

令和元年6月1日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04030

研究課題名(和文) 気体原子スピン状態を凝縮系へ移す：超偏極セパレータの開発

研究課題名(英文) Spin transfer from atomic vapor to condensed materials: development of hyperpolarized separator

研究代表者

石川 潔 (Ishikawa, Kiyoshi)

兵庫県立大学・物質理学研究科・准教授

研究者番号：00212837

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温の金属蒸気を光ポンピングし、光から金属原子に与えた角運動量を物質に移す。セシウム原子で原理検証した手法を実用化するため、リチウム原子と銀原子を使って固体へ角運動量を移し、輸送し、取り出すことをめざした。リチウムと銀は物質中で移動度が大きいからである。研究期間はおもに、高温の金属蒸気の安定な発生のための合金蒸気密度の研究と高温容器の開発、スピン拡散の大きさを決める気体中の拡散係数の測定、原子のスピンダイナミクスなどの実験を行った。特に、リチウム原子の超微細分裂周波数の測定は、量子干渉効果を利用した分光であり、正確に周波数を求めることができ、また、原子磁力計への発展の可能性も見出せた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物体が運動量を持つということは物体が並進運動していることであり、物体が角運動量を持つということは物体が回転運動していることを表す。ところが、スピン自由度まで含めると、静止している物体にも角運動量という物理量が内在する。その角運動量-回転運動という性質-を物体から取り出すことができるだろうか。本研究の学術的意義は、スピン角運動量を物体のマクロな回転運動へ散逸させてしまう緩和現象を解明することである。社会的意義として、角運動量を取り出し、角運動量をさまざまな物質に移し、磁気共鳴画像診断などが高機能化、高精細化する技術の創出につながる。

研究成果の概要(英文)：By optical pumping of hot vapors, spin angular momentum of the metal atoms can be transferred to condensed matter. We have demonstrated the spin injection optical pumping of solid materials by using cesium atoms. We planned the technique to be applied to lithium and silver atoms because the ion conductivities are significantly large. In this projects, we developed high-temperature vapor cells and studied binary-metal alloys with nuclear magnetic resonance for stable vapor density. We measured diffusion coefficient of lithium atoms in buffer gas, and performed atomic spectroscopy at high temperature. Coherent population trapping enables us to measure the hyperfine splitting frequency of ground-state lithium atoms in several buffer gases. We presents potential atomic magnetometry at high temperatures.

研究分野：量子エレクトロニクス，原子物理学

キーワード：核スピン偏極 光ポンピング アルカリ金属原子 超微細分裂 量子干渉

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子などレーザー励起できる量子系の核スピン偏極は比較的容易だが、光が使えない系でも、半導体・イオン結晶や溶液分子の動的核偏極、希ガスのスピン交換光ポンピング、パラ水素付加による核一重・三重項分子の合成など、多くの核スピン偏極法が開発された。核スピン偏極は、核スピン偏極の物理に対する純粋な興味他、偏極標的、核磁気共鳴 (NMR) 計測の高感度化、量子計算やメモリー、医療画像診断などへ応用できる。従来と異なる原理に依拠した偏極法は、新しい超偏極物質を生成し、応用範囲を広げる。本研究で開発する手法は、光ポンピングにより生成したスピン偏極原子から、固体に偏極を移し、固体中における核スピン偏極を高める。試料の一部だけでなく全体を超偏極するためには、表面と内部におけるスピン相互作用の解明が重要である。室温の結晶内では核磁気双極子相互作用でスピン偏極が拡散する。このスピン拡散は遅いが、高温結晶中ではイオン移動度が高まりスピン拡散長が増大し、核スピン偏極が内部まで広がる。つまり、気体原子により表面を偏極する方法は、偏極イオンの移動度が大きなイオン伝導体こそ真価を発揮する。核スピン伝導体のキャリアとして有望なりチウム (Li) と銀 (Ag) を対象に、固体表面と内部に潜むスピン輸送の物理を調べる。本研究により超偏極セパレータを開発できれば、反応性の高い金属原子を分離しながら、多くの熱的凝縮系を超偏極できるようになる。

2. 研究の目的

さまざまな物質の核スピン偏極率を増大 (超偏極) させ、NMR 計測を高感度化するため超偏極セパレータ (固体核スピン伝導体) を開発する。電子や核がスピン偏極した原子・分子を気体のスピン源にし、その角運動量を分子や結晶の核スピン系に蓄え、イオンの並進運動により輸送し、さらに他の物質に移す。非平衡状態である超偏極スピン系による高感度 NMR 計測は、新たな現象を観測可能にし、物質について新しい情報を与える。超偏極セパレータによる多種多様な物質の核スピン偏極を目標にし、表面におけるスピン相互作用や物質内のスピン輸送を解明する。

3. 研究の方法

気体原子を光ポンピングし、固体 (イオン結晶, 超イオン伝導体) と液体 (熔融塩, 有機溶液) 表面や内部のスピン相互作用を調べ、スピン移行やスピン輸送に有効な核スピン伝導体を探索する。角運動量を光ポンピング容器から外に取り出すため、セパレータとして Cs 塩、次に Li 塩、Ag 塩と超イオン伝導体のスピン偏極に進む。実験では、Li 原子と Ag 原子の励起光源の準備、金属蒸気圧や結晶中イオン移動度を上げるレーザー加熱、高温の蒸気容器の製作などを行った。熱い Li 蒸気や Ag 蒸気の原子は詳しく調べられていないので、レーザー分光により原子の緩衝ガスとの衝突を調べた。

4. 研究成果

レーザー光でスピン偏極した原子を固体へ注入することを目的として、固体における移動度の高い Li 原子と Ag 原子について、蒸気相の原子の分光実験をおこなった。これら金属蒸気は、高温にして初めて十分な原子密度が得られ、光吸収などを観測できるようになる。高温で使用できるガラス容器を開発し、高温蒸気の原子分光実験をした。特に、原子と緩衝ガスの衝突に注目し、気体中の原子の拡散係数を計測し、緩衝ガスとの衝突による超微細シフト相互作用、スピン - 回転相互作用、スピン交換相互作用を調べた。以下、研究期間に発表した研究成果の概略を述べる。

(1) 高温ガラス容器と Li 原子の拡散

(論文 5, 学会発表 2, 4)

Li 原子は固体中で移動度が高く、さまざまな物質を侵襲する。ガラスも例外でなく、Li 金属を入れたホウ珪酸ガラス容器は約 200 で割れる。しかし、金属の固まりではなく、熱平衡状態の蒸気がガラスに接するだけでは容器は壊れない。そこで、金属が直接ガラスに触れないようにしたガラス容器を開発し、一様な温度分布、一様な Li 原子密度分布、対流や密度勾配のない緩衝ガスなど、精密測定に適した環境で Li 原子の分光を可能にした。実験では、そのガラス容器を使い緩衝ガス中の Li 原子の拡散係数を測定した。測定された拡散係数により、光ポンピングでスピン偏極した原子の運ぶ、気体の拡散スピン流を評価できるようになった。また、速度変化衝突などの衝突断面積を知ることができた。

ガラス容器内壁に存在する金属表面の性質は、蒸気原子に対する表面ポテンシャルや金属蒸気密度などに影響する。そこで、実際に分光実験で使うガラス容器中の金属の組成を非破壊でNMR計測した。金属の融点付近のNMR周波数のシフトから、試料としての多くのアルカリ金属がルビジウム - ナトリウム(Rb-Na)のような合金になっており、また、凝固点降下により純粋な金属の融点より低い温度でも液体であることがわかった。融点近傍で実験する際の蒸気密度がデータベースの値と異なる原因の一つと思われる。

合金の蒸気圧は、近似的に組成比に比例する(ラウールの法則)とされるが、理想液体ではない現実の液体では、蒸気圧が比例する活量(activity)が利用される。そこで、過去の測定による熱力学量のデータベースにあるアルカリ金属の二元合金の混合エンタルピーなどの熱力学量より活量を計算し(図1参照),合金の蒸気圧を求めた。活量は測定をもとにしているので、現実の蒸気圧をよく表しているものと考えられる。ガラス容器中のアルカリ金属の組成をNMR計測すると、純粋だと思われる金属でも必ずNa金属が不純物として含まれていることがわかる。一方、Na合金の活度は組成比に比例しないので、現実の金属蒸気圧は(純金属の蒸気圧×組成比)から外れることがわかった。

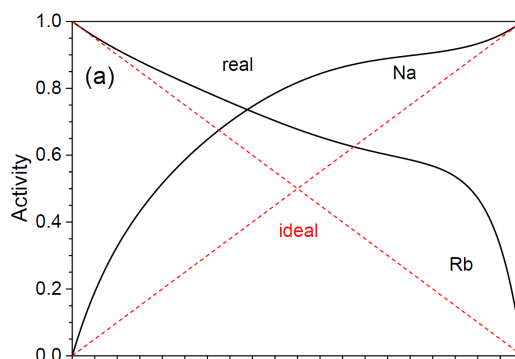


図1 Rb-Na合金の組成比と活量。点線は理想液体,実線は測定された熱力学量から計算される活量。

(3) 高温金属蒸気のためのサファイアセル

高温試料の分光で多用される石英ガラス容器は、アルカリ金属には使えない。疎なガラスネットワークに金属原子が侵入するからである。高温に耐え、密な構造を持つ物質として、金属酸化物などの結晶がある。透明な結晶でつくる光学容器に必要な機能は、円偏光を扱えるように光学軸を面の法線方向にできること、高温で試料と反応しないこと、試料を入れたら(真空)封止ができることなどである。サファイアは前の2つの条件を満たすことができるが、3つ目の条件である真空封止が難しい。従来は、セラミクス系の耐熱接着剤などで封止されていたが、接着剤から発生するガスや漏れによる真空度の劣化が問題である。

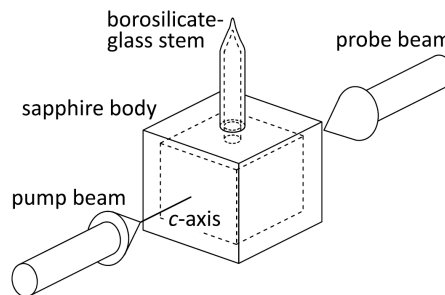


図2 サファイアセルの光学軸と励起光と検出光の配置

研究では、図2に示すようなサファイア結晶の基板を光学接着し(diffusion bonding)立方体形にしたのち、ホウ珪酸ガラス管を結晶に光学接着した容器にRb金属を入れ、ガラス部分を熱して封止した。接着剤など不安定要因の無いサファイアセルの特性は調べられたことがない。今回は、Rb金属の存在下で温度昇降(サイクル)により、室温で飽和吸収スペクトルを観測した。温度サイクル実施前の吸収スペクトルに比べ、200に加熱した後のスペクトルは線幅が広がった。その原因は、Rb金属とサファイア基板の表面にある物質との化学反応により、微量のガスが発生したことと考えられる。サファイア基板は光学接着中に1000以上に加熱されるため、表面の有機物は除去されている。結晶表面が、水素や水酸基で修飾されている可能性が高い。今後は、ガスの発生を抑える薬品による表面洗浄方法、封止前にアルカリ金属と反応させ表面洗浄することなどを検討する。

(4) 基底状態Li原子の超微細準位のCPT共鳴 (論文 1, 学会発表 1)

ガラス容器中のLi原子の分光が可能になったので、熱いLi原子と(他)原子との衝突による原子間相互作用を調べられるようになった。アルカリ金属原子の基底状態の超微細分裂は、古くは、緩衝ガス中のRb原子やセシウム(Cs)原子のような周波数標準の例のように、安定し

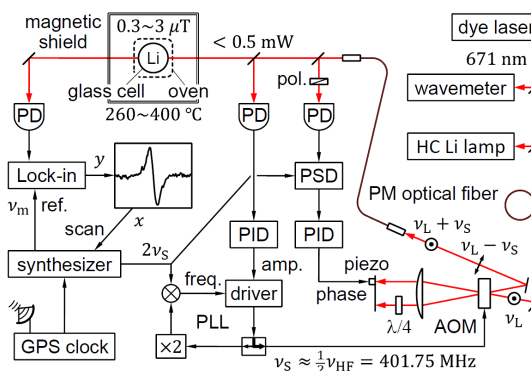


図3 CPT共鳴を測定する実験配置

ている。緩衝ガスとの二体衝突の場合、超微細分裂周波数の逆数より十分に短い衝突時間で、原子核における電子密度が変化する。三体衝突でファンデルワールス分子が生成される場合、分子寿命は分裂周波数の逆数の時間より長いこともある。いずれの場合も、超微細準位間のコヒーレンスを緩和させるような相互作用ではないので、磁気共鳴の速度による共鳴線の尖鋭化(motional narrowing)と同じ機構で、超微細分裂周波数の変化につながる。

図3は、緩衝ガス中のLi原子の超微細分裂周波数を測定する実験配置である。量子干渉効果の一種であるcoherent population trapping(CPT)を利用している。磁気シールド内で静磁場を0.3-3 μ T、温度を260-400の範囲で制御し、ガラス容器内のLi蒸気にレーザー光を照射した。Li原子の超微細分裂は803.5MHzである。図4はCPT共鳴信号の例である。ヘリウム(He)を緩衝ガスとした場合、ガス圧が高くなるとCPT共鳴の周波数は高くなる、一方、共鳴の幅は変わらない。キセノン(Xe)ガスでは、周波数が低くなり、共鳴の幅が広がる。Xeガス中のLi原子の超微細分裂周波数は初めて測定された。

高磁場では電子スピンと核スピンそれぞれが外部磁場と結合しているので、光ポンピングによる核スピン偏極が難しい。一方、緩衝ガスとの衝突による超微細シフト相互作用により、光で生成した電子スピン偏極が核スピンの移行する。低磁場における超微細分裂周波数シフトの測定は、高磁場における気体中の拡散スピンの生成と消滅に関する情報を与えた。

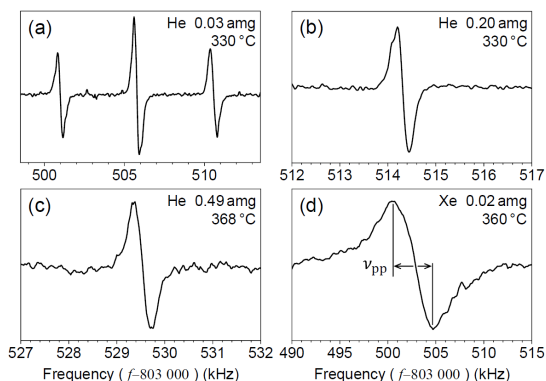


図4 さまざまな圧力の緩衝ガスと温度のCPT共鳴信号

(5) Li原子のCPT共鳴による磁気計測

Li原子のCPT共鳴により基底状態の超微細分裂周波数と外部磁場の同時計測ができる。つまり、2つの光周波数差を磁場感度のない超微細分裂周波数 ν_{00} に固定したまま、周波数差をゼーマン分裂周波数で変調すると、磁気計測ができるのである。図5は、振幅20 nTの振動磁場を光軸方向に加えたときの共鳴信号の時間変化をフーリエ変換したものである。現在のところ100 pTの感度であるが、図のベースラインとなっている雑音は、我々の色素レーザーの安定度により決まっている。今後、温度による原子密度とレーザーパワーの最適値を見つけるとともに、半導体レーザーなどの導入により、感度が数桁程度改善されると期待できる。

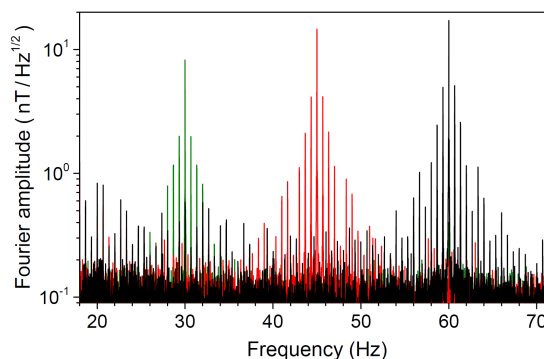


図5 ⁷Li原子のCPT共鳴による磁気計測

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. [Kiyoshi Ishikawa](#),
Pressure effect on hyperfine CPT resonance of ground-state Li atoms in glass hot-vapor cell,
Appl. Phys. B **125**, 112 (7 pages) (2019). DOI: 10.1007/s00340-019-7230-z
2. Naota Sekiguchi, Takumi Sato, [Kiyoshi Ishikawa](#), Atsushi Hatakeyama,
Spectroscopic study of a diffusion-bonded sapphire cell for hot metal vapors,
Applied Optics **57**, 52-56 (2018). DOI: 10.1364/AO.57.000052
3. [Kiyoshi Ishikawa](#),
Vapor pressure of alkali-metal binary alloys in glass cells,
Calphad **59**, 40-46 (2017). DOI: 10.1016/j.calphad.2017.08.002
4. Brian Patton and [Kiyoshi Ishikawa](#),
Impurity detection in alkali-metal vapor cells via nuclear magnetic resonance,
J. Appl. Phys. **120**, 174901 (7 pages) (2016). DOI: 10.1063/1.4966657
5. [Kiyoshi Ishikawa](#),
Spin-polarized lithium diffusion in a glass hot-vapor cell,
Appl. Phys. B **122**, 224 (5 pages) (2016). DOI: 10.1007/s00340-016-6505-x

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 石川 潔, 小園 寛,
熱いリチウム蒸気のプッシュプル光ポンピングと超微細周波数シフト,
日本物理学会 2018 年 秋季大会, 平成 30 年 9 月 10 日 10pA316-4 (2018)
京都府京田辺市(同志社大学)
2. 石川 潔,
ガラス容器中の熱い Li 蒸気におけるスピン偏極の拡散,
日本物理学会 2017 年 第 72 回年次大会, 平成 29 年 3 月 17 日 17pH12-8 (2017)
大阪府豊中市(大阪大学)
3. 黒田 崇浩, 関口 直, 石川 潔, 畠山 温,
パラフィンコーティングを施したアルカリ金属蒸気セル内で生成されるガスの同定,
日本物理学会 2017 年 第 72 回年次大会, 平成 29 年 3 月 17 日 17pH12-9 (2017)
大阪府豊中市(大阪大学)
4. 石川 潔, 濱田 凧沙,
ガラス容器中の熱い Li 蒸気的光ポンピング,
日本物理学会 2016 年 秋季大会, 平成 28 年 9 月 15 日 15pKJ-13 (2016)
石川県金沢市(金沢大学)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/photo_phys/ishikawa/index.html

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。