

# 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—

研究代表者 丸尾 毅 独立行政法人日本原子力研究開発機構研究炉加速器管理部  
 参画機関 独立行政法人日本原子力研究開発機構、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

本事業は、昨今のグリーン・ライフイノベーションなどの動向を鑑み、これらの基礎研究として将来性があると考えられる「水・プロトン輸送現象を担う機能場」を機軸に新しい物質・生命科学を開拓することを狙いとして、それが達成可能な研究インフラの整備を計画し、実施した。このため、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 3Å) の輸送効率を向上させた。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した。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した。本計画は、日本原子力研究開発機構の研究炉加速器管理部・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、協力することではじめて実現できる。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。

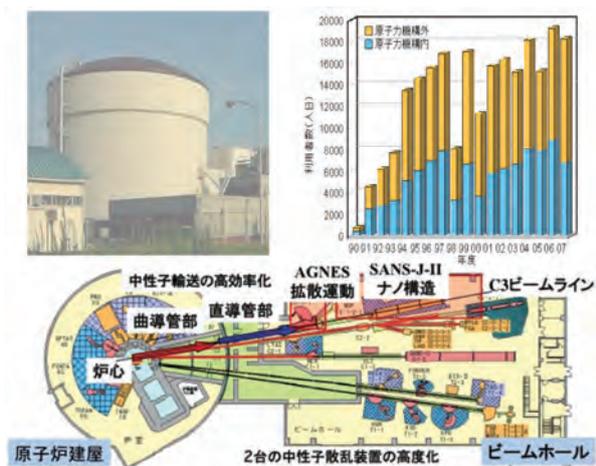


図1：研究炉 JRR-3 (左上写真) と研究計画の実施場所 (下図)。JRR-3 は年間延べ2万人日の利用者を誇る (右上)。総合中性子サイエンスの場としての期待が高い。

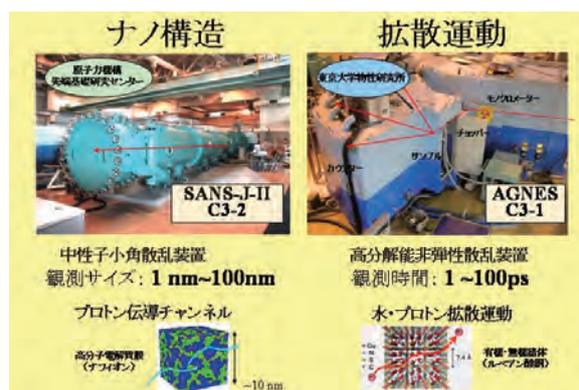


図2：JRR-3 C3 ビームラインにおける2台の中性子分光器。原子力機構所有の中性子超小角散乱装置 (SANS-J-II、左) は1~100 ナノメートルサイズの構造評価ができる。東大物性研所有の高分解能非弾性散乱装置 (AGNES、右) は1~100 ピコ秒時間の水の動きを検出することができる。

## 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、「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、平成 21-22 年度に設計、製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニットに平成 23 年 6 月～11 月に置き換えた。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 Ni/Ti 多層膜スーパーミラーを使用している。自主努力の部分を含めて、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。以上、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、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誤差をスーパーミラー中性子鏡管ユニット据付時に実測し、それらを考慮して計算した。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据付を完了した新規製作したスーパーミラー中性子鏡管ユニット(奥が上流(炉心側))

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、平成 21 年度に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。さらに、平成 23 年度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。この高度化により、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 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Cu}$ )、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) および、多孔性配位高分子錯体にベンゼンジカルボン酸を配位子とする物質群 (化学式:  $\text{M}(\text{OH})(\text{bdc}-\text{R})$  [ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}$ ,  $\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$ ,  $\text{R} = \text{NH}_2, \text{OH}, (\text{COOH})_2$ ], 以下、MIL と記す) について中性子準弾性散乱測定を行った。実験には、AGNES で観測する時間領域 (1ps-100ps) とは異なる領域を観測するため海外施設の分光器 IRIS (RAL, 英国) (10ps-1ns)、HFBS (NIST, 圏 ) (100ps-10ns)、NSE (NIST, 米圏 ) (1ns-100ns) を併用した。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、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、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。MIL では細孔に水を吸着させた試料とアンモニアを吸着させた試料とを比較し、アンモニアの試料の活性化エネルギーがかなり小さいことを明らかにした。これらの実験を通してプロトン伝導機構に関して共通して言えることが二つある。一つはプロトンキャリアである水分子などの運動の活性化エネルギーが低いことが高いプロトン伝導と関係していることである。二つ目は、プロトンのキャリアには水分子だけでなく、アンモニア (あるいはアンモニウムイオン) も成りうるということである。水素結合の強さなどから考えても、一般にアンモニウムイオンの方が水分子より運動の活性化エネルギーが低いので、アンモニウムイオンで効率よくプロトンを伝導する物質が見つければ (ある意味 ZnADP はそうである)、非常に良いプロトン伝導体になる可能性がある。また、低い活性化エネルギーをもつ領域の観測には、AGNES が関与しており、本事業で実施した AGNES の高度化が新規なプロトン伝導機構の研究開発に確実に貢献できることが明らかとなった。

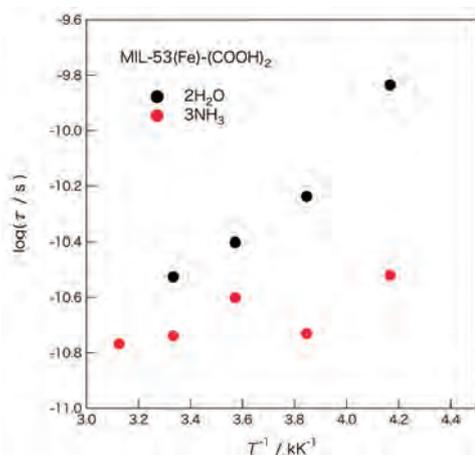


図 5 MIL のアレニウスプロット:水とアンモニアの活性化エネルギーの比較

## (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・校正を完了した。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、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。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覆い、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。自作した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 年に行い、その後解析を進めた。得られた中性子小角散乱プロファイルを図 6 左に示す。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。それぞれのピーク強度の経過時間変化の解析（図 6 右）により、飽和の時定数  $\tau$  は 2500 秒と決定され、両方のピークに対して同一の値となった。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。高度化によって中性子強度の増大が見込まれることと、検出効率を強化した新型 2 次元検出器の組合せにより、今後はより、速い過程の追跡にも対応できるものと考えられ、今回の高度化が確実に水・プロトン輸送研究の発展に寄与できることを確認した。

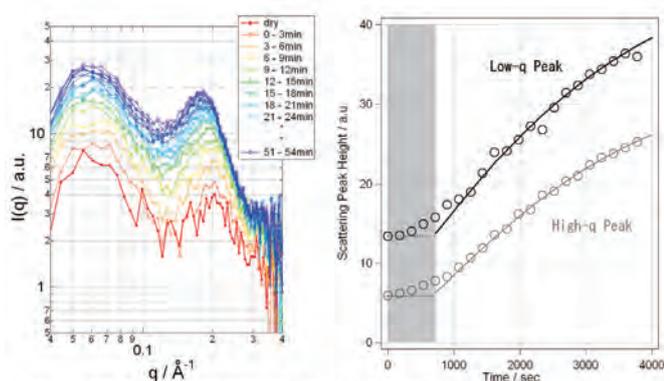


図6：燃料電池電解質膜の吸水過程実験プロファイル（左）、およびピーク強度の経時変化（右）

### 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、震災の影響で変更した計画に対し、すべての実施項目を完了した。すなわち、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を育成し、将来的には物質・生命科学にブレイクスルー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 science2011.<http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/virtual-instexp/reactor-model-and-flux-at-beam-tubes>.