は散乱後の角度である。これから、散乱電子のエネルギーはガンマ線が入射方向と反対の方向 θ は 180 度へ散乱されたときに最大となる。電子はガンマ線の入射方向と同じ方向に散乱される。そのときの電子のエネルギーをコンプトン端と言う。

液体シンチレータに入射したガンマ線はアニソール分子のまわりの電子とコンプトン散乱し、散乱した電子のエネルギーが発光に用いられる。アニソールの有効原子量が 58 であるため、1MeV 程度のガンマ線では、コンプトン散乱する確率が光電効果より大きい。散乱して放出される電子の飛程は、一般的にエネルギー E (MeV) の電子に対して次式で表される。

$$R(g/cm^2) = 0.542E - 0.133(0.8MeV < E) \quad (3.2)$$

実験に使う線源 ^{60}Co (1.17MeV、1.33MeV) があるため平均エネルギー 1.25MeV を上の式に代入すると飛程は 0.54gcm^{-2} となる、アニソールの密度はほぼ 1g/cm^3 なので 0.54cm の距離を走ることになる。従って、 2cm 幅のバイアル中ではコンプトン散乱による電子は全エネルギーを観測できることになる。

3.2 後方散乱を用いた性能評価

後方散乱とはガンマ線が入射方向に対して大角度で散乱されるコンプトン散乱を意味する。この方向だけのガンマ線を観測すると単一の電子事象を選択できる。そこで、液体シンチレータの光量とエネルギー分解能を評価するため、特定の方向に後方散乱したガンマ線のみを観測することにより単一のエネルギーの電子事象を集める方法を用いた。図 3.1 はコンプトン散乱の後方散乱方法を用いて光量測定とエネルギー分解能を測定したセットアップの図である。

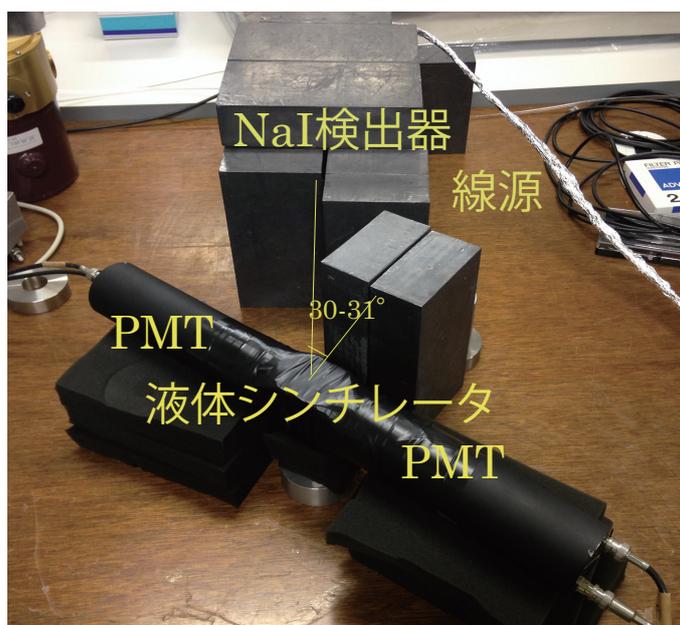


図 3.1: ガンマ線の後方散乱測定を観測するセットアップ

調製した液体シンチレータを図 3.2 のように置き、二つの光電子増倍管 (PMT) は浜松ホトニクス社の H6410 を用いた。実験では、バックグラウンドが大きいので、 ^{60}Co の線源からのガンマ線がコンプトン散乱して放出した電子のエネルギーを液体シンチレータのシンチレーション光に二つの光電子増倍管で観測し、後方散乱したガンマ線を NaI 検出器で観測したときだけ、事象を記録するようにロジックを組んだ (図 3.2 参照)。トリガー率は概ね 5~10 分間に一個の事象であった。

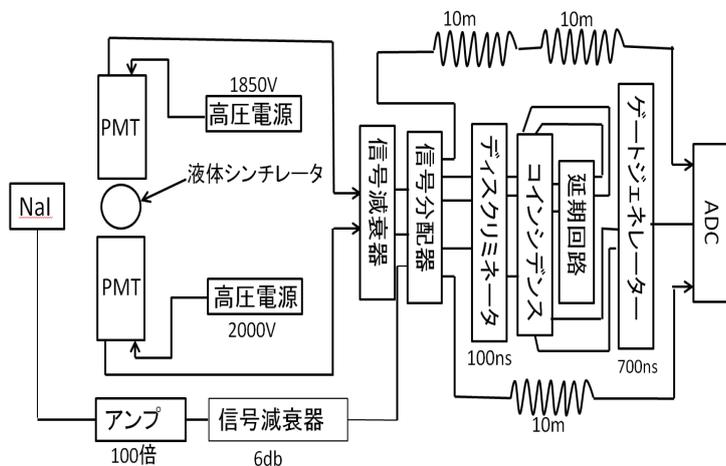


図 3.2: 後方散乱事象を観測するトリガーロジック

3.3 標準シンチレータの性能及びサンプルの調製

本研究ではアニソール 20mL に第 1 蛍光体として PPO を 0.5wt.%(100mg) と第 2 蛍光体として POPOP を 0.05wt.%(10mg) 溶解したものを標準シンチレータカクテルとして用いた。

図 3.3 は Bicorn 社の高性能液体シンチレータ BC505 と本研究で用いた標準シンチレータカクテルを用いて、 ^{60}Co のガンマ線のコンプトン散乱による電子のエネルギースペクトルである。この 2 つのスペクトルはほぼ同等であることから、BC505 と標準シンチレータは同じの性能であることがわかる。

20mL の容量のバイアルを使い、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解させた液体シンチレータを調製した (表 3.1 参照)。テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムについては 1.0wt.%(203mg)、3.0wt.%(620mg)、6.6wt.%(1416mg)、9.0wt.%(1979mg) を、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムについては 1.0wt.%(202mg)、3.0wt.%(620mg)、5.0wt.%(1053mg) をそれぞれ溶解させた。

3.3.1 NaI 検出器のエネルギー較正

後方散乱によるガンマ線は散乱角を決めれば単一のエネルギーを持つ。ガンマ線の散乱角は 149~150 度と設定したので、液体シンチレータ及び NaI シンチレーション検出器で検出される電子のエネルギーは、式 (3.1) により各々 1.02MeV と 225keV と求められる。NaI 検出器では、観測したガンマ線の全エネルギーを計測することができる。

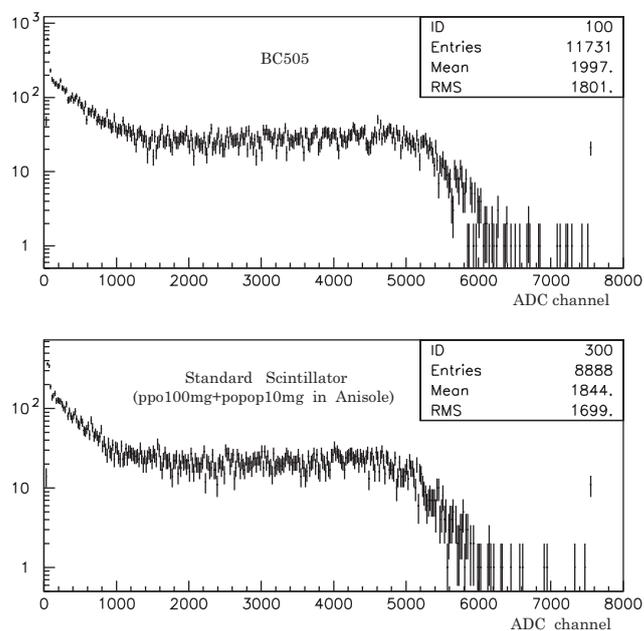


図 3.3: BC505 と標準シンチレータの光量比較。実験に用いた標準シンチレータカクテルの光量は BC505 とほぼ同じである。

錯体	溶解量	濃度
Zr(iprac) ₄	200mg	1.0wt. %
	202mg	1.0wt. %
	203mg	1.0wt. %
	218mg	1.1wt. %
	620mg	3.0wt. %
	801mg	3.9wt. %
	1053mg	5.0wt. %
	1416mg	6.6wt. %
Zr(etac) ₄	202mg	1.0wt. %
	620mg	3.0wt. %
	1053mg	5.0wt. %

表 3.1: 液体シンチレータのサンプル調製

NaIの場合、固体であり、平均分子量は64なので、ガンマ線との反応は光電効果が主である。数百 keV の電子の飛程は NaI 中では 0.53mm なので、NaI 検出器では全エネルギーを観測できる。図 3.4 は NaI 検出器で ^{57}Co (122keV,136keV) と ^{133}Ba (81keV, 356keV など) から放射されるガンマ線を観測したときのエネルギー分布である。

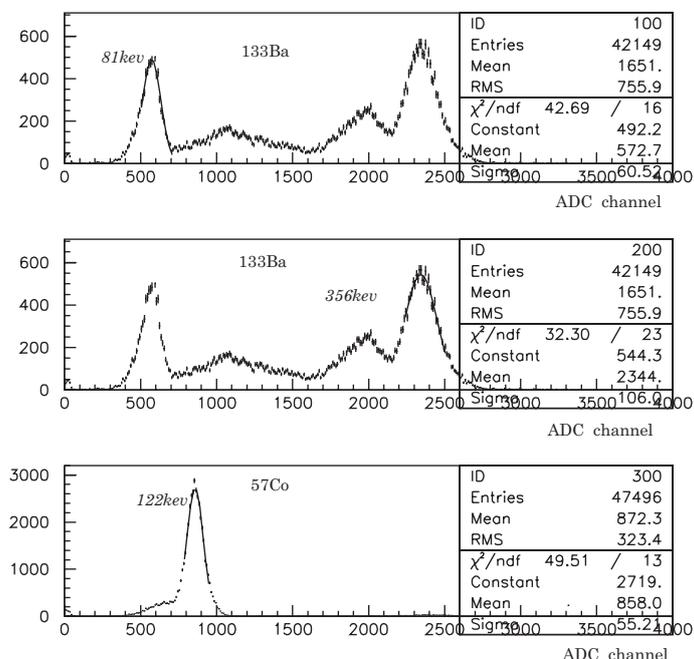


図 3.4: NaI 検出器のエネルギーキャリブレーション。実際線源 ^{57}Co (122keV, 136keV) と ^{133}Ba (81keV,356keV) を用いた。

それぞれのガンマ線に対して、観測されたエネルギースペクトルに対し正規分布でフィッティングをすると、ピークの平均値 (Mean) と標準偏差 (Sigma) の値を求められる。ADC のチャンネルとガンマ線エネルギーの関係をもとめると、図 3.5 のように一線形が得られる。この線形性から ADC のチャンネルからエネルギーに変換することができる。これをエネルギー較正と言う。

3.3.2 ジルコニウム・β-ケトエステル錯体含有液体シンチレータの光量

^{60}Co の後方散乱事象を用いて、単一のエネルギーの散乱電子による液体シンチレータの光量を測定した。まず、ジルコニウム・β-ケトエステル錯体を含まない標準シンチレータの光量を測定した。

図 3.6 は観測された NaI 検出器と標準シンチレータのエネルギースペクトルである。図 3.6 の上は NaI 検出器で観測された散乱角 150 度の後方散乱ガンマ線のエネルギースペクトルであり、ピーク値は 224keV と求められた。この値は予想値の 226keV とほ

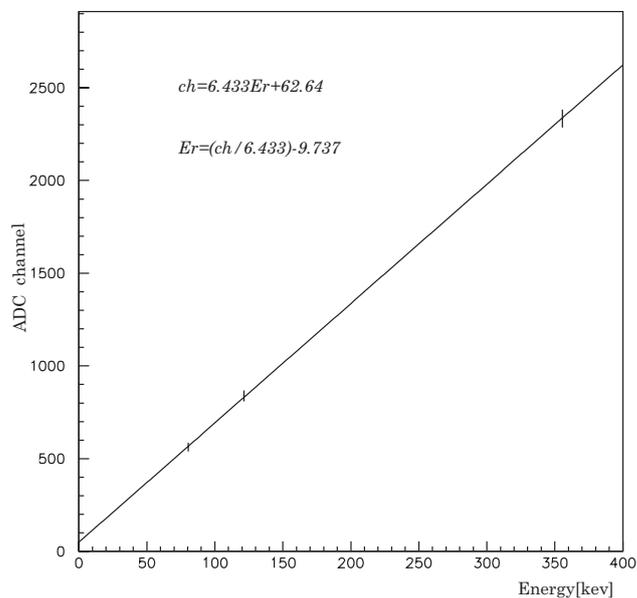


図 3.5: NaI 検出器のエネルギーキャリブレーション。ADC のチャンネルをエネルギーに変換する。

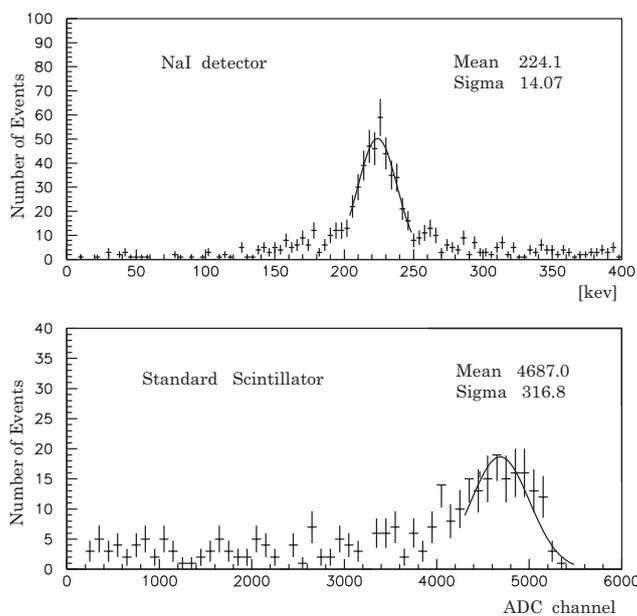


図 3.6: ガンマ線の後方散乱方法を用いた、標準シンチレータの光量

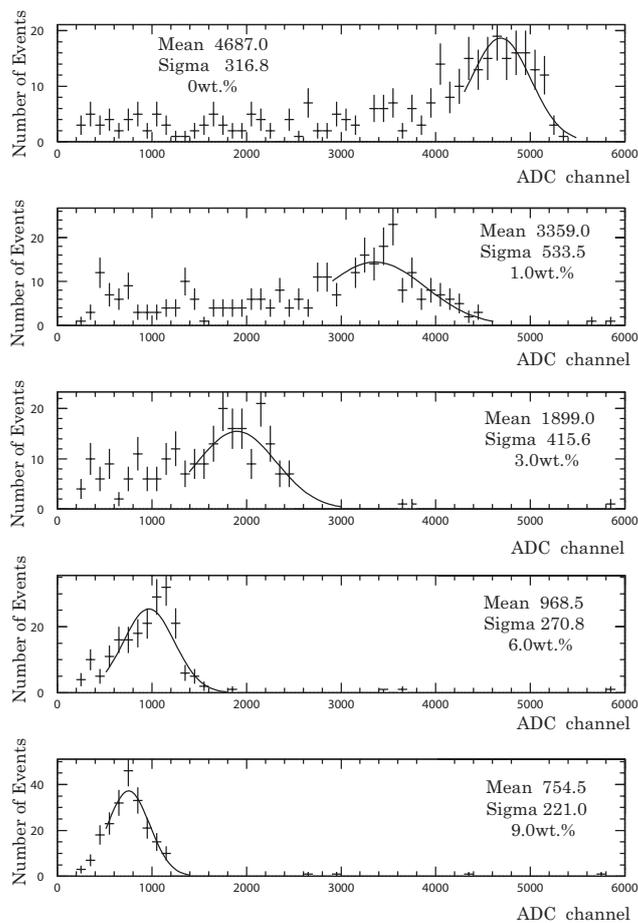


図 3.7: 標準シンチレータカクテルにテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを溶解させた液体シンチレータの光量分布。溶解量が多くなるほど発光量が減少していることがわかる。

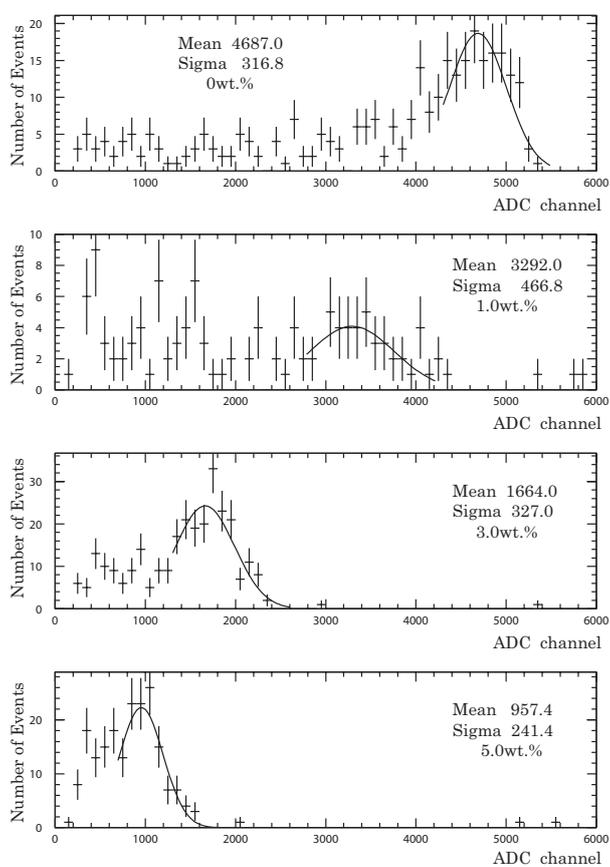


図 3.8: テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを含有した液体シンチレーターの光量分布。

ば一致しており、後方散乱の事象が適切に取得されていることがわかる。図 3.6 の下は標準シンチレータカクテルによる 1.03MeV の電子のエネルギースペクトルである。

図 3.7 は、標準シンチレータカクテルにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 1.0wt.%(203mg)、3.0wt.%(620mg)、6.0wt.%(1416mg)、9.0wt.%(1979mg) とそれぞれ溶解した場合の散乱電子のエネルギースペクトルを表している。これからテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを溶解した場合、光量を表すピークチャンネル値は、濃度が増えるに従って小さくなることがわかる。これは、アニソールから PPO へのエネルギーの伝達をテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムが阻害し、その結果シンチレーションの光量が減少しているためである。同様にテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを 1.0wt%(202mg)、3.1wt% (640mg)、5.0wt%(1053mg) をそれぞれ溶解した場合、液体シンチレータの光量は図 3.8 のような結果になった。これから、テトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムも溶解量を増やすほど光量が減少していくことがわかる。テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 9.0wt.%溶解した液体シンチレータは標準シンチレータカクテルの $20.1 \pm 4.5\%$ であった。

テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムやテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解した液体シンチレータの光量を濃度関数としてプロットすると図 3.9 が得られる。ここで、ジルコニウム (IV) アセチルアセトン溶解した液体シンチレータの光量と比べると、濃度が 2.4wt.% の場合約 2 倍の光量が改善するという結果を得た。これは、ジルコニウム (IV) アセチルアセトンよりテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムやテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの吸収スペクトルはアニソールの発光スペクトルとの重なりが少ないためであると考えられる。

光量の減少を説明するために、以下の仮定を考えた。アニソールの発光スペクトルと PPO の吸収スペクトル及びテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの吸収スペクトルは重なっているため、それぞれのモル吸光度を σ_{ppo} 及び σ_{zr} とすると、液体シンチレータの発光光子数は

$$N = N_0 \frac{\sigma_{ppo} N_{ppo}}{\sigma_{ppo} N_{ppo} + \sigma_{Zr} N_{Zr}} \quad (3.3)$$

と書ける。ここで、 N_{ppo} と N_{Zr} は PPO とジルコニウム β -ケトエステル錯体のモル数 (濃度)、 N_0 はアニソールの発光光子数である。この関係式を用いて図 3.9 の各々の点をフィッティングすると図 3.10 のような曲線が得られ、各データ点とよく一致していることがわかった。

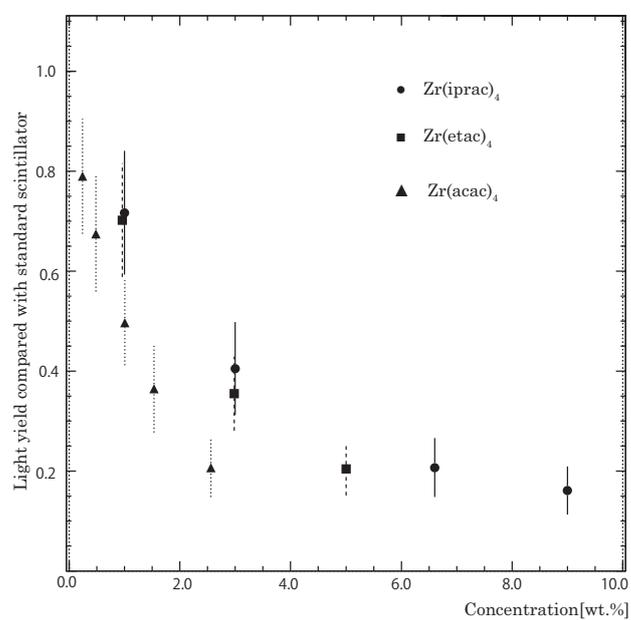


図 3.9: 標準シンチレータカクテルに対するテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムおよびテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを含有した液体シンチレーターの光量比とジルコニウム (IV) アセチルアセトンを含有した液体シンチレーターの光量比の濃度依存性。横軸はテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムの濃度に変換している。

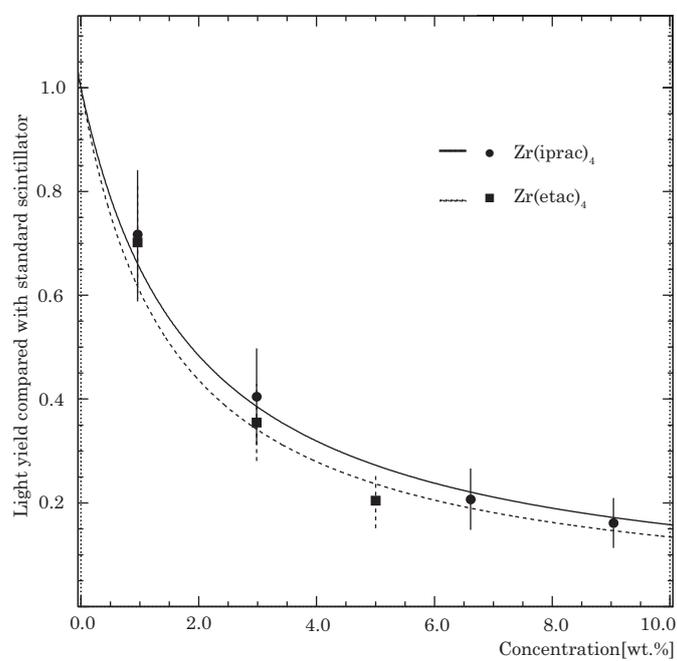


図 3.10: 標準シンチレータにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムとテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムの濃度に対する光量比

3.4 エネルギー分解能の測定

一定のエネルギー $E(\text{MeV})$ の電子が、そのエネルギーを検出器内で失った場合に、この放射線のエネルギースペクトルは原理的には線スペクトルとなる。しかし、現実の検出器では物理学的な広がりにより正規分布に従ったスペクトルとして検出される。この分布の幅が検出器のエネルギー測定精度を意味する。エネルギー分解能 $\Delta E/E$ は、次の式のようなエネルギーの関係性を持つ。

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sigma_0}{\sqrt{E/E_0}} \quad (3.4)$$

ここで、 σ_0 はエネルギー $E_0(\text{MeV})$ のときのエネルギー分解能の幅である。図 3.6 から、 1.03MeV の電子に対する標準シンチレータカクテルのエネルギー分解能は 6.8% と求まる。従って、 3.35MeV の電子に対して標準シンチレータのエネルギー分解能は 3.8% であると考えられる。

図 3.11 は観測されたエネルギースペクトルから求められたテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム及びテトラキス (アセト酢酸エチル) ジルコニウムを溶解した液体シンチレータのエネルギー分解能を濃度の関数としてプロットしたものである。これから、濃度が増えるにしたがってエネルギー分解能は悪化していくことがわかる。これは前節で述べたように、濃度が増えるとシンチレーション光が減少していくためである。又、発光量とエネルギー分解能が比例することから、式 (3.3) を式 (3.4) に代入すると図 3.11 の曲線が得られた。テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムが $9.0\text{wt.}\%$ 溶解させた液体シンチレータのエネルギー分解能は $29.3 \pm 4.2\% @ 1.03\text{MeV}$ である。

本測定で用いた液体シンチレータの入ったバイアル、ライトガイド、光電子増倍管の配置は図 3.12 のようになっている。シミュレーションによるとバイアルの内部で一様に発生シンチレーション光が 5cm 先の光電子増倍管に入射する確率は、図 3.13 のように 9.3% と求められた。

又、アニソールに対する光減衰長の測定結果を図 3.14 に示す。これから、POPOP の発光波長 420nm のときの減衰長は 6m であることがわかる。これは、ZICOS 実験で用いる 3m のバルーンでは十分な長さででない。

しかし、RENO などのシンチレータ実験では、直鎖アルキルベンゼン (LAB) に対して、 Al_2O_3 を用いて純化する方法により、減衰長が $15\text{m} \sim 25\text{m}$ となることが報告されている [12]。従って、同様の純化によりアニソールに対しても減衰長が 15m 程度になると考えられる。従って、ZICOS 実験における光の減衰長を 15m と仮定すると、シミュレーションからシンチレーション光の減衰率は 0.72 と求めた (図 3.15 参照)。

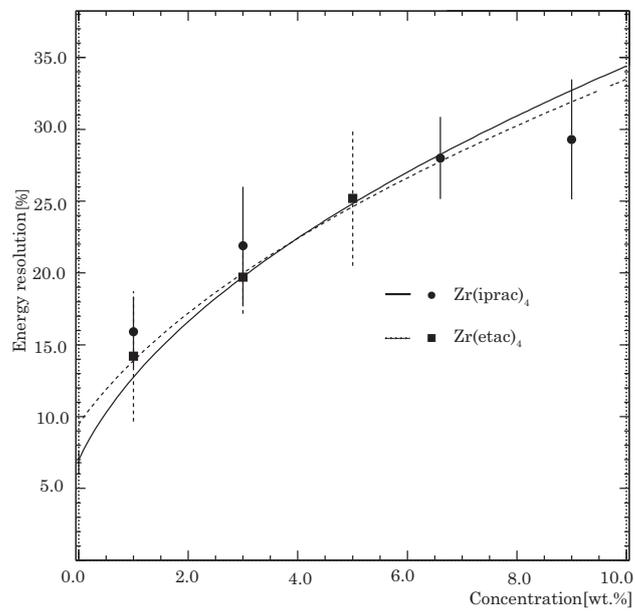


図 3.11: 標準シンチレータに溶解したテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムとテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムの濃度に対するエネルギー分解能の関係

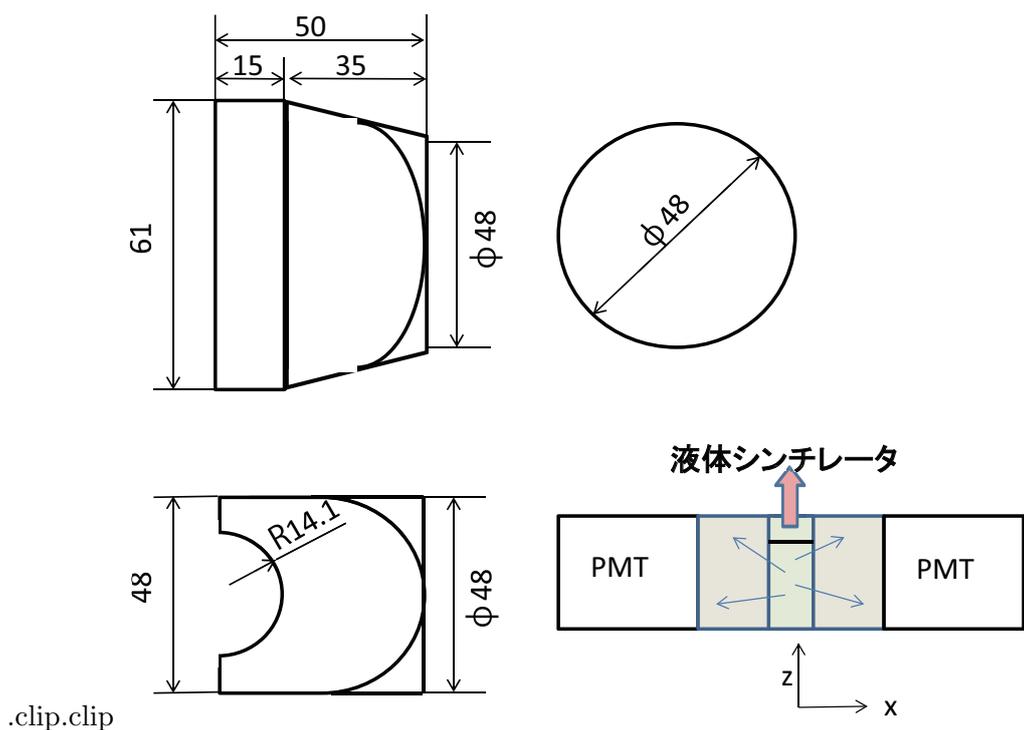


図 3.12: 測定器具の配置

ZICOS 実験では光電子増倍管の集光率を 40% と想定しているため、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 9.0wt.% 含有している場合、3.35MeV において、エネルギー分解能は

$$29.3 \pm 4.2\% / \sqrt{(40/9.3) \times 0.72 \times (3.35/1.03)} = 9.2 \pm 1.3\% \quad (3.5)$$

となると考えられる。従って、エネルギー分解能は目標値に到達しないことがわかった。

3.5 光量およびエネルギー分解能の改善

前節までの測定は、アニソールに PPO を 0.5wt.% と POPOP を 0.05wt.% 溶解させた標準シンチレータをベースとして、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを溶解させた液体シンチレータの性能である。しかし、液体シンチレータの発光量は式 (3.3) のようにテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムのモル数に対する PPO のモル数の割合で変化することが考えられる。すなわち、PPO の量を増やすとテトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウム含有液体シンチレータの光量及びエネルギー分解能が図 3.16 と図 3.17 のように改善することが期待されるので

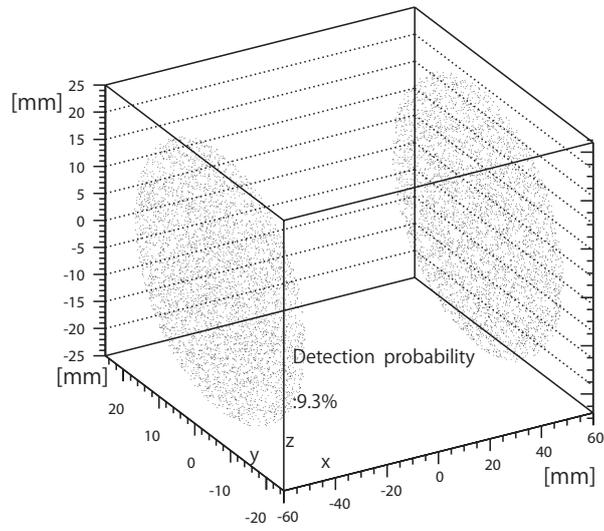
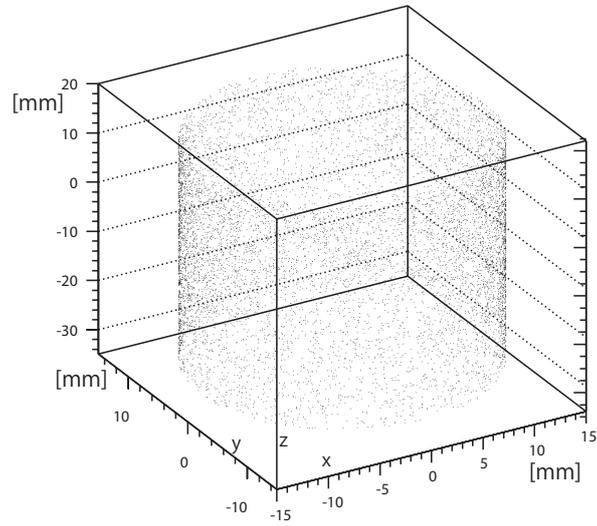


図 3.13: 上の図はバイアルにランダムに発生させた場所を示す。下の図は PMT に入るとき光の入射位置を示している。これから、光の入射率は 9.3%である。

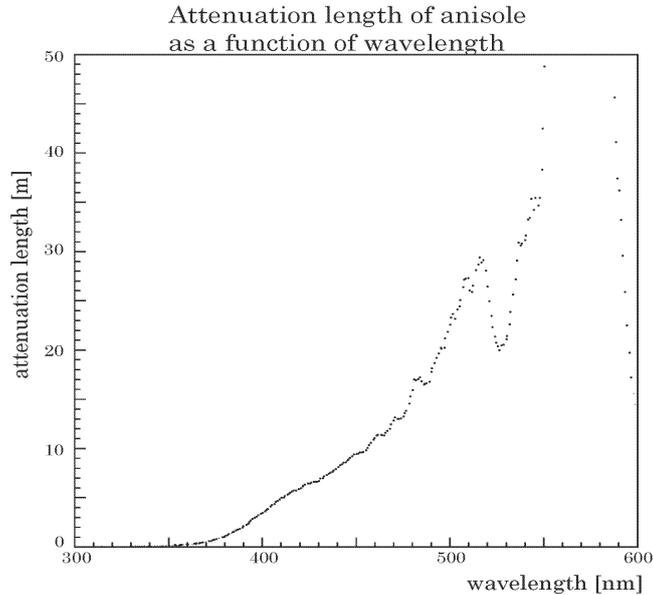


図 3.14: アニソールに対する減衰長

ある。

実際、PPO を 5.0wt.%(1000mg) 溶解させた場合、テトラキス (アセト酢酸イソプロピル) ジルコニウムを 10.0wt.%(2222mg) 溶解させた液体シンチレータは、発光量とエネルギー分解能は各々 $48.7 \pm 7.1\%$ の光量比と $13.0 \pm 2.0\% @ 1.03\text{MeV}$ エネルギー分解能を得た。すなわち、ZICOS 実験では、 $4.1 \pm 0.6\% @ 3.35\text{MeV}$ のエネルギー分解能を得ると期待され、ほぼ目標値を達成することがわかった。

3.6 ZICOS 実験の感度評価

本研究で開発した液体シンチレータを用いて、 $0\nu\beta\beta$ 事象の観測に対する ZICOS 実験の感度を見積った。これまでに ^{96}Zr の $0\nu\beta\beta$ 事象を探索した NEMO-3 実験では、 $0\nu\beta\beta$ の半減期は $T_{1/2} > 9.2 \times 10^{21}$ 年の結果を得た。これから、表 3.2 のようにニュートリノ質量の領域に制限を付けた。ここで、QRPA モデルとは理論的な核行列要素の核構造の計算に用いるモデルであり、 g_A と g_{pp} は相互作用の行列要素にかけるパラメータである。NEMO-3 の結果から、QRPA モデルで g_A を 1.25、 g_{pp} を 1.11 とした場合、ニュートリノの質量は 7.2~10.8eV の上限値を得た [8]。

ZICOS 実験では、直径 10m の円筒型のタンクに半径 3m のバルーンを設置することを想定している。半径 3m のバルーン内には液体シンチレータが 113 トン入れるた

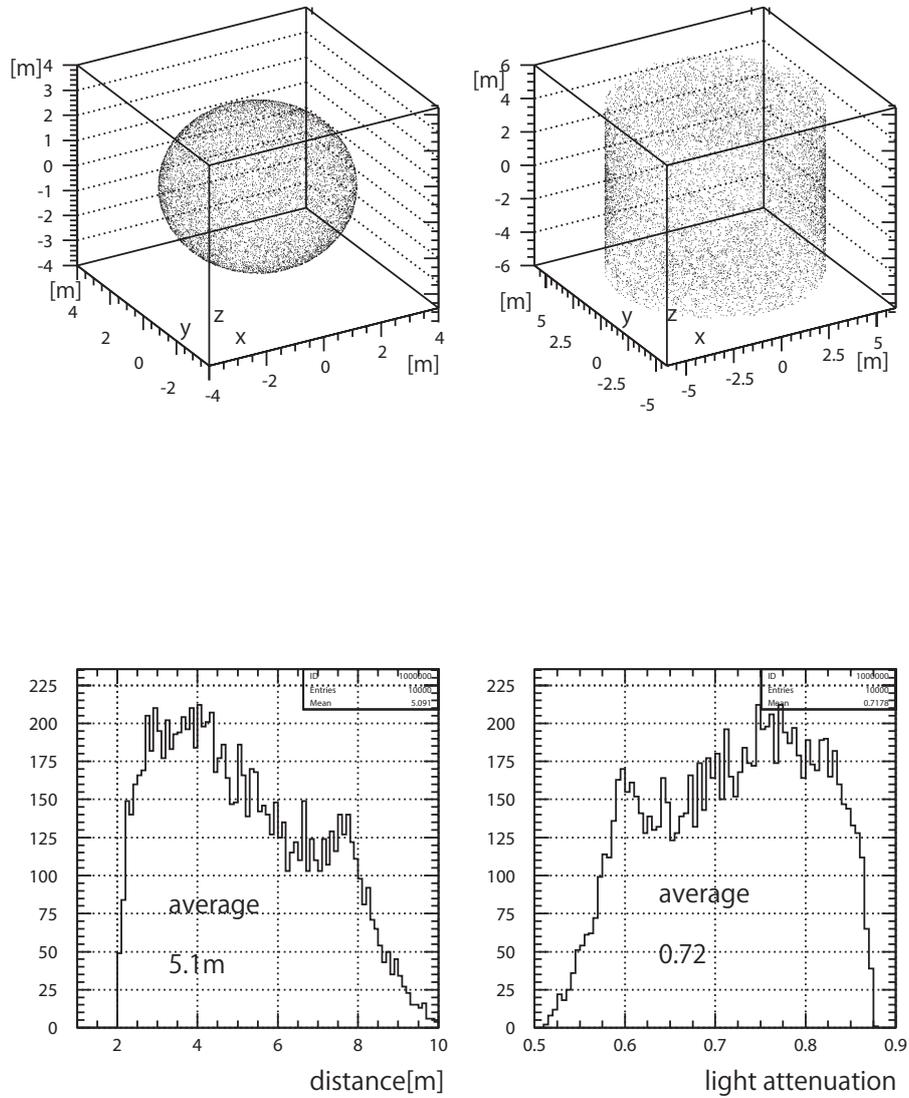


図 3.15: 左上は直径6m のバルーンに一樣に発生したときと右上は外のタンクに到達するときの交点であり、左下は距離によって減衰長が減っていく図と右下は指数関数的に $e^{-x/15}$ とし求めた図である。これから、光の減衰長は0.72であることがわかる。

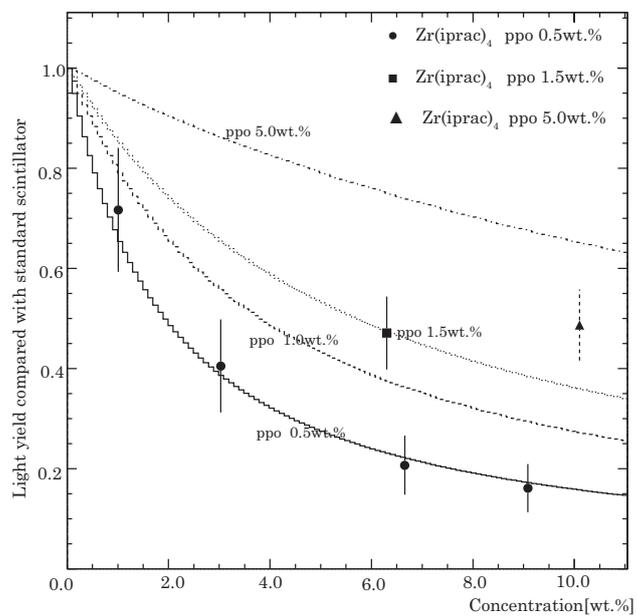


図 3.16: 改善される光量比と濃度の関係曲線である。

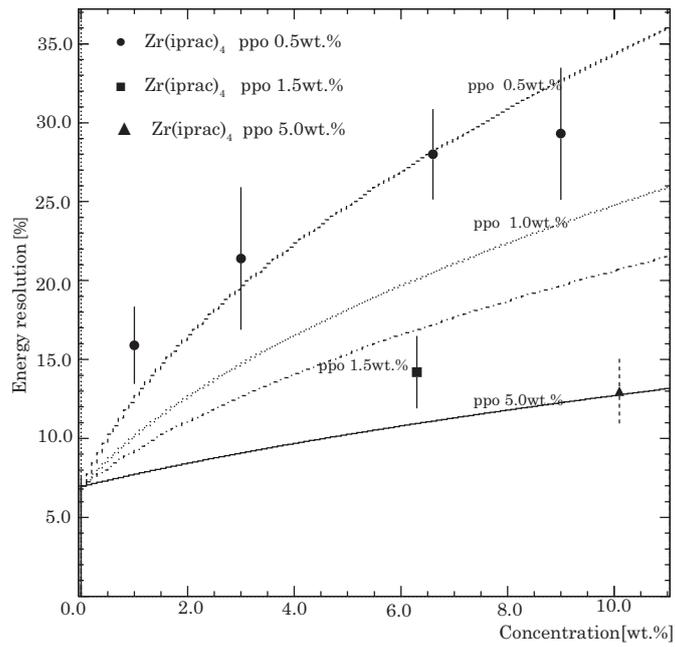


図 3.17: 改善されるエネルギー分解能と濃度の関係曲線である。上から下の順番で、3番はPPOの量を1.5wt.%溶解したときの分解能の曲線であり、予想曲線より良い結果を得た。エネルギー分解能を悪く値を用いて計算している。実際にこれより良い値を用いるべきである。

Model	g_A	g_{pp}	$\langle m_{\beta\beta} \rangle$ (eV)
QRPA	1.25	1.11	7.2-10.8
QRPA	1.00	1.06	8.1-11.2
QRPA	1.25	1.00	8.2
(R)QRPA	1.25	$2\nu\beta\beta$	16.3-17.5
(R)QRPA	1.00	$2\nu\beta\beta$	16.1-17.4

表 3.2: ニュートリノ質量の制限

め、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを 10wt.%溶解させるとすると、12.6 トンが必要となる。このときの Zr 原子は 1.73 トンであり、 ^{96}Zr の自然存在比 3%を考慮すると ^{96}Zr は 51.9kg となる。一方、KamLAND-Zen では観測時間 213.4 日に対して、 $T_{1/2} > 1.9 \times 10^{25}$ 年の半減期の結果が得ている [9]。KamLAND-Zen のエネルギー分解能は 4%@2.5MeV であり、ZICOS 実験の $4.1 \pm 0.6\% @ 3.35\text{MeV}$ ($4.7 \pm 0.7\% @ 2.5\text{MeV}$) とほぼ同じである。

そこで、ZICOS 実験のエネルギー分解能とバックグラウンド事象率、観測時間が KamLAND-Zen と同じであると仮定すると、式 (1.8) により $T_{1/2} > 4.4 \times 10^{24}$ 年の半減期が期待される。さらに、表 3.2 の NEMO-3 実験結果と式 (1.7) を用いると、 $T_{1/2} > 4.4 \times 10^{24}$ 年の半減期に対するニュートリノ質量の上限値は QRPA モデルで g_A を 1.25、 g_{pp} を 1.11 を用いて 0.33~0.50eV の領域観測することができると考えられる。

ZICOS 実験においてニュートリノ質量に対して 0.1eV の領域を探るためには、 ^{96}Zr の量を増加させる必要がある。そこで、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを 30wt.%溶解させ、 ^{96}Zr を濃縮することが必須である。前者は達成可能であるが、後者は未知である。しかし、例えばウランの濃縮では、遠心分離法、ガス拡散法、原子レーザー法などがある。遠心分離法では、遠心分離器の中に設置された回転胴の中で、 $^{238}\text{UF}_6$ ガスに比べて $^{235}\text{UF}_6$ に対して僅かに異なった圧力がかかり、温度の違いや、内部摩擦を利用することによって、回転胴内でガスの循環が引き起こされる。 UF_6 ガスは、回転胴壁付近と中央軸付近での二つの流れの間で、ウラン同位体の濃縮度の勾配が実現される。こうして ^{238}U と ^{235}U の質量差を利用し、高速回転体の中で生じる遠心力及び重力を利用して、ウランの 0.7%の自然存在比を 3~5%程度に濃縮できると報告されている [13]。同様に、 ^{96}Zr についても、Zr 化合物が気体であることが必要である。固体のジルコニウム(IV)アセチルアセトンの融点は 195°C であるが、昇華点は 120°C/1mmHg であることがわかっており、気化可能である [14]。同様にテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムも気化できる可能性があり、遠心分離法で ^{96}Zr を 10%~15%程度まで濃縮が可能かもしれない。その場合、半減期

が 10 倍程度の $T_{1/2} > 4.4 \times 10^{25}$ 年が期待され、ニュートリノ質量は 0.09~0.13eV の領域を観測できると期待される。

更に、0.1eV 以下の領域を観測するためには、上記の液体シンチレータを半径 6m のバルーンに入れることにより 0.04~0.06eV の領域の観測ができると期待される。このような実験は KamLAND の内部バルーンや SNO⁺ のアクリル容器に入れることで実現可能である。

第4章 結論

^{96}Zr によるニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊実験現象の探索を目的として、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムやテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムを10.0wt.%溶解した液体シンチレータの開発を行った。エネルギー分解能は、光電子増倍管の集光率を40%にした場合に3.5%@3.35MeV(4%@2.5MeV)を目標にした。

合成したテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムとテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムの吸収波長ピークは278~280nmであり、ジルコニウム(IV)アセチルアセトンの吸収スペクトルに対して10nm短波長しかシフトできなかったが、吸収スペクトルの幅が狭いことから、アニソールの発光を阻害する割合が少ないことが予想された。そこで、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを10.0%溶解させ、PPOを5.0wt.%溶解させた液体シンチレータでは、標準シンチレータカクテルに対する光量比は $48.7 \pm 7.1\%$ であり、エネルギー分解能は $13.0 \pm 2.0\%$ @1.03MeVとなり、集光率で補正すると $4.0 \pm 0.6\%$ @3.35MeVが期待され、目標値に達することがわかった。

ZICOS実験においては、半径3mのバルーンの中に113トンの液体シンチレータを入れるため、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを10.0wt.%溶解させたとすると、 $T_{1/2} > 4.4 \times 10^{24}$ 年の半減期が期待され、ニュートリノ質量は0.33~0.50eVの上限値の領域を観測できると期待される。さらに、テトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムを30wt.%溶解させて、 ^{96}Zr を10%~15%程度まで濃縮ができれば、ZICOS実験においてニュートリノ質量が0.09~0.13eVを上限値する領域を観測できると期待される。従って、本研究で開発したテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムやテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムを溶解したアニソールベースの液体シンチレータは、ニュートリノを放出しない二重ベータ崩壊事象を観測する有効な検出器にあり得ると考えられる。

参考文献

- [1] 戸塚 洋二 「ニュートリノによる素粒子物理」日本物理学会誌 vol.58,No.5,2003
- [2] 細見 隆昭「 β -ジケトンにより安定化された金属アルコキシドの電子状態と紫外可視吸収スペクトルの計算」 兵庫教育大学自然系理科
- [3] 「素粒子物理学」 著：京極一樹 技術評論社
- [4] 「ニュートリノでめぐる素粒子・宇宙の旅」 著：C. サットン 訳：鈴木厚人
- [5] 小畑 旭 修士論文「 ^{136}Xe を用いた二重ベータ崩壊実験のための集光ミラーと大光量液体シンチレータの開発」東北大学 平成 24 年度
- [6] 佐藤 哲也 修士論文「液体キセノンを用いた暗黒物質探索実験に使われる光電子増倍管の放射性不純物の定量測定」宮城教育大学 平成 18 年度
- [7] 「液体シンチレーション測定法」 著：石河寛昭
- [8] J.Argyriades et .al, Nucl.phys. A847 168-179 (2010)
- [9] KamLAND-Zen Collaboration arXiv:1409.0077v1 (2014)
- [10] 「放射線概論」 著：飯田 博美 通商産業研究社
- [11] 吉田 斉 「二重ベータ崩壊実験の国際情勢 極低バックグラウンド素粒子原子核研究懇談会」大阪大学大学院理学研究科 平成 25 年度
- [12] Grubbs et .al, Organometallics 1996,15,1518-1520
- [13] 堀 雅人「核兵器利用可能物質の製造技術と民生用技術」京都大学
- [14] 荒川基一 越智久雄「有機化学的精製法による高純度鉄製造法の検討」日本金属学会誌 (1974)
- [15] RENO Collaboration arXiv:1003.1391v1 (2010)

謝辞

本研究の機会を下さり、本論文の作成にあたって指導して頂いた指導教官である福田善之先生に深く感謝致します。本研究で用いたテトラキス(アセト酢酸イソプロピル)ジルコニウムとテトラキス(アセト酢酸エチル)ジルコニウムを合成して頂いた東京理科大学の郡司天博先生と、可視・紫外分光分析器などを貸して頂いた村松隆先生に深く感謝しています。本研究のICP発光分光分析を頂いた一般財団法人宮城県公衆衛生協会環境衛生部の松永博幸さん、野田雅一さんに感謝致します。又、福田研究室の小畑旭さんや野村保さんには大変お世話になりました。二年間奨学金を頂いたカメイ財団に感謝致します。

最後、宮城教育大学の留学生の事務担当者の菅浪久美子さんにも大変お世話になりました。宮城教育大学の同年生であった石森彩希さんに感謝しています。ありがとうございました。