

研究炉 JRR-3 中性子輸送の高効率化が拓く新しい物質・生命科学 —機能場における水・プロトンの輸送現象の解明を目指して—

(受託者)独立行政法人日本原子力研究開発機構

(研究代表者)丸尾毅 研究炉加速器管理部

(再委託先)国立大学法人東京大学

(研究開発期間)平成21年度～24年度

1. 研究開発の背景とねらい

本事業では、中性子を利用した総合サイエンスを展開する研究用原子炉 JRR-3 (茨城県東海村) (図1) の C3 冷中性子ビームラインの曲導管部にスーパーミラー中性子鏡管ユニットを導入し、短波長冷中性子 (波長 3\AA) の輸送効率を向上させる。また、その下流に位置する中性子小角散乱装置 (SANS-J-II) 及び高分解能パルス冷中性子分光装置 (AGNES) (図2) では、短波長冷中性子を有効活用するために、それぞれに新型の中性子2次元検出器とモノクロメーターを導入する。これら中性子ビーム輸送と中性子散乱装置の高度化の組み合わせで冷中性子強度を最大限増大させ、これを「メゾスケール構造と低エネルギーダイナミクスの観測」に活用する。具体的な研究対象には、ルベアン酸銅に代表される無機・有機ハイブリッドプロトン伝導体、ナフィオン等の高分子電解質膜、バクテリアなどの単細胞生物膜という、物質から生命へと広範囲にわたるテーマを選定する。これらを「水・プロトン輸送現象を担う機能場」という共通視点で捉えて、中性子散乱で得られた知見をもとに包括的に議論し、新しい物質・生命科学の開拓を目指せる研究インフラを整備する。この研究計画は、独立行政法人日本原子力研究開発機構の研究炉加速器管理部、同量子ビーム応用研究部門及び東京大学物性研究所がそれぞれに蓄えた知見を持ち寄り、三者一体で協力することではじめて実現できるものである。中性子散乱という物性研究の手法を介した物質・生命科学という学術文化の進歩、並びに、本ビームラインに集う人材の育成が可能となり、以って、原子力基盤技術の発展に貢献することを目標とする。

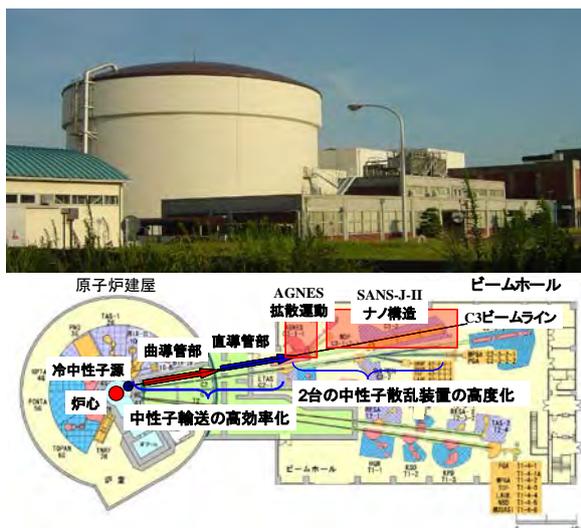


図1：研究炉 JRR-3 (写真) と研究計画の実施場所。JRR-3 は年間延べ2万人日の利用者を誇る。総合中性子サイエンスの場としての期待が高い。

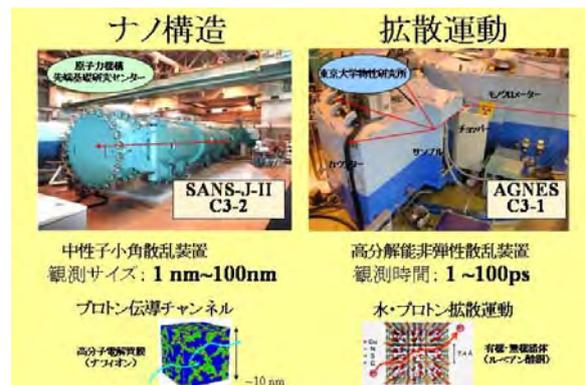


図2：JRR-3 C3 ビームラインにおける2台の中性子分光器。原子力機構所有の中性子超小角散乱装置 (SNAS-J-II、左) は1~100 ナノメートルサイズの構造評価ができる。東大物性研所有の高分解能非弾性散乱装置 (AGNES、右) は1~100 ピコ秒時間の水の動きを検出することができる。

2. 研究開発成果

(1) スーパーミラー中性子鏡管ユニットへの置き換え

C3 冷中性子ビームラインで輸送される冷中性子ビーム強度の増強を実現するために、先ず「スーパーミラー中性子鏡管ユニットの据付計画」を立案した。さらに当該計画に基づいて、設計及び製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニットに置き換えた。具体的には計画通り図1に示す曲導管部 18 体(15.28m)の置き換えを完了した。加えて、自主的な努力として、図1に示す直導管部のうち7体(13.61m)を、製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニットに置き換えた。ここで、既設の中性子鏡管ユニットは Ni ミラーを使用しており、製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニットは既設ミラーの三倍の能力を有する Ni/Ti 多層膜スーパーミラーを使用している。これにより、本事業での当初の計画を上回る成果を得ることとなった。新規製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニット(ビームホール内導管室)の据付状態の写真を図3に示す。これにより、本事業で計画していた C3 冷中性子ビームラインの高度化が完了した。

スーパーミラー中性子鏡管ユニットに置き換えた場合の中性子輸送効率については、McStas[1,2]コードを用いて評価した。McStas コードは、3次元モンテカルロ法により中性子線の反射問題を扱うコードであり、これまでに十分な検証が為され、精度は高い[3,4]。

C3 冷中性子ビームラインの各ビームポートにおいて、以下の3種の計算条件でシミュレーションを実施した。(1)既設の中性子鏡管ユニットを使用し理想的に据付した場合、(2)曲導管部 18 体および直導管部 7 体の既設中性子鏡管ユニットをスーパーミラー中性子鏡管ユニットによって置き換え、かつ理想的に据付した場合、(3)同じく曲導管部 18 体および直導管部 7 体の既設中性子鏡管ユニットをスーパーミラー中性子鏡管ユニットによって置き換え、かつ据付のズレを含んだ場合である。(3)の計算に関しては、スーパーミラー中性子鏡管ユニット据付時に実測した水平度、垂直度、隣り合う鏡管ユニット間の横ズレ、縦ズレ及び接合角などの据付精度を示すパラメーターも入力して計算した。C3-1 及び C3-2 ビームポートにおける(1)の計算結果を基準とした中性子強度の増強倍率を図4に示した。

本シミュレーションの結果、中性子鏡管ユニット 25 体をスーパーミラー中性子鏡管ユニットに置き換えたことで約 2 倍の中性子の積分強度が得られることを確認できた。



図3：ビームホール内導管室における新規製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニット(手前が C3 冷中性子ビームライン)

McStasの計算結果(C3-1ビームポート)

中性子非弾性散乱装置(AGNES)位置	期待される利得
Niミラーを使用し、理想的な据付の場合	1
曲導管部(18体)+7本のみを交換し、理想的な据付の場合	2.551
曲導管部(18体)+7本のみを交換し、据付誤差を含んだ場合	2.516

McStasの計算結果(C3-2ビームポート)

中性子小角散乱装置(SANS-J-II)位置	期待される利得
Niミラーを使用し、理想的な据付の場合	1
曲導管部(18体)+7本のみを交換し、理想的な据付の場合	2.034
曲導管部(18体)+7本のみを交換し、据付誤差を含んだ場合	2.006

図4：C3 冷中性子ビームラインにおける輸送効率の計算結果

(2) 高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES における装置高度化

高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES では高度化として、モノクロメーター部に 21 軸モーター回転機構をもつ制御デバイスを新規に開発し導入した。モノクロメーターとして取り付ける Ge(311)結晶と PG(002)結晶の特性評価を冷中性子 3 軸分光器 HER (C1-1) により行った。さらに、モノクロメーターとチョッパーの間に設置するスーパーミラー型コリメーターを製作し、中性子強度増大を図った。これにより、本事業で計画していた AGNES の高度化が完了した。

前述の高度化により、低エネルギーダイナミクスの観測精度の向上が確実に見込まれる。観測精度の向上がもたらす効果を検証するため、ルベアン酸銅 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Cu}$)、ビイミダゾール錯体 ($[\text{M}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})$ (M: Co, Cr, Ru, Rh ; TMA: トリメジン酸))、シュウ酸架橋錯体、($(\text{NH}_4)_2[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}][\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 以下、ZnADP と略す)、シアノ架橋錯体 ($[\text{H}_{11}\text{O}_5][\text{ZnCu}(\text{CN})_4]$) について中性子準弾性散乱測定を行った。AGNES で観測する時間領域 (1ps-100ps) より長い時間領域を観測するため、海外施設の高分解能分光器 IRIS (RAL, 英国) (10ps-1ns)、HFBS (NIST, 米国) (100ps-10ns)、NSE (NIST, 米国) (1ns-100ns) も併用した。また、相転移などの熱力学的性質を調べるため、研究室既設の断熱型熱量計による熱容量測定も行った。上にあげた物質は結晶内部に 1nm オーダーの細孔をもち、その中に水分子を吸着する。ルベアン酸銅水和物では 260K 付近に高温では液体様に存在する水分子が細孔壁に凝縮する相転移を見出した。また、ルベアン酸銅水和物とビイミダゾール錯体水和物の両方で、室温付近では水分子の拡散運動の活性化エネルギー ($6\text{-}10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度) がバルクの水 ($18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) より小さく、そのことが高いプロトン伝導度の起源と関係していることを明らかにした。シュウ酸架橋錯体水和物では、86K にアンモニウムイオンの秩序・無秩序相転移を見出した。得られた準弾性散乱スペクトルから計算した緩和時間のアレニウスプロットを図 5 に示す。4 種類の緩和が観測されており、AGNES で観測された 2 つの速い緩和は非常に低い活性化エネルギーをもつことが明らかになった。このように、観測精度の向上が既存の結果の理解を深めることに、有効であることが検証できた。さらに、この検証実験を通して、新たな知見をも得ることができた。即ち、 NH_4^+ を K^+ に置き換えた試料の実験から、この 2 つの緩和はアンモニウムイオンに起因することが分かった。プロトンが水分子だけでなく、アンモニウムイオンによって運ばれる新しいプロトン伝導機構を見出した。この知見をベースに今後の展開が期待できる。

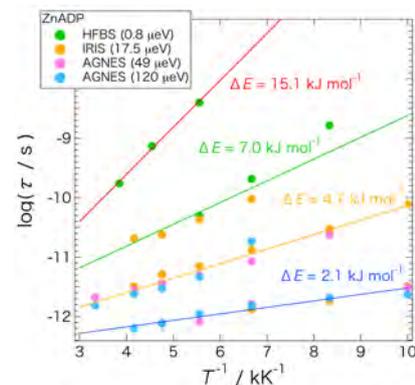


図 5 : ZnADP の緩和時間の温度変化

(3) 中性子超小角散乱装置 SANS-J-II における装置高度化

中性子超小角散乱装置 SANS-J-II では平成 21 年度には新型の中性子 2 次元検出器を導入しその設置・校正を完了済みであった。多数本の棒状検出器における中性子検出の同期をとるため、平成 22 年度には、時間分割データ取得回路を既設計測装置に追加設置した。これにより、時間分割計測が可能となり、本事業で計画していた SANS-J-II の高度化が完了した。

このように確立した時間分割測定法とスーパーミラー鏡管ユニットの導入による中性子強度の増大を組み合わせることで、従来は不可能であった高速現象の追跡が可能になった。このような時間分割測定法の性能を評価する目的で、燃料電池電解質膜ナフィオンの吸水過程の時間分割測

定を行った。ナフィオンとは疎水性のフルオロカーボン鎖および親水性のスルホン酸基から成る高分子で、疎水性のマトリックス中で親水性のスルホン酸基同士が凝集することでマイクロ相分離構造を形成する。この親水部は試料全体を網目状に埋め尽くし、水およびプロトンの通り道となる「イオンチャンネル」を形成することが知られている。

図 6 左および中に示す遠隔給水システムを用いてナフィオンの吸水過程の時間分割中性子小角散乱測定を平成 22 年に行った。得られた中性子小角散乱プロファイルを図 6 右に示す。なお、横軸は散乱角に対応し、縦軸は対応する散乱角にて観測された中性子強度に対応する。ナフィオン膜への水浸透に伴って全散乱角領域にわたって中性子強度の顕著な増大が見られた。これは、

イオンチャンネル部への選択的な吸水によるコントラストの増強によって説明される。さらに、プロファイル中の右側のピークにおいてピーク位置のシフトが観測され、これによりイオンチャンネルのネットワーク網目サイズが時間とともに増大するということが明らかとなった。

このように吸水過程のイオンチャンネル構造をその場観察することに成功した。この知見をベースに、今後の新たな研究展開が期待される。

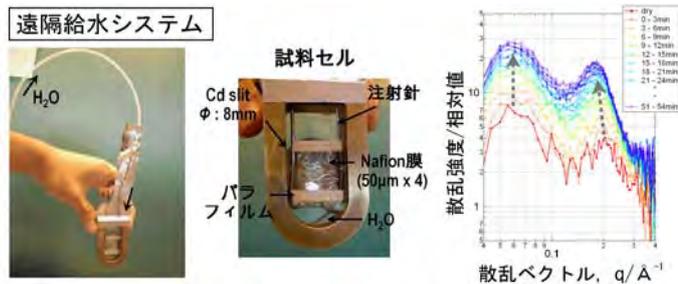


図 6：燃料電池電解質膜ナフィオンの吸水過程追跡実験 (左、中) 遠隔給水システムおよび、(右) 得られた中性子小角散乱データ

3. 今後の展望

平成 21 年度から平成 24 年度の期間において、東日本大震災を経ながらも、計画通り独立行政法人日本原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 の C3 冷中性子ビームラインにスーパーミラー中性子鏡管ユニットを導入した。さらに分光装置 (SANS-J-II・AGNES) に新型の中性子 2 次元検出器(SANS-J-II)とモノクロメータ(AGNES)を据え付けて高度化を図った。また、「水・プロトン輸送を担う機能場」を対象とした研究を推進することにより、そのように整備されたインフラの有用性を検証した。中性子の輸送効率についてはシミュレーション実施により中性子束の増強倍率が計画通り約 2 倍になることを確認した。各分光装置においては、最新の技術に基づいた中性子光学素子を導入、設置した上で一部実証実験も行い、高度化を完了した。さらに、研究を進める中で、アンモニウムイオンによる新規なプロトン伝導機構を見出すことにも成功した。

今後、高度化された SANS-J-II・AGNES 装置を広く、学術および産業界の利用に供すると共に、中性子散乱に携わる人材が育成できれば、将来的には物質・生命科学に Break-Through をもたらす研究成果が期待できる。従って、本事業により原子力基盤技術の発展が確実に見込める。

4. 参考文献

- [1] K. Lefmann and K. Nielsen, Neutron News 10, 20, (1999).
- [2] P. Willendrup, E. Farhi and K. Lefmann, Physica B, 350 (2004) 735.
- [3] K. Zeitelhack, et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 560 (2006) 444.
- [4] E. Farhi, P.A. Harraud and S. Fuard. "ILL Reactor models". ILL:Neutrons for science 2011. <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/virtual-instexp/reactor-model-and-flux-at-beam-tubes>.