

方向に感度を持つ暗黒物質直接 探索のためのモレキュラー シース開発

新学術地下宇宙B02班（方向に感度をもった暗黒物質探索）研究会

第2回新学術「地下宇宙」若手研究会（合同開催）

2021年11月25～26日

日本大学理工学部 小川 洋



科研費
KAKENHI

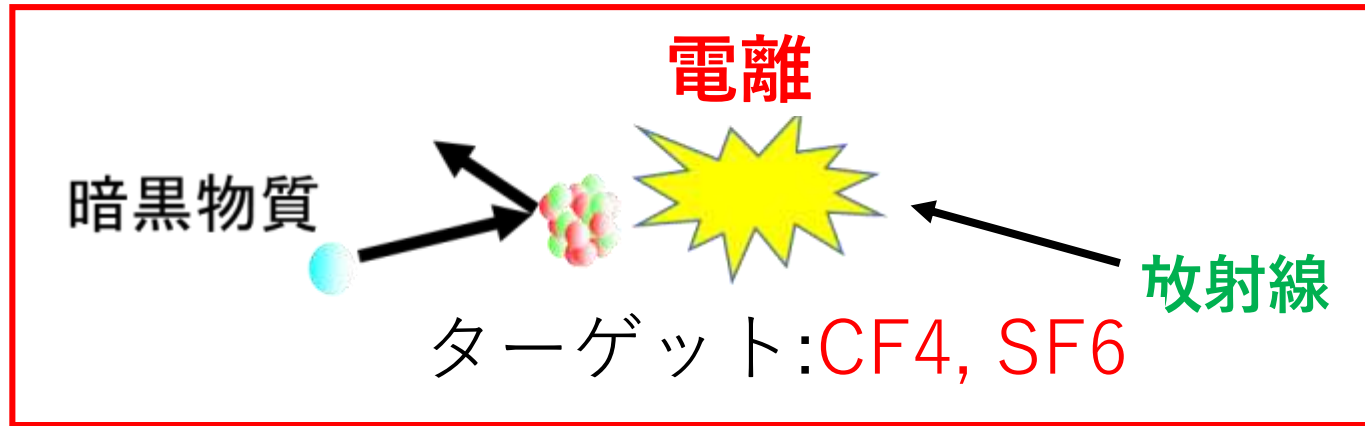
研究サポート：

- 新学術計画研究B02：方向に感度をもった暗黒物質探索（分担）
- 科研費基盤C：極低放射能モレキュラーシース開発による暗黒物質探索実験におけるラドン削減
- 宇宙線研究所共同利用：暗黒物質探索実験のための極低放射能モレキュラーシースの開発

Contents:

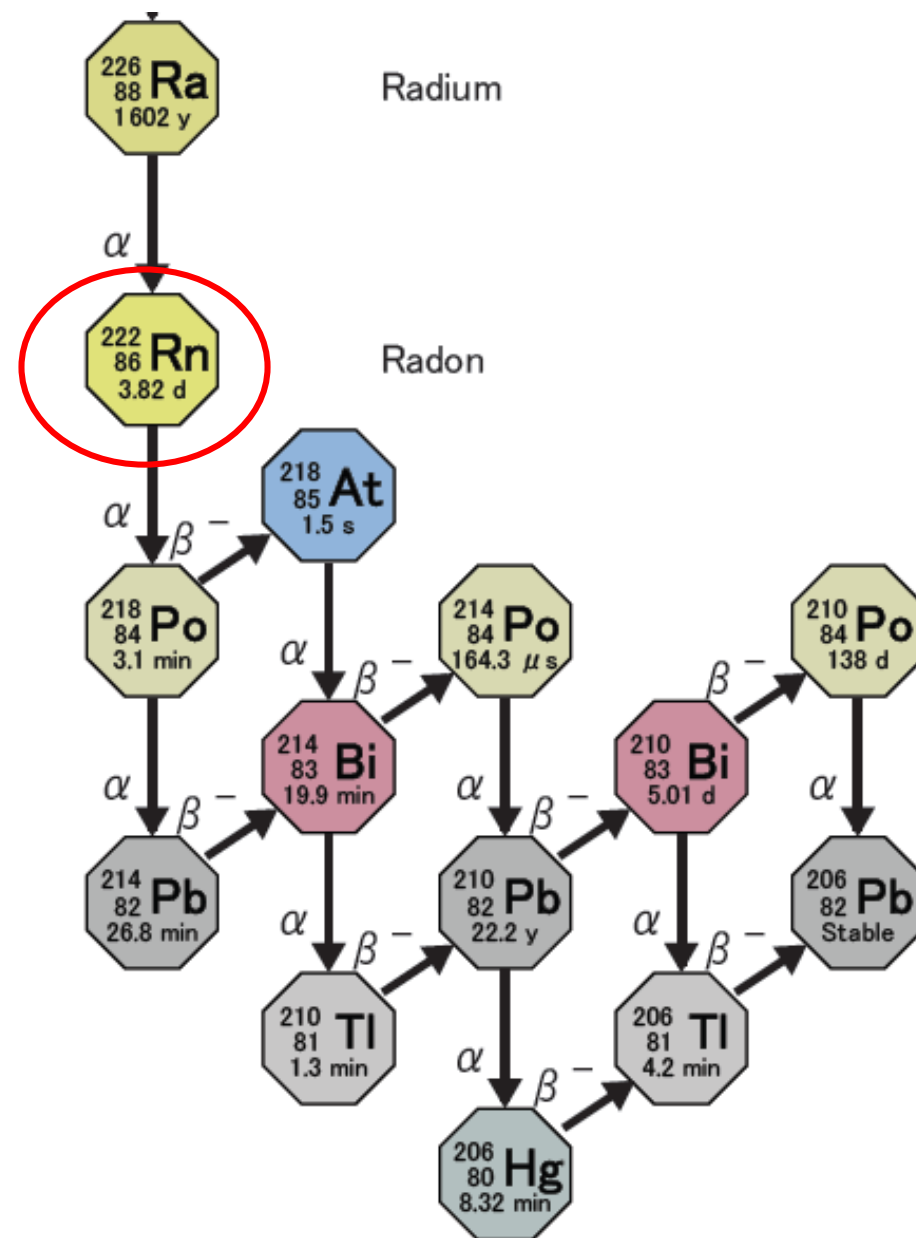
- Introduction：モレキュラーシーブ（MS）について
- 改良型MS開発の進捗
- 製作環境の整備
- 放射能計測装置の開発
- 純化装置
- まとめ

Introduction :

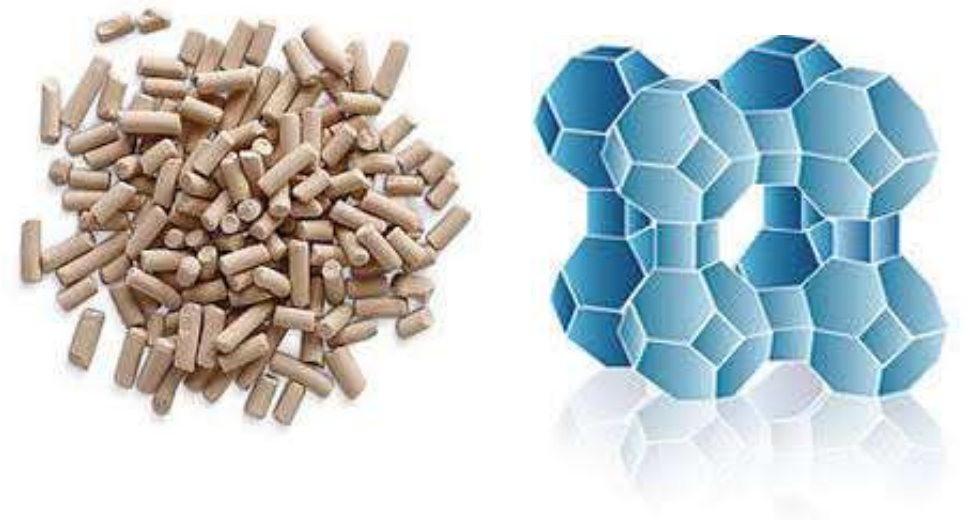


- 方向に感度を持つ暗黒物質探索実験では、暗黒物質からの信号をガスの電離でとらえる。
 - ⇒電離を減衰させる、ガス中の水分などの**不純物**を除く必要。
- 暗黒物質からの信号～放射線からの信号
 - ⇒ターゲットのガス中の**放射性不純物**を減らす必要。
 - 例：ラドン (^{222}Rn , ^{220}Rn)
- 吸着剤モレキュラーシーブ(MS)がガスの純化に使える可能性。

- 暗黒物質探索実験ガス中のラドン：暗黒物質探索のバックグラウンドの候補。
 - 検出器中に一様に分布する。例えば、有効体積での事象選択で除去できない。
- BG RI : $^{214}\text{Pb}(\beta, \gamma)$
- ^{222}Rn のBGに対する特徴（厄介さ）
 - 検出器部材からの湧き出しで検出器内へしみこんでくる。



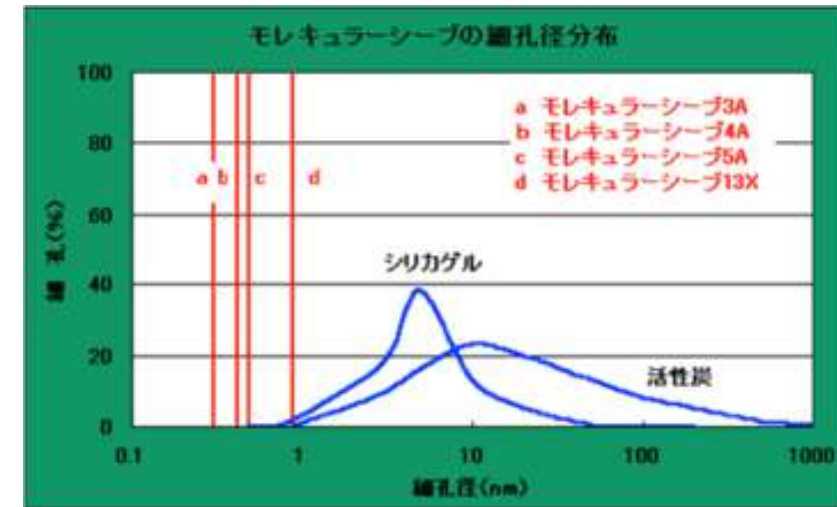
モレキュラーシーブ



- 特定のpore sizeを持っているので、対象となる不純物を選択的に除去可能
- 水分除去：4A型 pore size $\sim 4 \text{ \AA}$
- 水分、ラドン除去：5A型 $\sim 5 \text{ \AA}$

名称		細孔径[\AA]	主な陽イオン	化学式
A型	Na-A	4 [4A型]	Na+	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	Ca-A	5 [5A型]	Ca+	Na+をCa+でイオン交換

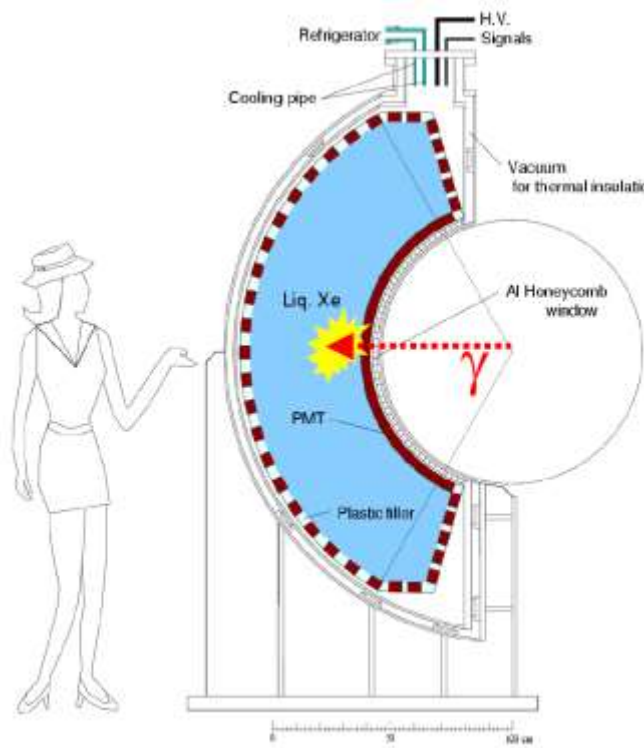
- 材料元素：Na, Al, Si, Ca



(株) ユニオン昭和 HPより

モレキュラーシーブ (MS)の運用・試験例 (市販のMSを使用)

• MEG実験



Nucl.Instrum.Meth. A545 (2005) 753-764
液体キセノンを経由して、水分等をモレキュ
ラーシーブ13Xで除去

• SF₆中からのラドン除去

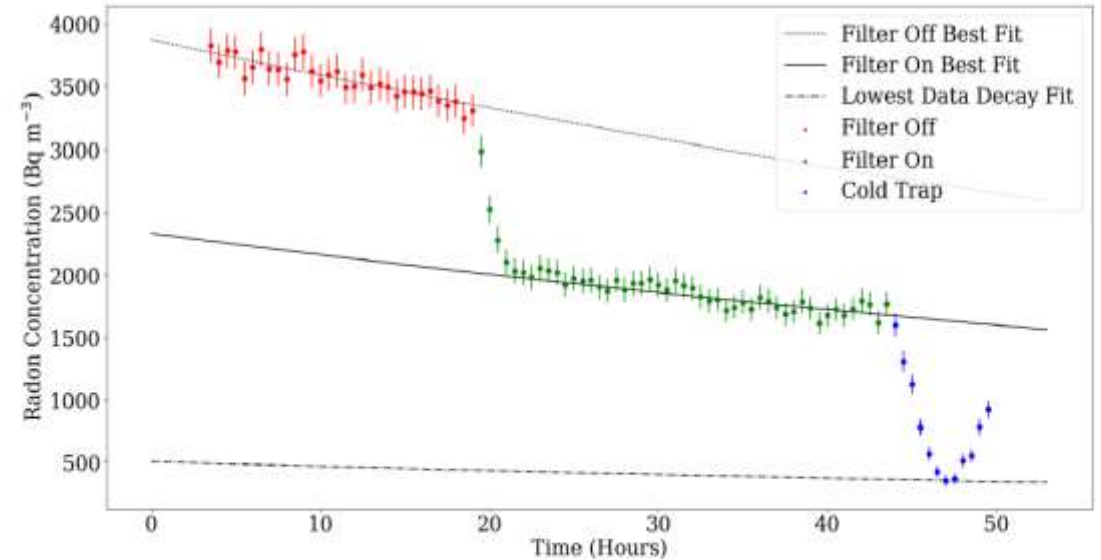


Figure 10: Radon concentration in SF₆ shown over time for the 5Å molecular sieve filter. The filter was engaged after 20 hours and the cold trap was engaged after 44 hours. The decay fit on the blue data set was determined using only one data point to extrapolate the lowest possible radon concentration achieved.

JINST 12 P09025 (2017)

ラドンのサイズ~4.4 Å (Van der Waals)

5Å型MS(~5 Å)にラドン吸着能力があることを確認。
※4Å型MS(~4 Å)ではラドン吸着確認されず。

暗黒物質探索実験に使うためには、MS自身の放射性不純物を極限まで減らす必要がある。※市販MS: ^{226}Ra ~5.5Bq/kg

⇒極低放射能の4A型、5A型MSを独自に開発する。

さしあたっての目標<12mBq/kg for Ra (1ppb for U)→市販の~1/500

市販のMS



茶色はバインダー（粘土）

w/ Binder (commercial MS)

Ra : 1.64Bq/300g (455ppb)
Th : 2.09Bq/300g
K : 7.12Bq/300g

^{226}Ra ~5.5Bq/kg

市販のMSからバインダーを抜いたもの
=>まだRIが多い



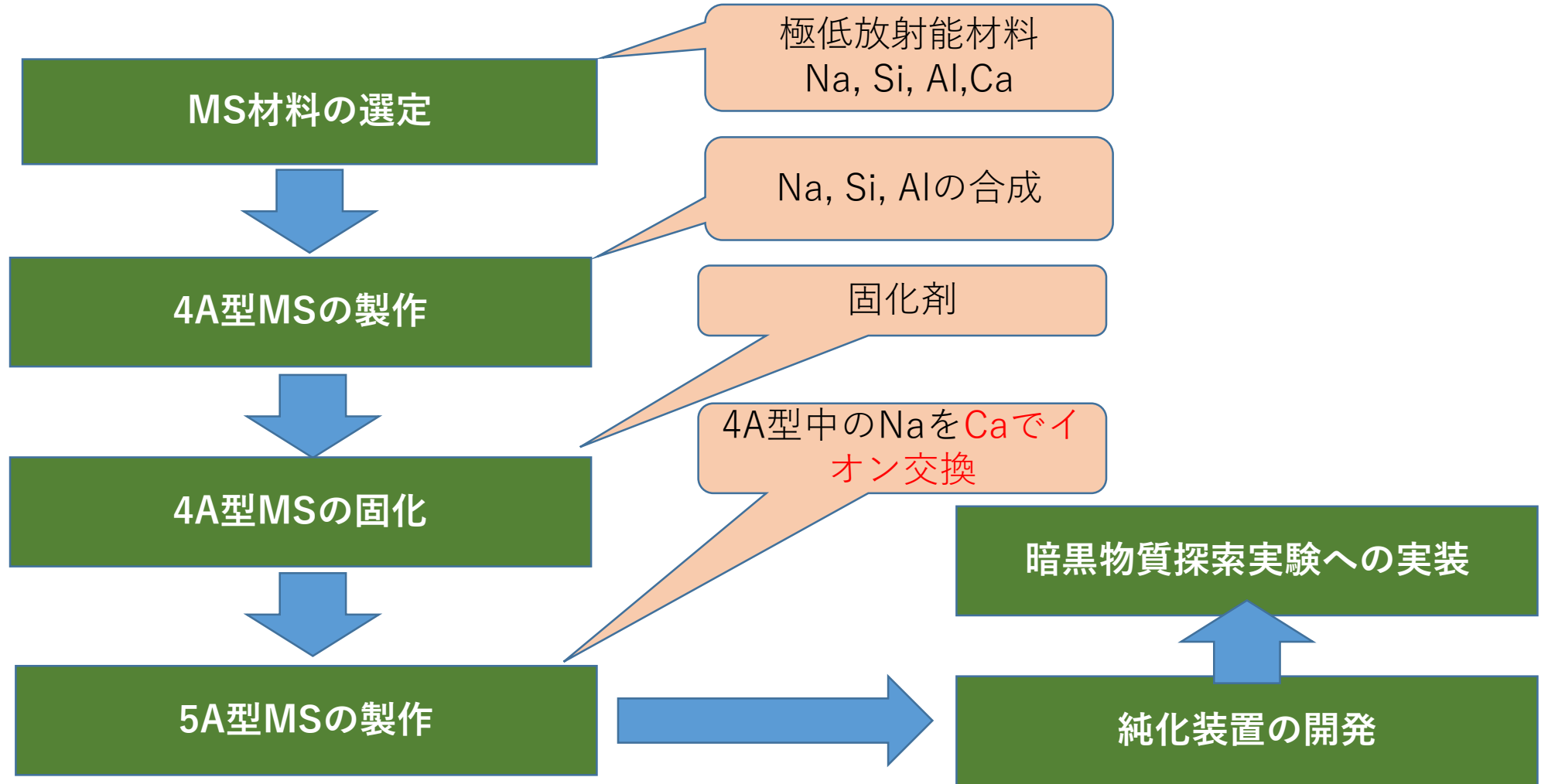
w/o Binder

Ra : 0.12Bq/100g (100ppb)
Th : 0.12Bq/100g
K : 0.59Bq/100g

^{226}Ra ~1.2Bq/kg

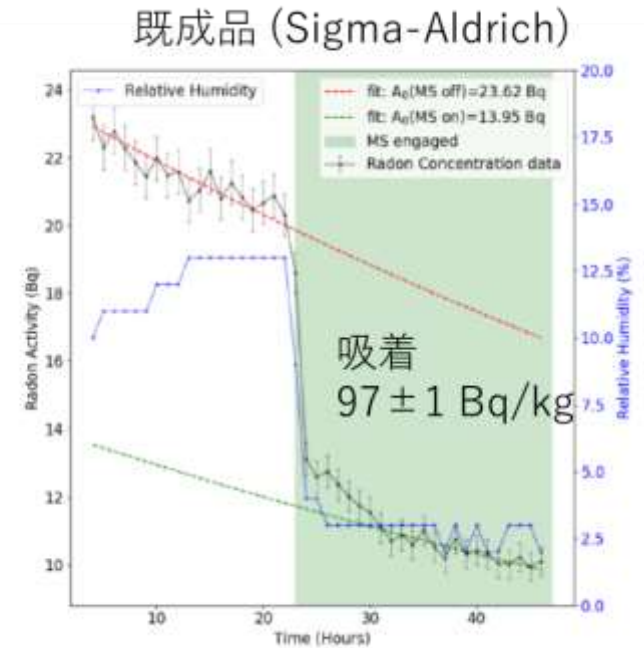
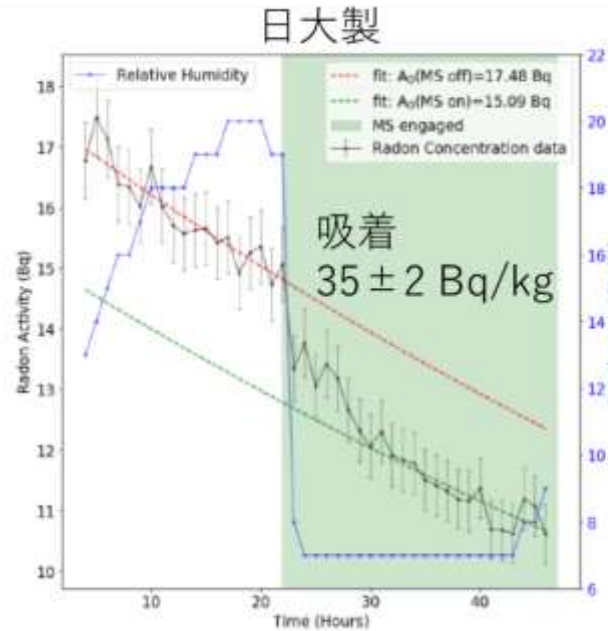


本研究の進め方：



これまでの成果：

Development of low RI MS



Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
MS4A(固化前)	22.6 +/- 7.9	91.1 +/- 8.9
MS4A(固化後)	57.0 +/- 14.0	198.4 +/- 16.5

Molecular Sieve	^{222}Rn Emanated per ^{222}Rn captured ($\times 10^{-3}$)
NU-developed	2.8 ± 0.7
Sigma-Aldrich	5.4 ± 0.4

H.Ogawa et. al
JINST 15 no.01, P01039 (2020)

市販のMSから
99%削減

R.R. Marcelo Gregorio et. al
JINST 16 P06024 (2021)

MS製作・試験の体制：

- MS development
- Test for developed MS

- Test for developed MS
- Radon removal test from gas by MS
- Radon emanation measurement of MS

Ogawa
(CST, Nihon University)

Kobe University
Sheffield University

製作したMSの試験

大阪大
(Ca提供)
オルガノ
(純水提供)

宇宙線研
共同利用

Collaborative
research

- Material screening
by HPGe

- MS production method
- Introducing the candidates of material
- Examination of developed MS (observation of
pore size etc)

協力：ユニオン昭和

東大(工):大久保・脇原・伊與木研

※一緒にMS製作に関わっていたユニオン昭和の方が、東大に異動した。

改良型MS製作の進捗

- (1) アルミネート
- 水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、純水を高温で混合する。

SUS容器に材料を入れ、攪拌する

シリコンオイル



material	^{226}Ra [mBq/kg]	^{232}Th [mBq/kg]	Company/Commercial name
NaOH	<12.2	<8.14	WAKO/NaOH for precise analysis
Al(OH) ₃	<9.1	<4.26	Nihon Keikinzoku / BHP39

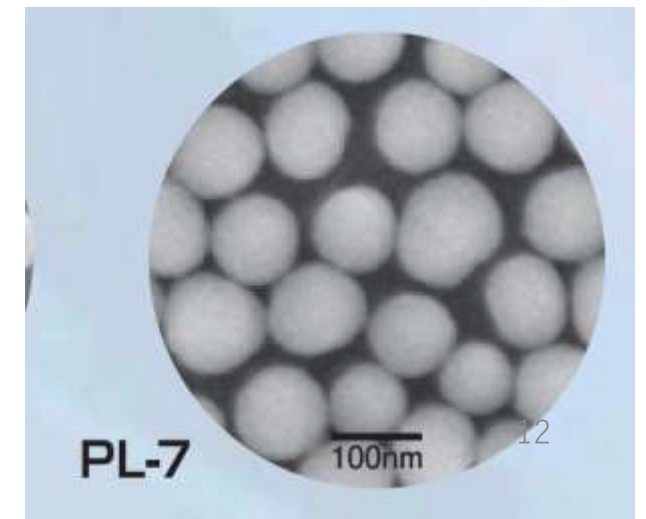
オルガノ (株) から提供された純水 : < 2ppt for U by ICP-MS 測定

- (2) シリカ材料：
 - 新材料として、扶桑化学工業コロイダルシリカPL-7を使うこととする。
 - ~23% SiO₂, ~77% water
 - 白濁のゾル状
 - 低放射能材料 (U<ppb, ↓宇宙線研でのHPGe測定)
- ⇒東大工 (脇原・大久保研)、ユニオン昭和との共同研究で、改良型4Aゼオライトを製作



扶桑化学工業HPより

Sample name	²²⁶ Ra (mBq/kg)	²³² Th (mBq/kg)
シリカ・Snowtech (以前選定した材料)	19.6+/-0.3	93.4+/-4.3
コロイダルシリカ	<5.3	<4.6



4A型MS製作：O(100g) mass production工程

- 1) コロイダルシリカに水酸化ナトリウムを混合することで溶解。
- 2) 溶かしたコロイダルシリカをアルミネート（水酸化ナトリウム + 水酸化アルミニウム）、超純水（オルガノ（株）から提供）と混合し、結晶化
- 3) 洗浄、乾燥 => **パウダー状4A型MS**



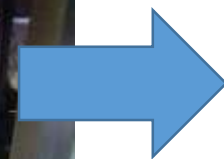
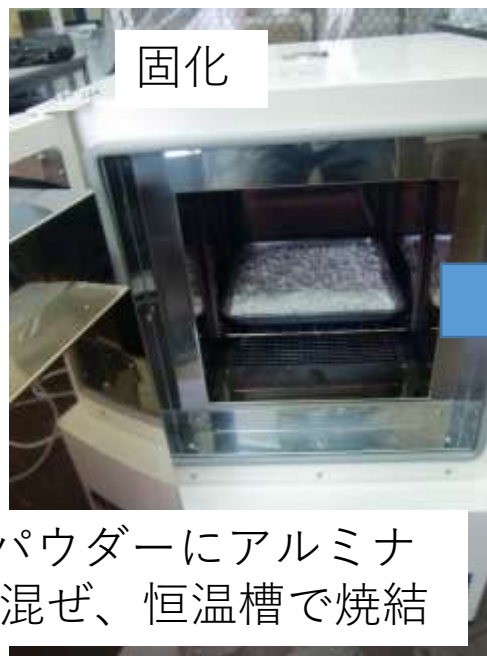
(3) 固化材料

- “アルミナゾル(日産化学)”を選定
 - (1st production) Siベース ⇒ (new) Al ベース

Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
シリカ・Snowtech	19.6+/-0.3	93.4+/-4.3
アルミナゾル	<4.3	<4.2



MS4Aパウダーにアルミナゾルを混ぜ、恒温槽で焼結



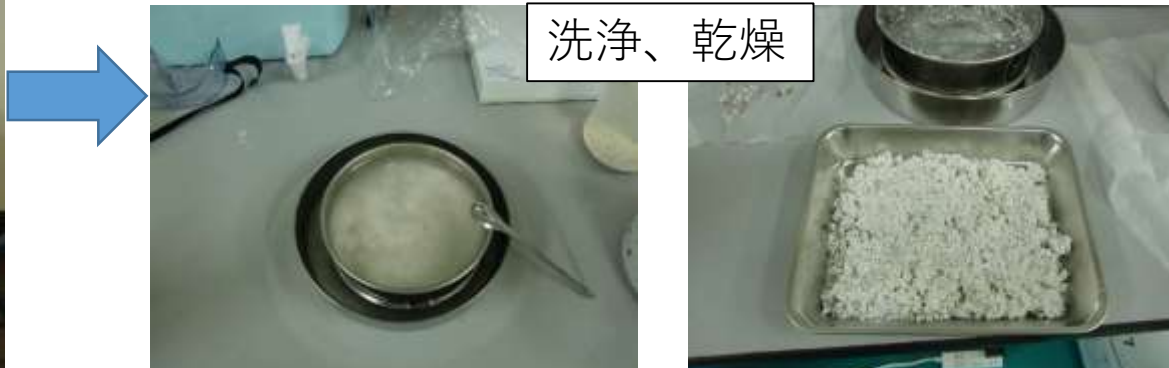
アルミナゾルに含まれる炭素が焦げて黒くなるのでその部分は除く。

(4) イオン交換用Ca (4A => 5A)

- (old) 塩化カルシウム：RIが非常に多かった。
- (new) 高純度炭酸カルシウム
 - 大阪大 梅原氏より提供
 - 有意なRIみられず。
 - ⇒イオン交換用材料として選定
 - 炭酸カルシウムは、希硝酸（TAMAPURE-AA-10を希釈）で溶解し、固化したMS4Aを入れてイオン交換する。



Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
CaCl ₂ (Wako)	1131+/-16	34.0+/-6.5
CaCO₃ (Osaka-U)	<17.0	<6.6



材料のRI summary

材料名	元素	226Ra [mBq/kg]	232Th [mBq/kg]	備考
水酸化ナトリウム	Na	<12.2	<8.1	和光純薬・精密測定用
水酸化アルミニウム	Al	<9.1	<4.3	日本軽金属・BHP39
コロイダルシリカ	Si	<5.3	<4.6	扶桑化学工業
アルミナゾル(固化用)	Al	<4.3	<4.2	日産化学
炭酸カルシウム	Ca	<17.0	<6.6	大阪大より提供

宇宙線研・HPGeで測定

材料	用途	U (ICP-MS)	備考
純水	合成、イオン交換、洗淨	< 2 ppt	オルガノ (株) より提供
硝酸	イオン交換	< 10 ppt (メーカー公称値)	多摩化学 TAMAPURE-AA-10

製作したMSのRI activity :

Sample name	^{226}Ra (mBq/kg)	^{232}Th (mBq/kg)
MS4A (powder)	40.4+/-11.4	63.4+/-10.6
MS5A (固化、 イオン交換後)	14.2+/-7.0	58.8+/-8.6

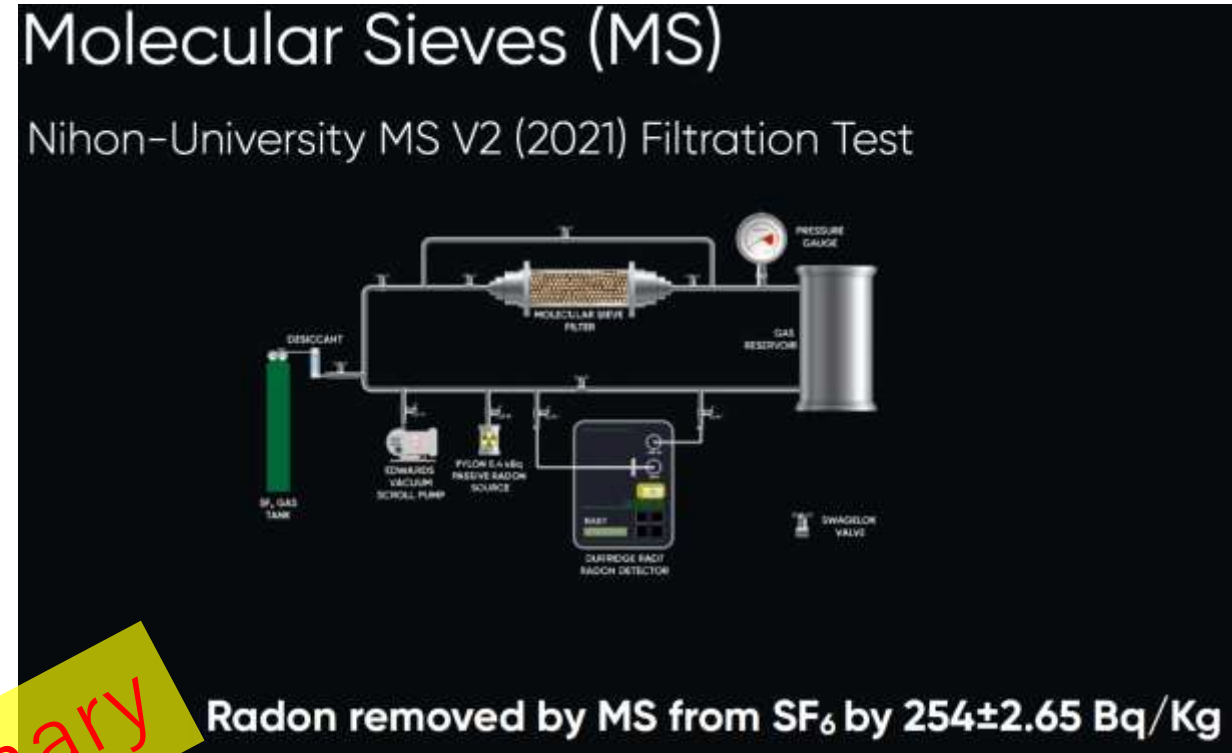
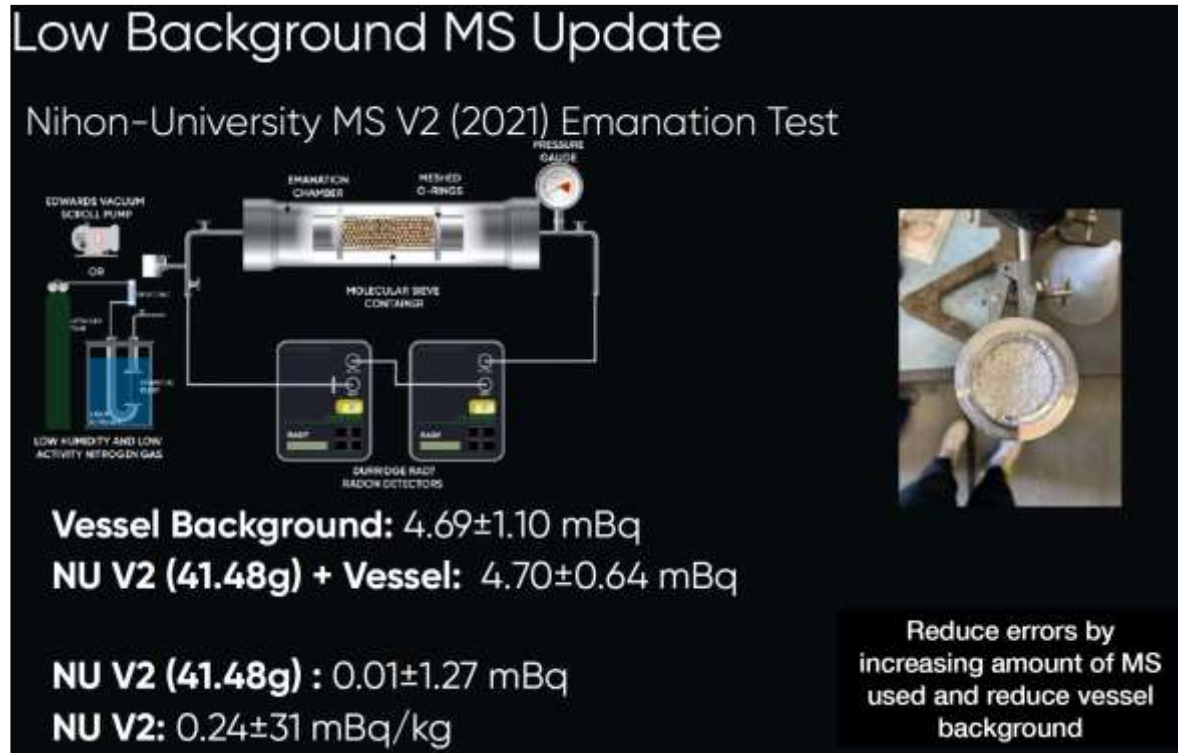
- MS4Aは、まだ材料から期待される activity より多いが、MS5Aは、U換算で 1ppb ($\sim 12\text{mBq/kg}$ for Ra) 付近に到達。
- このMS5Aをラドン試験のため、神戸大、シェフィールド大に $\sim 100\text{g}$ 送付した。



シェフィールド大での試験 (SF6 gas)

• ラドンemanation測定

ラドン吸着試験



preliminary

R.R. Marcelo Gregorio et. al

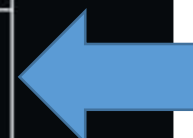
Low Background MS Update

シェフィールド大でのラドンemanation・吸着試験

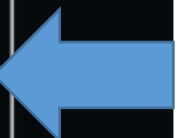


preliminary

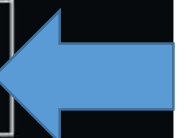
MS	Geometry	Rn emanated mBq/kg	Rn Captured Bq/kg	Emanated per captured $\times 10^{-3}$
Sigma Aldrich (Commercial)	8-12 mm uniform	525 ± 37	97 ± 1	5.4 ± 0.7
Nihon-Uni (V1)	1-2 cm Granules	99 ± 23	35 ± 2	2.8 ± 0.4
	Fine Powder	680 ± 30	330 ± 3	2.1 ± 0.1
Nihon-Uni (V2)	Powder	< 32	254 ± 3	< 0.12



市販MS



塩化カルシウム
でイオン交換MS



阪大炭酸カルシウム
でイオン交換MS

日大での製作環境の整備： 製造過程におけるコンタミを防ぐ



- クリーンブース
 - HEPAフィルター
 - 静電シート
- クリーン服着用
- 使用機器接液部の超音波洗浄
- 使用するPFA容器の酸洗浄

固化用器具：電気炉 = > 高温恒温槽



電気炉：壁がモルタルになっている。固化時に発生する水蒸気によって、不純物がコンタミする可能性



高温恒温槽：壁はステンレス。コンタミが少ないことを期待

※合成時の接液部をすべてPTFE にすることも検討している。

O(kg) manufacturing

- 8月より段取り開始
- MS4A結晶化 ~500g/day
- 固化、イオン交換で、+ 1days
- => 2日で500g程度製作を目標。
- 現在のキャパとしては×2程度は可能。

- (問題点)
 - MS4A結晶化が上手くいかないことがある。
 - 材料の攪拌が不十分？
 - 材料の合成比にずれ？
 - => 東大に相談中



MS4A結晶化後の写真。恒温槽で放置し、上：透明、下：白に分離していれば成功



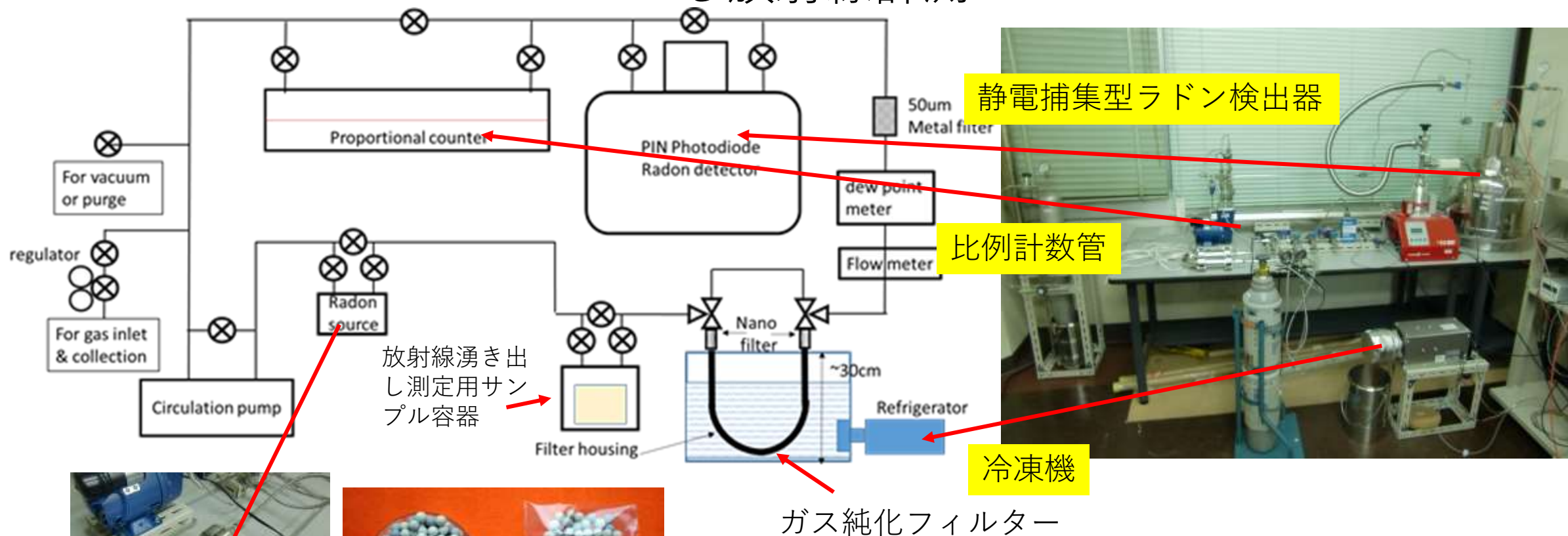
暗黒物質探索実験用放射能計測装置の開発

@日大理工学部

- 将来の暗黒物質探索検出器では、ターゲットとなるガス中の放射性不純物をなるべく少なくしなければならない
 - ラドン、キセノン・アルゴン同位体、クリプトン、トリチウム
 - 元のガスに含有、検出器部材からの湧き出し
- 日大理工学部でも、ガス中含有・部材からの湧き出される放射性不純物を測定可能な計測装置を開発する：
- 最終的には、湧き出しの少ない部材の選定、MSによるガスの純化・ラドン湧き出し測定テストなどを実施することを目標とする。
- 各計測装置の動作状況を報告

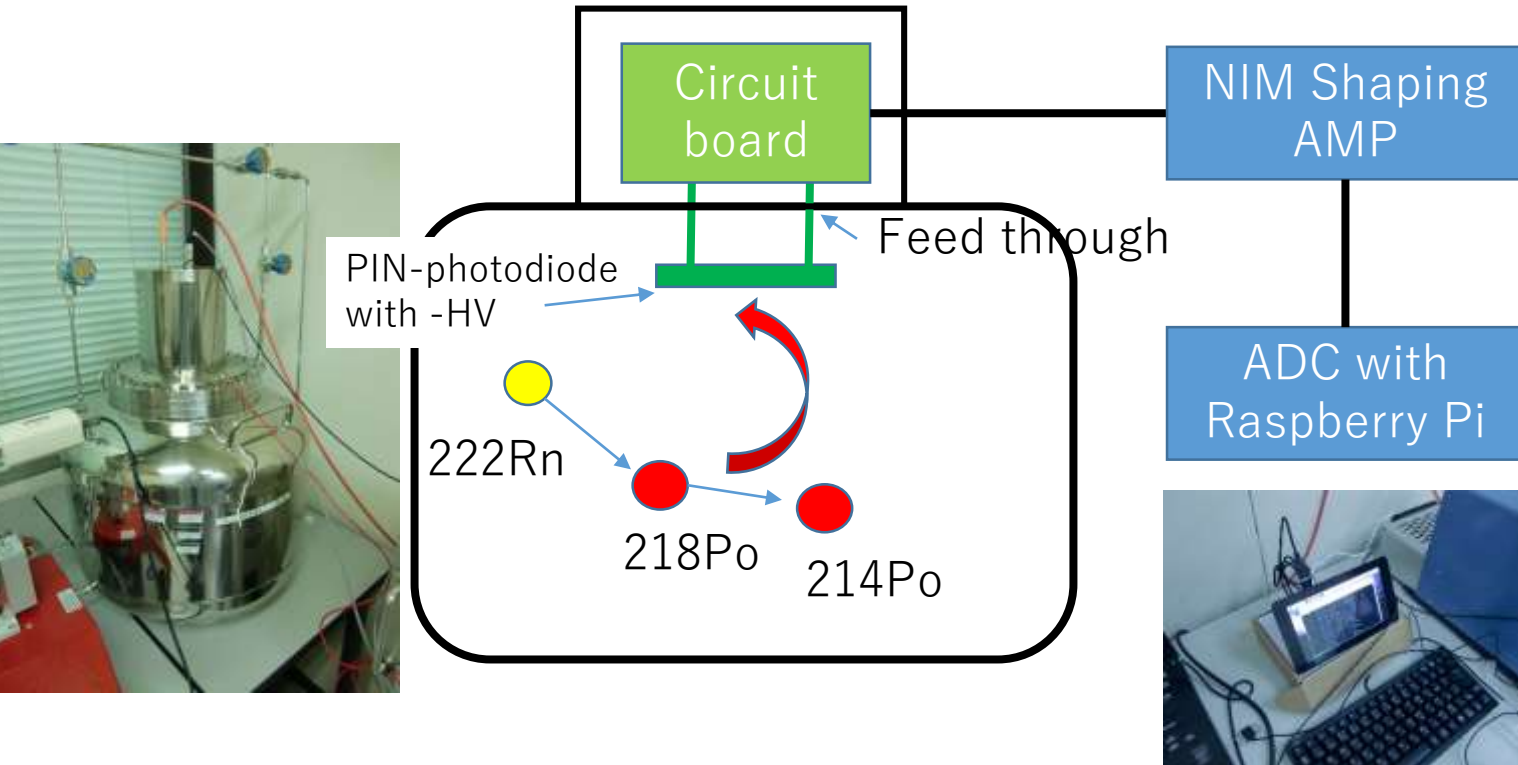
放射能計測装置 @ 日大

- 船橋キャンパス5号館に設置
- ポンプでガスを循環（現在はアルゴンガス）
- 静電捕集型ラドン検出器と比例計数管による放射線計測

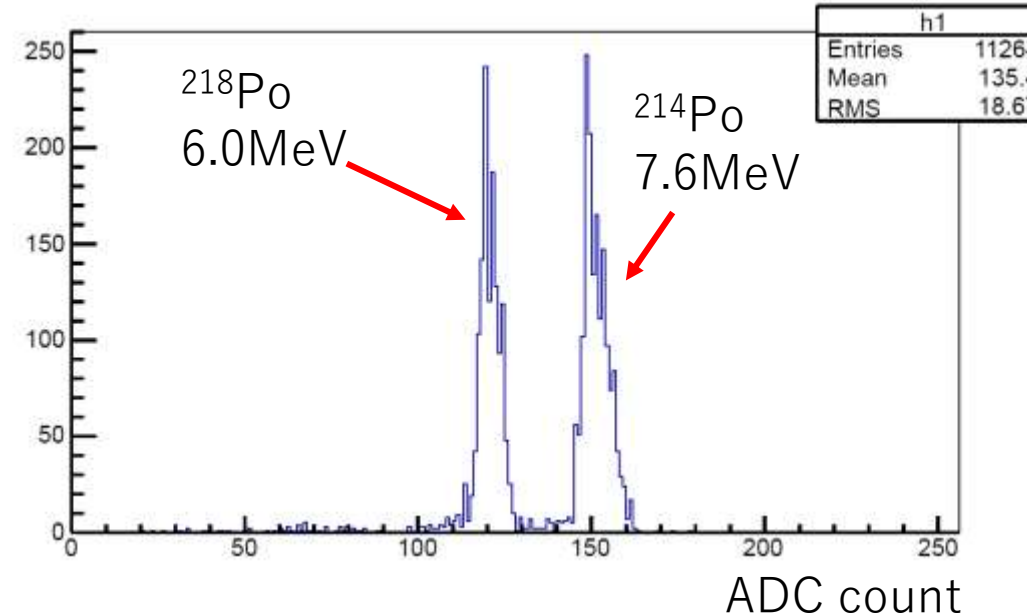


ラジウムセラミックボールを放射性ラドン源として、検出器の性能をチェックする。

静電捕集型ラドン検出器



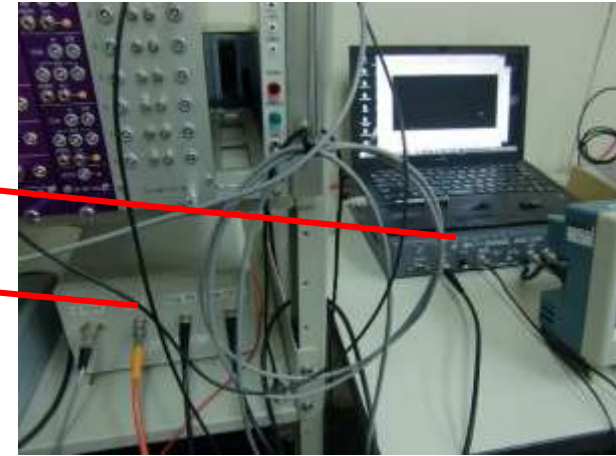
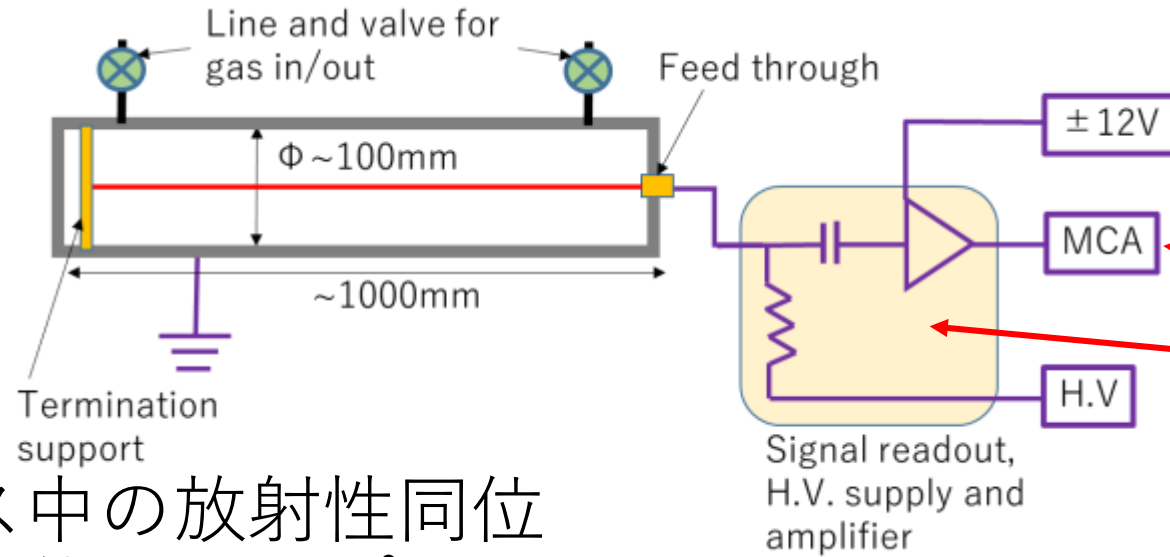
ラドンをinjectしたアルゴンガスのデータ



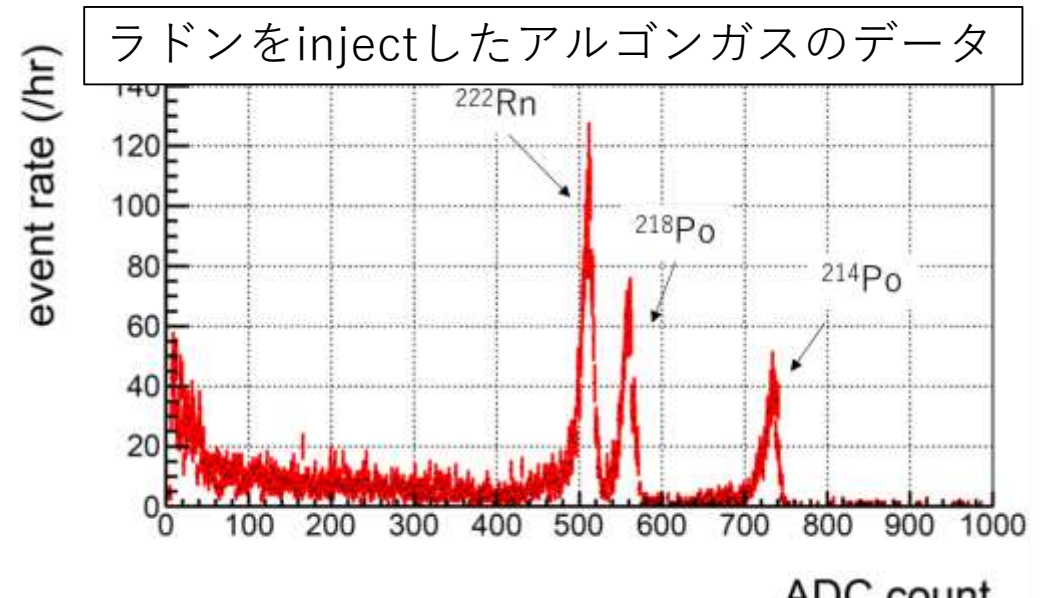
- ガス中のラドンの娘核を-500V電場で捕集し、PIN-photodiodeでアルファ線を検出
- SUS製、内容量80L, 内面電解研磨で低BG化
- ラドン検出感度 $\sim 1\text{mBq}$
- G Pronost et. al, PTEP (2018) 9, 093H01

- ^{214}Po の計測数からラドン量を換算
- (^{214}Po の領域はノイズが少ない)
- $^{214}\text{Po} \Rightarrow$ ラドン量換算：
 $\sim 1\text{cpd}/(\text{mBq}/\text{m}^3)$
- ※電場依存、湿度依存がある。

比例計数管



- ラドンの他、ガス中の放射性同位体（アルゴン同位体、クリプトン、トリチウムetc）の測定を目指す。
- SUS製、内容量10L, 内面電解研磨で低BG化
- ノイズ対策中
- ラドン以外の測定のために、さらに追加のアンプを導入予定



純化装置：

暗黒物質探索検出器

ガス戻り

ガスIN

露点計

ナノフィルター

熱交換ユニット

ガス流量コントローラー

ヒーター

温度計

フィルターユニット

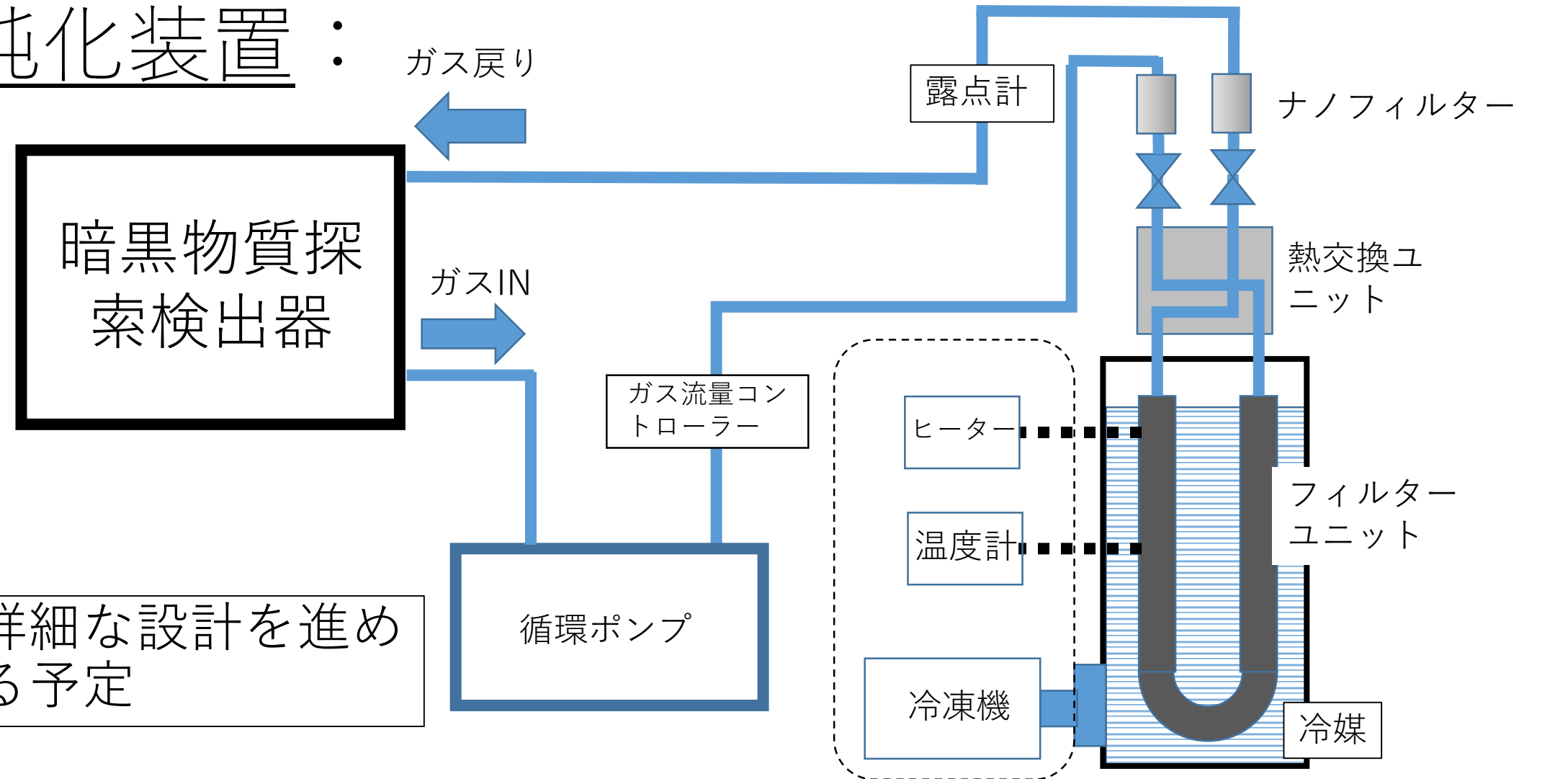
冷凍機

冷媒

循環ポンプ

• 詳細な設計を進める予定

フィルター冷却、活性化
コントロール



まとめ

- 方向に感度を持つ暗黒物質探索実験用ガスからのラドン除去のために、極低放射能モレキュラーシーブスの開発を実施。
- => 材料の選定により、極低放射能モレキュラーシーブスを製作できることがわかった。
 - Hiroshi Ogawa et.al. “Development of low radioactive molecular sieves for ultra-lowbackground particle physics experiment”, Journal of Instrumentation 15 P01039 (2020)
- 高純度低RIコロイダルシリカによるモレキュラーシーブスの製作に成功した。
- 綺麗なカルシウム成分、固化材料を使って、ラドン吸着用5A型モレキュラーシーブスの開発に成功した。
- 放射能計測装置を開発した。
- 予定：
 - クリーン化対策をしたうえでの0(kg) 製作
 - 純化装置の開発