

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420875

研究課題名(和文)テラヘルツレーザー同位体分離法の理論研究

研究課題名(英文)Theoretical study of an isotope separation method with terahertz optical pulses

研究代表者

市原 晃 (ICHIHARA, AKIRA)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター・研究主幹

研究者番号：60354784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ光パルスを使って二原子分子を気相で同位体選択的に解離する方法を提案した。この方法では指定した同位体分子を高回転状態に励起するため、少数のテラヘルツパルスから成るパルス列を利用する。回転温度70Kの塩化リチウム分子集団に対する計算機シミュレーションを通して、設計したパルスを用いて指定した同位体分子を効果的に原子に解離できることを実証した。更に理論研究として、数理モデルを構築し、光パルス列による分子の回転励起の特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We proposed a method for dissociating diatomic molecules isotope-selectively in the gas phase by using terahertz optical pulses. A pulse train composed of a few pulses was introduced to excite the selected isotope into the highly rotationally-excited state. With the computer simulation for lithium chloride molecules in the rotational temperature of 70 K, we demonstrated that the selected isotope molecules can be dissociated effectively by using the designed terahertz pulses. Moreover, we clarified the characteristics of rotational excitation induced by optical pulse trains through the analyses of mathematical models.

研究分野：原子力学

キーワード：同位体分離 テラヘルツ 二原子分子 回転励起 分子解離 数理モデル 量子ウォーク 直交多項式

1. 研究開始当初の背景

使用済み核燃料中には半減期が 20 万年を超える長寿命核分裂生成物(LLFP)が含まれる。このため加速器を用いて LLFP に中性子を照射し、核反応を通してより半減期の短い原子核に変化させ、長期地層処分を回避するための核変換技術の開発が進められている。加速器による核変換では、LLFP を含むセシウムなどの同位体分離が要求されている。従来分子に対するレーザー同位体分離法は極低温下で特定の状態にある同位体分子を解離させることを前提としている。ところが分子は多様な内部状態を取りうるため、温度の上昇に伴い、この方法の分離能力は著しく低下してしまう。内部状態が熱分布している分子に適用可能な同位体分離法を開発できれば、分離効率の飛躍的な向上が期待できる。

今世紀に入りテラヘルツ光源の開発技術が急速に進展し、分子の回転周波数に対応するテラヘルツ領域において高強度パルスの生成を可能にした。生成したパルスを実列化すると、櫛状のスペクトルを持つ光周波数櫛が生成される。光周波数櫛のそれぞれの櫛の歯の位置に当たる周波数を、指定した同位体分子の回転遷移周波数に一致させることで、光周波数櫛を用いてその分子集団を高回転状態に多段階励起できる。高回転励起した分子は、これらを原子に解離するための周波数を含む別の光パルスを用いて照射することにより解離できる。一方、分子は高回転状態になるほど遠心力によって原子間距離が伸びる「遠心力歪み」が生じ、回転遷移周波数に影響を与える。この遠心力歪みの影響により、分子を高回転励起するための周波数櫛のパルス波形は非常に複雑になり、既存の技術ではそのパルス波形を形成できないことが、計算機シミュレーションを通して分かった。光周波数櫛を用いて分子を同位体選択的に高回転状態に励起するには、遠心力歪みの問題を克服しなければならないことが明らかになった。

一方、これまでレーザーと分子回転の相互作用を扱う様々な計算機シミュレーションが実施されてきたが、励起過程を定式化して反応機構を解明する研究は進んでいなかった。ところが 2011 年、光周波数櫛による分子の回転状態の時間変化を求めるための運動方程式と、「連続時間量子ウォーク」と呼ばれる離散シュレディンガー方程式との対応関係が見出された。これが端緒となってレーザー同位体分離法の研究テーマが応用数学の分野と結びつき、理論研究の発展する土壌が形成された。

2. 研究の目的

(1) 既存技術で生成可能なテラヘルツ光を用いて、指定した二原子分子同位体を選択的に回転励起・解離するためのパルス設計法を開発する。

(2) 設計したパルスを用いて、回転状態が熱

分布を持つ分子集団を同位体選択的に解離できることを、計算機シミュレーションを通して実証する。

(3) 理論研究として、光パルス列による分子の回転励起過程において、分子の励起限界を予測するための経験式や解析式を誘導するとともに、回転状態分布の挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 光パルスの設計法は、申請者等の以下の着想に基づく。まず、多数のパルスの隊列により光周波数櫛を発生させるこれまでの発想を根本的に転換し、少数のより高強度なパルスを用いて、分子を同位体選択的に高回転状態に多段階励起させる。そのため分子を基底回転状態から高回転状態に励起可能な、スペクトルが十分な周波数広がりを持つパルスを使用する。スペクトルが広い周波数幅を持てば、遠心力歪みに影響されずパルスの電場強度に応じて分子を励起できる。一方、このパルスでは分子を同位体選択的に励起できず、何れの同位体も同様に励起されてしまう。そのため、少数のパルスで構成される、裾野の広がった櫛状のスペクトルを持つパルス列を利用する。第 1 パルスの照射後、励起させたくない同位体分子をこれ以上励起しないよう、その同位体の回転遷移周波数がスペクトルの谷の位置に来るようにパルスの照射時間間隔を調整する。これにより、指定した同位体だけを後続パルスにより励起できる。パルスの強度と照射の時間間隔を調節して特定の同位体分子を高回転状態に励起させ、最後にこれらを解離するための周波数を含む別の光パルスを用いて分子を解離させる。

(2) 提案したパルス設計法の有効性を実証するため、計算機シミュレーションを実施する。本研究では、原子炉で容易に形成されるヨウ化セシウム(CsI)の代替分子として、同じアルカリハライドで化学的性質が類似し、内部状態数が少なく取り扱いの容易な塩化リチウム(LiCl)を用いる。分子ビーム法による実証実験が可能と考えられる回転温度 70K において、設計した光パルスにより LiCl を同位体選択的に回転励起・解離できることを、計算機シミュレーションを通して確認する。

${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ と ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ に対して、 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ をシミュレーション上で解離させる。振動、回転及び磁気量子数が $(v=0, 0, J=20, M=|J|)$ の範囲の 231 の状態を初期熱平衡分布中で考慮する。パルスと分子の相互作用はパルス電場と分子の電気双極子モーメントの内積で与える。分子間や分子と壁との衝突は無視する。電場が無い時の分子の回転振動状態や双極子モーメントは、非経験的分子軌道法に基づく計算結果を使用する。分子の回転励起過程は緊密結合法を用いて数値計算し、解離過程では波束法を適用して解離確率を計算する。

(3) 理論研究として、光パルス列による分子

回転励起の数理モデルを構築し、遠心力歪みによる励起限界を予測するための経験式や解析式の誘導を試みる。更に、数理モデルを直交多項式の固有値問題との対応から解析し、回転状態の極限分布の挙動を調べる。

4. 研究成果

(1) 回転状態が熱分布を取る二原子分子を気相で同位体選択的に高回転状態に励起・解離させるため、少数のテラヘルツ光パルスから成るパルス列を利用する方法を開発した。

提案した方法に基づき、回転温度 70K の LiCl 分子を同位体選択的に高回転励起させるため、4 パルスから成るテラヘルツパルス列を以下のように設計した。 ${}^7\text{Li}^{35,37}\text{Cl}$ は回転量子数が $J=40$ の付近で、Cl の質量の違いによる遷移周波数のずれが顕著になる(図 1)。このため、第 1 パルスで ${}^7\text{Li}^{35,37}\text{Cl}$ を $J=0$ 付近から $J=30$ 付近まで励起させ、第 1 及び第 2 パルスで生成される楕状スペクトルの谷の位置に ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の $J=30-40$ の回転遷移周波数が来るように、パルスの照射時間間隔を設定した。パルスの波形は近似的なデルタ関数(ディラック楕)で模擬した。4 パルスで $J=120$ 程度まで励起できるよう、スペクトルの周波数幅を 5 THz(テラヘルツ)、ピーク電場を $1.35 \times 10^7 \text{ V/cm}$ に設定した。そしてスペクトルのピーク周波数が ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ の $J=39-40$ の遷移周波数を含むように照射時間間隔を $2.404 \times 10^{-11} \text{ s}$ に指定することで、 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の $J=30-40$ の回転遷移周波数がスペクトルの谷の位置に来るようにした(図 1)。

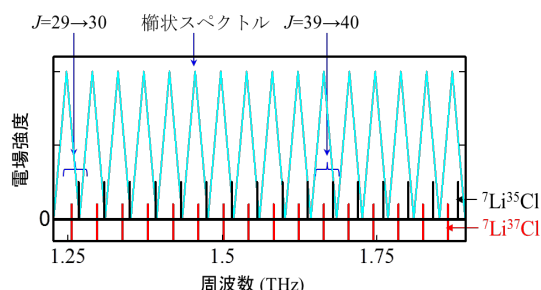


図 1 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の回転励起を阻害し ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を励起させるために設計された、2 個のパルスによって生成される楕型スペクトルと、 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ と ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ の回転遷移周波数。

次に、パルス列によって高回転励起した ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を解離するためのパルス列を設計した。 $J=70$ の状態を取る分子を解離させるため、中心周波数 5.16 THz、スペクトルの半値全幅 0.639 THz、ピーク電場 $6.17 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の、包絡線がガウス関数型のパルス列を設計した(図 2)。

上記のパルス設計法は特定の分子を対象としておらず、単純な波形のテラヘルツ光パルス列を用いて指定した分子集団を選択的に高回転励起させる。この方法は他の分子集団にも適用可能であり、分子回転の量子制御に広く応用できる。

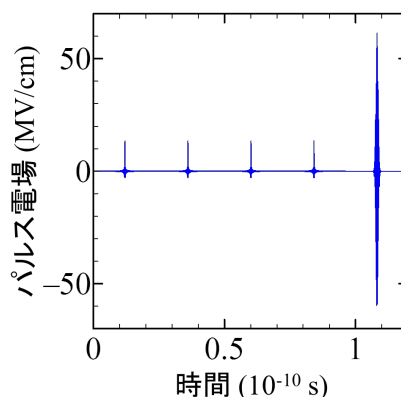


図 2 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を解離させるためのテラヘルツパルス。第 1 - 4 パルスから成るパルス列で ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を同位体選択的に高回転励起させ、最後のパルスで分子を解離させる。

(2) 設計したパルス列を用いて ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を選択的に高回転状態に励起できることを計算機シミュレーションにより明らかにした(図 3)。パルス列照射により、 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ の約 20%を回転量子数が $J=70$ の状態に励起できることを確認した(図 3(f)-(i))。また、 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の大部分は $J=40$ に拘束され、この範囲でパルス入射とともに分布が振動する様子を確認した(図 3(a)-(d))。更に、解離パルスにより、 ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ に対して約 20%の解離確率を得ることができた。シミュレーション上では、 $J=70$ のほぼ全ての ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ を解離できた(図 3(j))。一方、 ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の解離確率は 0.5%程度に抑えることができた。

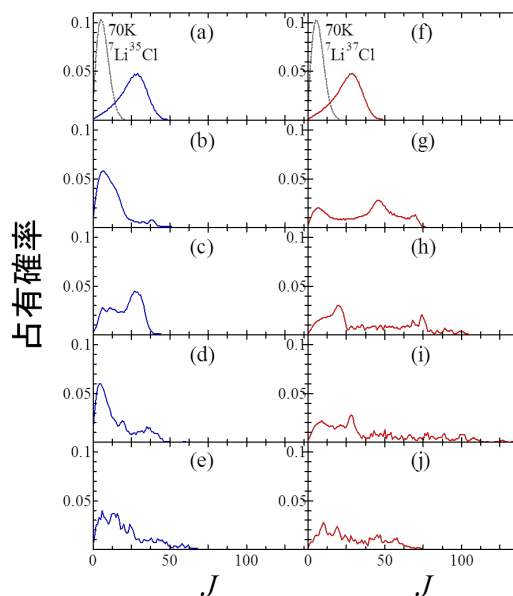


図 3 4 パルスから成るテラヘルツパルス列と解離パルスの照射によって引き起こされた回転温度 70K の ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ と ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ の回転状態分布の変化。(a)-(e)は第 1 - 4 及び解離パルス照射後の ${}^7\text{Li}^{35}\text{Cl}$ の回転状態分布、(f)-(j)は対応する ${}^7\text{Li}^{37}\text{Cl}$ の回転状態分布を表す。(a)と(f)中の点線は 70K の初期熱分布を示す。

以上の結果により、設計したテラヘルツ光パルスの有効性を示した。本研究では独自の発想に基づき、少数のパルスの隊列を利用する同位体分離法を提案した。そして LiCl 分子の同位体選択的解離の可能性を、計算機シミュレーションを通して予測することで実証実験の実施を促し、そのためのパルス情報を与えた。

また、本研究に関連して、同位体選択的に回転励起させた分子を振動励起するためのパルス波形の設計を試みた。分子の回転振動遷移周波数に着目し、低振動状態では P-枝、高振動状態では P-枝及び R-枝遷移を利用して分子を同位体選択的に振動励起させる光パルスを提案した。

(3)理論研究として、光パルス列による分子回転励起の確率分布の時間発展の特性を調べるため、数値モデルを構築した。遠心力歪みの影響による励起限界を予測するための統一パラメータを導出し、数値計算との比較を通して、この統一パラメータを用いて励起限界が予測できることを確認した。

数学研究として、テラヘルツパルス照射による二原子分子の回転ダイナミクスを連続時間量子ウォークを介することにより直交多項式系にマップし、回転状態の極限分布の弱収束定理を導いた。理想的な量子共鳴条件下における回転分布の時間発展の漸近挙動の解析解を、磁気量子数や双極子モーメントの準位依存性も考慮して導出した。提案した手法は理論的には高速で分離を成功させる保証を与えたことになり、パラメータに依存しない、分布が線型のな拡がりを与える普遍的な性質も見出せた。

更に、テラヘルツ光パルス列中での回転分布の局在化がパルス間隔不整合、遠心力歪み、遷移強度の欠落、遷移強度の急激な変化、の4種類に分類できることを数値計算と合わせて示した。4種類に分類した局在化のうち、遷移強度の欠落による局在化に関して、遷移強度分布がガウス分布の形状になっている場合の数値計算を行い、分布を特徴付けるパラメータを経験的に決定した。今後は、既に実験が行われている二光子過程を利用した分子回転励起への理論拡張を想定し、本研究で導出した統一パラメータなどの局在化に関する数理解析、及び、数値計算によって得られた経験則の拡張などを行っていく。

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 9 件)

L. Matsuoka, E. Segawa, K. Yuki, N. Konno, N. Obata, "Asymptotic behavior of a rotational population distribution in a molecular

quantum-kicked rotor with ideal quantum resonance", Physics Letters A. 査読有、(In Press).

DOI: 10.1016/j.physleta.2017.03.032
L. Matsuoka, E. Segawa, "Localization in rotational excitation of diatomic molecules induced by a train of optical pulses", Interdisciplinary Information Sciences. 査読有、23 (2017) 51-56.

DOI: 10.4036/iis.2017.A.07
E. Segawa, A. Suzuki, "Generator of an abstract quantum walk", Quantum Studies: Mathematics and Foundations. 査読有、3 (2016) 11-30.

DOI: 10.1007/s40509-016-0070-1
C. K. Ko, E. Segawa, H. J. Yoo, "One-dimensional three-state quantum walks: Weak limits and localization", Infinite Dimensional Analysis, Quantum Probability and Related Topics. 査読有、19 (2016) 1650025-1-20.

DOI: 10.1142/S0219025716500259
E. Segawa, "Spectral properties of weighted line diagraphs", RIMS Kokyuroku. 査読無、1956 (2015) 16-28.
<http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~kyodo/kokyuroku>

T. Machida, E. Segawa, "Trapping and spreading properties of quantum walk in homological structure", Quantum Information Processing. 査読有、14 (2015) 1539-1558.

DOI: 10.1007/s11128-014-0819-6
L. Matsuoka, "Unified parameter for localization in isotope-selective rotational excitation of diatomic molecules using a train of optical pulses", Physical Review A. 査読有、91 (2015) 043420-1-8.

DOI: 10.1103/PhysRevA.91.043420
A. Ichihara, L. Matsuoka, E. Segawa, K. Yokoyama, "Isotope-selective dissociation of diatomic molecules by terahertz optical pulses", Physical Review A. 査読有、91 (2015) 043404-1-7.

DOI: 10.1103/PhysRevA.91.043404
A. Ichihara, L. Matsuoka, Y. Kurosaki, K. Yokoyama, "Quantum control of isotope-selective rovibrational excitation of diatomic molecules in the thermal distribution", Optical Review. 査読有、22 (2015) 153-156.

DOI: 10.1007/s10043-015-0025-5

[学会発表](計 21 件)

A. Ichihara, L. Matsuoka, "Computer simulation of isotope-selective

dissociation of lithium chloride molecules in the rotational temperature of 70 K by terahertz optical pulses”, 日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 17 日、慶應義塾大学、日吉キャンパス (神奈川県横浜市).

松岡雷土、「連続時間量子ウォークの描像に基づく二原子分子の回転励起の数理モデル解析」、日本物理学会第 72 回年次大会、平成 29 年 3 月 17 日、大阪大学、豊中キャンパス (大阪府豊中市).

瀬川悦生、「量子ウォークを架け橋にした学際交流」、(招待講演)、数学パワーが世界を変える 統数研数学協働プログラム CREST・さがけ・数学協働プログラムの合同シンポジウム、平成 29 年 2 月 26 日、東京大学、駒場キャンパス (東京都目黒区).

H. Obuse, E. Segawa, “Sensitivity of a quantum walk to boundary”, Workshop of Quantum Simulation and Quantum Walks 2016, 17th November 2016, Czech Technical University in Prague, Prague (Czech Republic).

瀬川悦生、「単位円周上の直行多項式・分散関係・統計的性質」、統計数理研究所数学協働プログラムワークショップ「量子系の数理と物質制御への展開 II: 量子ウォークを架け橋に」、平成 28 年 10 月 22 日、横浜国立大学、常盤台キャンパス (神奈川県横浜市).

松岡雷土、「光パルス列による分子回転励起の数理モデル解析 数工連系の苦難と成果」、統計数理研究所数学協働プログラムワークショップ「量子系の数理と物質制御への展開 II: 量子ウォークを架け橋に」、平成 28 年 10 月 22 日、横浜国立大学、常盤台キャンパス (神奈川県横浜市).

瀬川悦生、「量子ウォークの縁への感受性」、日本数学会 2016 秋季統合分科会、平成 28 年 9 月 15 日、関西大学、千里山キャンパス (大阪府吹田市).

E. Segawa, “Quantum walks on half line relate to orthogonal polynomials”, International Workshop on IDAQP, 9th September 2016, Chungbuk National University, Cheongju (Korea).

E. Segawa, “Spectral and stochastic behaviors of Grover walks”, The Japanese Conference on Combinatorics and its Applications Mini Symposium: Spectral Graph Theory and Related Topics, 22th May 2016, Kyoto University, Kyoto (Japan).

市原晃、「光学パルスを用いた塩化リチウム分子の同位体選択的振動励起の計算機シミュレーション」、日本化学会第

96 春季年会、平成 28 年 3 月 25 日、同志社大学、京田辺キャンパス (京都府京田辺市).

E. Segawa, “Szegő class and ballistic spreading of quantum walks”, Workshop of Quantum Simulation and Quantum Walks 2015, 17th November 2015, Yokohama National University, Yokohama (Japan).

L. Matsuoka, E. Segawa, “Localization in rotational excitation of diatomic molecules induced by a train of optical pulses”, Workshop of Quantum Simulation and Quantum Walks 2015, 17th November 2015, Yokohama National University, Yokohama (Japan).

E. Segawa, “Generator of some quantum walks”, 11th Sendai Workshop on Infinite Dimensional Analysis and Quantum Probability, 27th October 2015, Tohoku University, Sendai (Japan).

松岡雷土、瀬川悦生、「光パルス列による分子回転励起過程における磁気量子数の影響の数理解析」、第 9 回分子科学討論会、平成 27 年 9 月 16 日、東京工業大学、大岡山キャンパス (東京都目黒区).

瀬川悦生、「無限ツリー上の量子ウォークの発生の固有空間」、日本数学会 2015 秋季統合分科会、平成 27 年 9 月 13 日、京都産業大学 (京都府京都市).

E. Segawa, “Mathematical study on quantum walks and its application”, Moscow State Univ. - Tohoku Univ. 2nd IT Joint Workshop, 7th September 2015, Moscow (Russia).

E. Segawa, “Orthogonal polynomials and the limit distribution of induced quantum walks on the half line”, 10th Jikji Workshop on Infinite Dimensional Analysis and Quantum Probability, 30th July 2015, Chungbuk National University, Cheongju (Korea).

L. Matsuoka, E. Segawa, “A mathematical approach based on orthogonal polynomials for rotational excitation of diatomic molecules”, 第 31 回化学反応討論会、平成 27 年 6 月 3 日、北海道大学、工学部フロンティア応用科学研究棟 (北海道札幌市).

市原晃、横山啓一、「光学パルスによる塩化リチウム分子の同位体選択的振動励起の理論研究」、日本化学会第 95 春季年会、平成 27 年 3 月 28 日、日本大学、船橋キャンパス (千葉県船橋市).

松岡雷土、「非共鳴光パルス列中での二原子分子の回転遷移過程の数理モデル」、第 8 回分子科学討論会、平成 26 年 9 月

21日、広島大学、東広島キャンパス（広島県東広島市）。

- ⑳ 松岡雷士、市原晃、瀬川悦生、横山啓一、
「光パルス列中での二原子分子の回転分布局在化の数理モデル」、第17回理論化学討論会、平成26年5月24日、名古屋大学、東山キャンパス（愛知県名古屋市）。

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/plasma/about.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市原 晃 (ICHIHARA, Akira)
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・原子力基礎工学研究センター・研究主幹
研究者番号：60354784

(2) 研究分担者

松岡 雷士 (MATSUOKA, Leo)
広島大学・工学研究院・助教
研究者番号：50455276

瀬川 悦生 (SEGAWA, Etsuo)
東北大学・情報科学研究科・准教授
研究者番号：30634547

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし