

# 研究炉 JRR-3 中性子輸送の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～23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)の冷中性子ビームライン(C-3)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の利得を最大限活かして、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話題を選定する。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・生命科学の開拓することを目指す。この研究計画は原子力機構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。原子炉が供給する中性子線は、中性子散乱という物性研究の手法を介して物質・生命科学という学術文化の進歩、また本ビームラインに集う人材の育成に貢献する事を実践して示し原子力基盤技術の発展に貢献することを最終目標とする。



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。

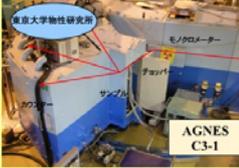
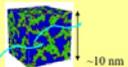
ナノ構造	拡散運動
 原子力機構 先端基礎研究センター SANS-J-II C3-2	 東京大学物性研究所 モノクロメーター AGNES C3-1
中性子小角散乱装置 観測サイズ: 1 nm~100nm プロトン伝導チャンネル	高分解能非弾性散乱装置 観測時間: 1~100ps 水・プロトン拡散運動
 高分解能顕微鏡 (ナフィオン) ~10 nm	 有機・無機複合体 (ルベアン酸銅) 10 Å

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)は1~100ナノメートルサイズの構造評価ができる。東大物性研究所所有の高分解能非弾性散乱装置(AGNES)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

平成 22 年度は、これまでのシミュレーション結果に基づいて仕様策定した 3Qc で 80%の反射率を持つスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットの一部を製作した。そのうちの一例を図 3 に示す。冷中性子鏡管ユニットの交換は原子炉休止期間に行う必要があるため、最終年度である平成 23 年度に実施予定であるが、それに先立って、製作済みのスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットの性能評価を JRR-3 のビーム評価用ビームポート (CHOP 分光器) にて実施した。ある程度の広がりを持つ中性子ビームの飛跡上にスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットを設置することで、高い臨界角を持つスーパーミラーの反射によりビームの広がりが抑制され、結果として狭い範囲に中性子分布が集中すると予想される。図 4 に示されるように、スーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットを設置しない場合、中性子ビームの空間分布は、薄灰色の線で示される 2 つのピークから成る広い分布を示していたのが、スーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットを設置することで、1 体の場合は濃灰色線、2 体の場合は黒線となり、鏡管数が増えるに伴って、中性子強度分布が一つに収束し、さらに強度が増大することを確認できた。これはシミュレーションによる評価と一致するものであった。

さらに、次年度に予定されているスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットの据付に向けての準備を進めた。具体的には、鏡管ユニットの据付の際に、高い精度で確実な位置決めを行うことができるよう作業手順および必要な据付治具を考案した。据付治具については既に製作を完了している。

また、前年度に引き続き、現状の中性子束の評価を金箔を用いた放射化法によって実施した。従来の Ge 検出器を用いた方法と併せて、ベータ線・ガンマ線同時測定法を実施することで、データの精度および信頼性が向上した。結果として、C3-1 ビームポートで  $1.354 \times 10^8$  [ $n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]、C3-2 ビームポートでは  $1.121 \times 10^8$  [ $n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] という値を得た。次年度に予定されているスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニットへの交換による中性子束増大の評価の際には、ここで得られた中性子束データが必須となる。

さらに、直導管部についてテーパ型の中性子導管ユニットを新たに考案し、期待される中性子束の利得をシミュレーションによって評価した。中性子ビームの増強率は、テーパ部に 1 Qc ミラーを用いた場合は 1.35 倍、3Qc ミラーを使用した場合でも 1.38 倍にも達するとの計算結果を得た。



図 3. 製作したスーパーミラー型冷中性子鏡管ユニット。

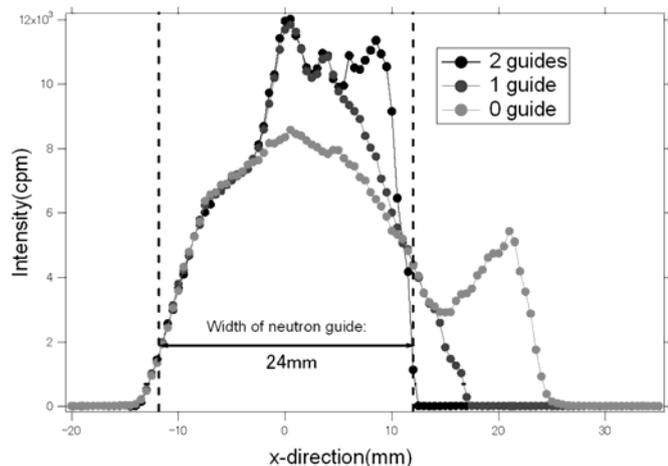


図 4. 輸送された中性子の水平方向強度分布

AGNES は原子炉より発生する中性子を単色化した上で、これをフェルミチョッパーに入射してパルス化して試料に入射させ、飛行時間法 (time-of-flight) によって散乱中性子の運動量変化とエネルギー変化を定量化する分光器である。その結果、エネルギー変化に相当する 1~100 ピコ秒時間のダイナミクスを観測する事が出来る。

平成 22 年度には、ルベアン酸銅のプロトン伝導機構に関する考察を行った。ルベアン酸銅とは化学式  $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2\text{-nH}_2\text{O}$  で表わされる多孔性の配位高分子錯体であり、箱形の細孔内 (一辺約 7 Å) に水分子が閉じ込められている。格納可能である水分子の最大個数は、銅原子 1 個に対して 3.7 個となることが知られている。ルベアン酸銅水和物のプロトン伝導機構を明らかにするために、AGNES を用いて中性子準弾性散乱測定を行った。その際に、試料の含水率を  $n=1.3, 2.1, 3.7$  と変化させ、また温度は 240K から 320K までの範囲で変化させることで詳細な情報を得た。図 5 に中性子弾性散乱スペクトルの一例を示す。これらのスペクトルを水の運動を並進・振動・回転で表わす基本モデルを用いて解析した。解析の結果得られたフィッティングカーブを図 5 に太い実線で示す。並進運動の項に対して跳躍拡散モデルを適用することで拡散係数 ( $D$ )、平均滞在時間 ( $\tau_0$ )、平均跳躍距離 ( $\langle l \rangle$ ) を評価した。その結果、細孔内の水分子の  $\tau_0$  および  $\langle l \rangle$  は、バルク水に対して顕著に大きくなることが分かった。ここから、細孔水内の水分子はバルク水に対して疎にパッキングしていることが示された。 $\tau_0$  が大きいことから水素結合を組み替える相手の水分子を見つけるのに長い時間を要することが分かる。一方で、細孔内では理想的な水素結合距離や角度を取りづらいため、結果的に水素結合が弱くなり、組み替え自身は容易に起こると考えられる。 $\langle l \rangle$  が大きいのは水素結合の組み替えの際に、疎なパッキングを反映してバルク水よりも長い距離を移動するためだと考えられる。これらの結果に基づき、①水分子が細孔壁のルベアン酸銅からプロトンを受け取る、②その水分子が拡散し別の水分子と水素結合しプロトンを受け渡す、③細孔壁のルベアン酸銅にプロトンを渡すという三段階で進行するプロトン伝導機構が導かれた (図 6)。

また並行して、無機有機ハイブリッド型プロトン伝導体としてビイミダゾール錯体およびシウ酸架橋錯体の中性子準弾性散乱測定を行った。解析の結果、それぞれのプロトン伝導が特徴的な機構によるものであることが明らかになった。一方で未解明な部分もあり、次年度以降の詳細な解析が待たれる。

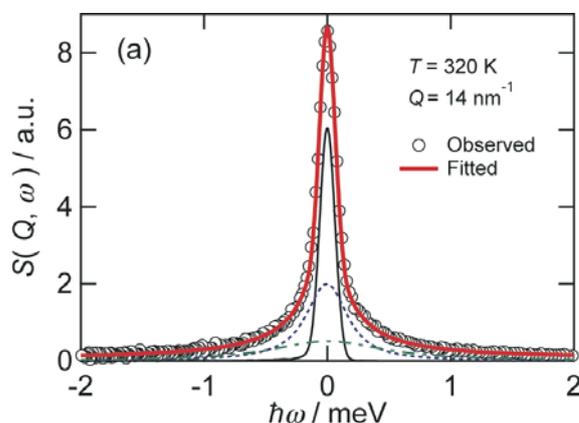


図 5. ルベアン酸銅水和物 (最大含水時  $n=3.7$ ) の 320K における中性子準弾性散乱スペクトル

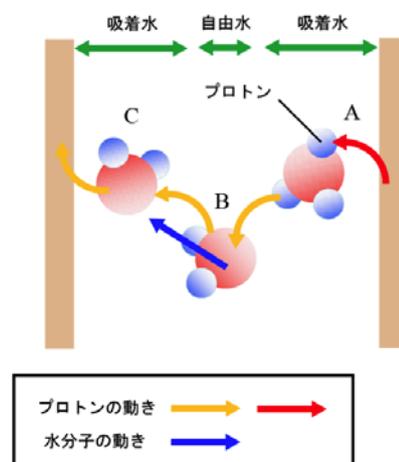


図 6. ルベアン酸銅水和物のプロトン伝導機構の模式図

SANS-J-II は速度選別機で単色化した中性子を全長 10m の装置コリメータ部で整形して試料に照射し、試料後方に生じる小角散乱を 10m 先に設置されている 2 次元検出器で検出する。結果として得られる散乱プロファイルの解析により試料内部の 1~100 ナノメートルサイズの構造評価ができる。

平成 22 年度には新たに時間分割データ取得回路を導入した。前年度に 80 本の棒状検出器から構成されるマルチワイヤ型検出器を導入したが、データ取得回路は既存のものを流用していたため、今後可能になると期待される短時間分割計測に対応できないという背景があった。新たに導入した時間分割データ取得回路によるトリガシグナルによって 80 本の棒状検出器間の同期させることが出来る。結果としてデータ取得のタイミングを正確に評価することが可能となった。これにより、高強度の中性子を検出器に入射させた際の数え落としの割合を正確に評価することが可能となった。計測の結果、毎秒 8 万カウントの中性子入射に対して、約 0.7% の数え落とししか生じないということが明らかになった。一方で、従来の検出器は毎秒 1 万カウントで数 10% 以上の数え落としを生じていた。このように新規導入したマルチワイヤ型検出器における大幅な性能向上が検証された。

さらに、次年度に予定している細胞膜を介した水輸送現象の追跡のための予備実験として、重水/軽水コントラスト変調中性子小角散乱による赤血球の精密構造解析を実施した。図 7 に示すように、溶媒中の重水/軽水の混合比率の変化に応じて、散乱プロファイルの顕著な変化が観測された。広角側のピーク ( $q = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ ) から、ヘモグロビン間の平均距離が 7~8nm と決定された。また、溶媒の重水比率が 40% のときヘモグロビンと溶媒のコントラストは消失する。そのときの散乱プロファイルから、脂質二重膜の外径が 7~8  $\mu\text{m}$ 、膜厚が 4~5nm であることを決定した。次年度はこのような赤血球を機能場とみなし、軽水/重水置換過程を追跡することで、細胞内の物質代謝の鍵となる細胞膜を介した水輸送現象の解明を試みる。

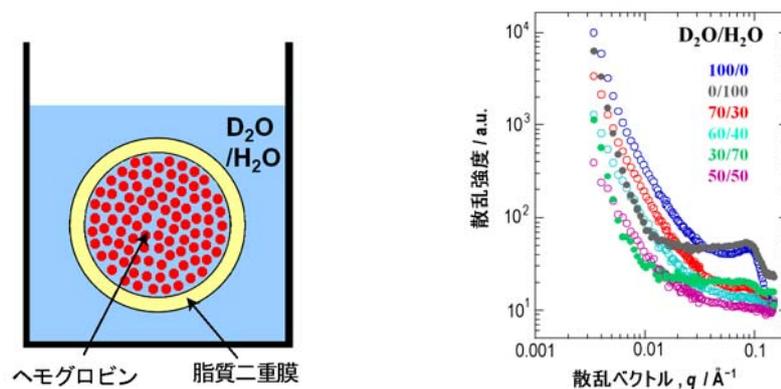


図 7. 赤血球の構造模式図および重水/軽水コントラスト変調下の中性子小角散乱プロファイル。

### 3. 今後の展望

最終年度である平成 23 年度には、スーパーミラー鏡管ユニットの設置による中性子輸送効率増大を実現する。それによって得られる中性子フラックスの増大を活かすことで、東大物性研の AGNES、原子力機構量子ビーム部門の SANSJ-II のさらなる高効率化が実現する。これにより、水・プロトン輸送現象の解明を推し進め、プロジェクト最終年度の締めくくりとしたい。