

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2012

課題番号：20360423

研究課題名（和文） 分子内カスケード同位体分離法の研究

研究課題名（英文） Study on intra-molecular cascade isotope separation

研究代表者

横山 啓一（YOKOYAMA KEIICHI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：60354990

研究成果の概要（和文）：分子の内部自由度をカスケード的に励起し同位体選択性を飛躍的に高めるというアイデアを理論的及び実験的に検証することを目的として研究を開始した。理論的研究では、光周波数コムを用いた回転カスケード励起に基づく同位体選択的加熱の概念を提案できたことは予想を上回る成果であった。一方、実験的研究では回転カスケード励起の実証は達成したが、同位体選択性については期間終了時まで確認することはできなかった。

研究成果の概要（英文）：This study was conducted to demonstrate theoretically and experimentally the idea that cascaded excitation of molecular internal states should bring a breakthrough in isotope separation. In the theoretical studies, it was more than expected that we were able to propose the concept of “isotope-selective heating” which can be realized by optical frequency comb. In the experimental studies, efficient cascaded excitation of molecular rotation has been demonstrated. On the other hand, isotope selectivity in the cascaded excitation has not yet confirmed at the end of this project.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	12,800,000	3,840,000	16,640,000

研究分野：分子科学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：同位体分離・分子内部状態・量子制御・レーザー・波形整形

1. 研究開始当初の背景

使用済み核燃料中の長寿命核分裂生成物を核変換することにより将来の環境負荷低減を目指す研究が進められている。その中でセシウムなど一部の元素は同位体分離を必要とすることが明らかになった。要求される分離性能を達成するためには効率と処理速度を飛躍的に向上させる技術革新が必要である。先進レーザーを用いた量子制御技術によ

りそれが実現する可能性がある。分子内部準位のカスケード励起を同位体選択的に起こすことが出来れば飛躍的な進歩が期待される。このアイデアを理論的及び実験的に検証する必要があった。

2. 研究の目的

(1) 二原子分子を対象として、振動あるいは回転状態の同位体選択的なカスケード励起

が可能なこと及びそれにより同位体選択性が飛躍的に向上することを理論的に検証する。また、同位体選択的励起に最適なパルス波形について検討する。

(2) 簡単な系でカスケード励起及び同位体選択性を実証するための実験を行い原理の確認を目指す。

3. 研究の方法

(1) 理論的研究では、あらかじめデザインしたパルス電場波形に対して、時間依存シュレディンガー方程式を数値的に解くことにより、カスケード同位体選択の効果を理論的に検証した。具体的には、分子振動あるいは回転運動の固有状態の波動関数を基底関数にとった緊密結合方程式あるいは空間グリッド上の振幅で表現された波束の時間発展計算により実行した。また、最適制御理論による最適波形の自動探索に挑戦した。さらに、振動と回転を同時に取り扱う計算を行い、両者の結合の影響を調べた。

(2) 実験的研究では、中赤外～テラヘルツ1光子過程によるカスケード励起は光源強度的に難しいため、近赤外パルスによる誘導ラマン過程を利用したカスケード励起に取り組んだ。カスケード励起の結果を調べる方法として2つの方法を並行して進めた。コヒーレントアンチストークスラマン散乱分光

(CARS) 及び光分解運動量画像分光を採用した。前者は技術的な不確定要素が比較的少なく最初に実証実験に取り組む手法として適していた。後者は技術的な不確定要素は多いが将来の実用化研究にも適用できるメリットがあった。前者は窒素分子 (N_2) を対象とした。後者では研究の進捗と将来の展開を見据えて Br_2 、 Li_2 、 KCl と対象系を変更した。

4. 研究成果

(1) 分子内カスケード同位体分離法に利用する内部状態準位として、当初想定していた分子振動準位ではなく、回転準位に対するカスケード励起の方がパルス波形を予測しやすいことを見いだした。パルス波形として分子回転周期に合わせたパルス列を用いた場合、分離係数において3桁以上の飛躍的向上が見込まれることが数値計算により示された[T1]。周波数領域で考えた場合、基本的に等間隔に現れる分子の回転遷移スペクトルの楕型構造に対して、それに同調した光周波数コムを照射することによりカスケード回転励起が効率よくしかも同位体選択的に起こる現象として捉えることが出来る。また、その物理的背景に量子力学的拡散が重要な役割を演じていることを明らかにした[1, 9]。初期回転状態の熱分布全体を同位体選択的に別の分布関数に移すことから、この方法を同位体選択的加熱という概念(図1)として

提案した[11]。さらに、回転カスケード励起

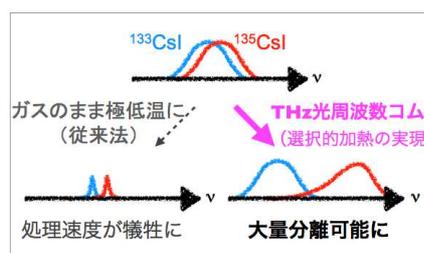


図1 光周波数コムによる同位体選択的加熱の概念。吸収スペクトルの熱広がりを凌駕する分布移動を起こすことにより高温のまま分離が可能になる。

の解析的な式を導出した[4]。加えて、振動と回転の結合について調べた結果、解離極限付近まで励起する場合のみ有為な影響があることを明らかにした[C3]。これらの成果を特許2件、招待講演含む国際会議3件、プロシーディングス2件、特別講演1件、論文2件にまとめた。

(2) 一方、振動励起の場合、同位体選択的な多段振動励起を誘起する波形を最適制御理論に基づいて計算した。その結果、ほぼ完全な同位体選択が可能なことやランダム配向した分子集団に対しても同一のパルス波形で同位体選択が可能であることを明らかにした[8, 12, 15, 16, C7]。これらの成果は将来の技術の選択の幅を広げるものであると共に、学術的にも意義のある内容であり論文6件、国内学会2件としてまとめた。

(3) 窒素分子を対象とした時間分解 CARS 分光実験では、同分光法が回転分布測定法として使えることを確認した。次に、フェムト秒レーザーパルスをも8分割してパルス間隔を分子回転周期に揃えたパルス列を作成し、窒素分子に照射することにより回転状態分布の移動(カスケード励起)が起こることを実験的に示した(図2)[C1]。これらの成果を

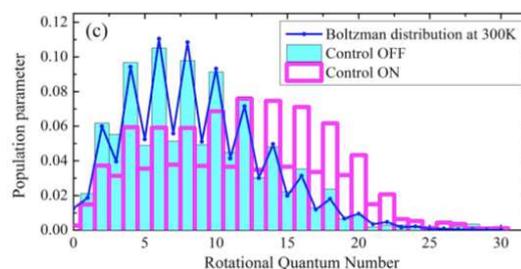


図2 CARS 分光法により得られた窒素分子の回転状態分布。初期熱分布(青)がパルス列照射によるカスケード励起の結果移動したようす(赤)が観察された。

国際会議1件、プロシーディングス2件、学会発表2件にまとめた。また、元素選択的振

動励起を実証し口頭発表1件、論文1件に結びつけた[13]。

(4) 光分解運動量画像分光実験では、対象系をBr₂からLi₂へ、さらにKClへと変更したのに伴い、開発スケジュールに遅れが生じた。これは、対象とする過程を振動カスケード励起から回転カスケード励起へ変更したこと及び、使用光源を近赤外レーザーパルスからテラヘルツパルスへと変更したことによる。成果として、Li₂及びKCl分子ビーム源の開発[7]、狭帯域波長可変パルス幅可変紫外レーザーシステムの開発[6, 10, C2]、運動量画像の高分解能達成及びハロゲン化アルカリ分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算を発表した[2, 3, C3]。

(5) Li₂(B)状態の振動ラマン実験を行い振動の多段階確認を確認し学会発表1件、論文1件にまとめた[14]。

全体として、回転カスケード励起による同位体選択的加熱の概念を提案できたことは予想を上回る成果である。一方、実験的研究としては回転カスケード励起による分布移動を実証できたことは当初の目的を達成できたといえるが、同位体選択性を実証することは期間内にはできなかった。しかしこの点に関して、2012年7月にZhdanovicらにより極低温ながら同位体選択性を示唆する実験結果が報告された[PRL109, 043003]。両者の結果から、スキームの原理的成立性を明らかにするという意味では目的は達成されたといえる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

[1] “Physical implementation of quantum cellular automaton in a diatomic molecule”, L. Matsuoka, K. Yokoyama, J. Compu. Theo. Nanosci. 10, (2013), in press. 査読あり

[2] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, “Ab initio MRSDCI study on the low-lying electronic states of the lithium chloride molecule (LiCl)”, J. Chem. Phys. 137, 064305 (2012) (9 pages), DOI:10.1063/1.4742059. 査読あり

[3] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, “Ab initio study on the low-lying potential energy curves of the diatomic cesium iodide cation (CsI⁺)”, Comput. Theo. Chem. 999, 239-245 (2012), DOI:10.1016/j.comptc.2012.09.007 査読あり

[4] A. Ichihara, L. Matsuoka, Y. Kurosaki, K. Yokoyama, “An analytic formula to describe transient rotational dynamics of

diatomic molecules in an optical frequency comb”, Chinese J. Phys., (2013), in press. 査読あり

[5] K. Yokoyama, “Designing experiments for demonstration of isotope-selective distribution transfer using terahertz wave”, AIP Conference Proceedings 1465, 65-68 (2012), DOI:10.1063/1.4737541, 査読無し

[6] L. Matsuoka, M. Hashimoto, K. Yokoyama, “Construction of narrow-band regenerative amplifier for momentum imaging spectroscopy of lithium dimer”, *ibid* 1465, 58-62 (2012), DOI:10.1063/1.4737540, 査読無し

[7] M. Hashimoto, L. Matsuoka, K. Yokoyama, “Supersonic Li₂ beam source for momentum imaging spectroscopy”, *ibid* 1465, 48-52 (2012), DOI:10.1063/1.4737538, 査読無し

[8] Y. Kurosaki, A. Ichihara, K. Yokoyama, “Quantum optimal control for the full ensemble of randomly oriented molecules having different field-free Hamiltonians”, J. Chem. Phys. 135, 054103 (2011). 6 pages, DOI:10.1063/1.3618719, 査読あり

[9] L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Hashimoto, K. Yokoyama, “Numerical study on quantum walks implemented on cascade rotational transitions in a diatomic molecule”, J. Korean Phys. Soc. 59, 2897-2900 (2011), DOI:10.3938/jkps.59.2897 査読あり

[10] L. Matsuoka, M. Hashimoto, K. Yokoyama, “Narrow-band regenerative amplifier for momentum imaging spectroscopy of molecules”, Proceedings of IQEC/CLEO Pacific Rim, 1363-1364 (2011). 査読あり

[11] L. Matsuoka, A. Ichihara, M. Hashimoto, K. Yokoyama, “Theoretical study for laser isotope separation of heavy-element molecules in a thermal distribution”, Proceedings of GLOBAL 2011, 392063 (2011). 査読あり

[12] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, A. Yokoyama, “Quantum control study of ultrafast isotope-selective vibrational excitations of the cesium iodide (CsI) molecule”, Comp. Theo. Chem. 963, 245-255 (2011), DOI:10.1016/j.comptc.2010.10.044, 査読あり

[13] T. Kasajima, K. Yokoyama, L. Matsuoka, A. Yokoyama, “Vibration-selective coherent anti-Stokes Raman scattering with linearly chirped white-light pulses”, Chem. Phys. Lett. 485, 45-48 (2010), DOI:10.1016/j.cplett.2009.12.032, 査読あり

[14] L. Matsuoka, K. Yokoyama, A. Yokoyama, "Impulsive stimulated Raman transition on the B state of iodine molecules via repulsive states", Phys. Rev. A 79, 061404(R) (2009), DOI:10.1103/PhysRevA.79.061404, 査読あり

[15] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, A. Yokoyama, "Quantum control study of multilevel effect on ultrafast isotope-selective vibrational excitations", J. Chem. Phys. 131, 144305 (2009), DOI:10.1063/1.3245401 査読あり

[16] Y. Kurosaki, K. Yokoyama, A. Yokoyama, "Multilevel effect on ultrafast isotope-selective vibrational excitations: Quantum optimal control study", J. Mol. Struct.:THEOCHEM 913, 38-42 (2009), DOI:10.1016/j.theochem.2009.07.020, 査読あり

[学会発表] (計 40 件)

[C1] "Displacement of rotational-state distribution in diatomic molecules with a train of femtosecond laser pulses", F. Yoshida, T. Kasajima, L. Matsuoka, K. Yokoyama, CLEO-PR2013, July2013, Kyoto.

[C2] "Spectral Measurement of Picosecond Optical Pulses by Optogalvanic Spectroscopy", L. Matsuoka, K. Ogawa, K. Yokoyama, CLEO-PR2013, July2013, Kyoto.

[C3] "Theoretical Study on isotope-selective excitation of diatomic molecules by a terahertz frequency comb", A. Ichihara, L. Matsuoka, Y. Kurosaki, K. Yokoyama, CLEO-PR2013, July2013, Kyoto.

[C4] 横山啓一「ピコ秒テラヘルツ波パルスによる同位体選択原理」第 19 回 FEL と High-Power Radiation 研究会 (木津、2013 年 3 月、招待講演)

[C5] 横山啓一「QUADRA レーザーを用いた量子制御による新たな同位体分離技術への挑戦」レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011 年 1 月 10 日、調布 (招待講演)

[C6] L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Hashimoto, K. Yokoyama, "Numerical study on quantum walks implemented on the cascade rotational transitions in a diatomic molecule", 9th Asian international seminar on atomic and molecular physics, 2010 年 10 月 4 日、ソウル、韓国

[C7] 黒崎譲、市原晃、横山啓一「同位体選択的振動励起における分子配向効果に関する理論的研究」第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 14 日、大阪

[C8] 横山啓一「同位体分離を目指した量子

制御技術：原子力の課題に挑戦する分子科学」原子衝突研究協会第 35 回年会、2010 年 8 月 9 日、奈良 (特別講演)

[C9] K. Yokoyama, T. Yaita, T. Tajima, "Basic Studies for New Isotope Separation and Solvent Extraction -Contribution from the Photon Science-", 2nd International Science and Technology Forum on Protected Plutonium Utilization for Peace and Sustainable Prosperity (Tokyo, Sep. 2008). (invited)

[図書] (計 2 件)

[T1] K. Yokoyama, L. Matsuoka, T. Kasajima, M. Tsubouchi, A. Yokoyama, "Quantum control of molecular vibration and rotation toward the isotope separation", Advances in Intense Laser Science & Photonics, pp113-119 (2010, Publishing House for Science and Technology).

[T2] 横山啓一「使用済み核燃料のレーザー同位体分離」光科学研究の最前線 2, 125 (2009, 強光子場科学研究懇談会).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

[P1]

名称：分子の選択的励起方法およびこれを用いた同位体分離方法、同位体分析方法、分子の選択的励起装置、同位体分離装置

発明者：横山啓一、松岡雷士、赤木浩、笠嶋辰也、坪内雅明、横山淳

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構

種類：特許権 (日本)

番号：特願 2009-220818、特開 2011-067754

出願年月日：2009 年 9 月 22 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

[P2]

名称：分子の選択的励起方法およびこれを用いた同位体分離方法、同位体分析方法、分子の選択的励起装置、同位体分離装置

発明者：横山啓一、松岡雷士、赤木浩、笠嶋辰也、坪内雅明、横山淳

権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構

種類：特許権 (米国)

番号：8247762

取得年月日：2012 年 8 月 21 日

国内外の別：外国

[その他]

グループ公式ホームページ

レーザー量子制御研究グループ | 光量子科学研究ユニット (木津地区)

<http://wwwapr.kansai.jaea.go.jp/aprc/ap-p-qe.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 啓一 (YOKOYAMA KEIICHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：60354990

(2) 研究分担者

市原 晃 (ICHIHARA AKIRA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：60354784

黒崎 譲 (KUROSAKI YUZURU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号：60370392

松岡 雷士 (MATSUOKA LEO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究職

研究者番号：50455276

笠嶋 辰也 (KASAJIMA TATSUYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究職

研究者番号：10448045