

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05079

研究課題名(和文) 重水素化ポリマー膜コーティングによる光ポンピング原子のスピン緩和防止技術の創出

研究課題名(英文) Creation of spin relaxation prevention technology for optically pumped atoms by deuterated polymer film coating

研究代表者

熊谷 寛 (Kumagai, Hiroshi)

北里大学・医療衛生学部・教授

研究者番号：00211889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ金属原子のスピン偏極を用いた光ポンピング原子磁気センサは、室温で SQUID を超える感度が期待できるため、ベッドサイドでも心臓や脳神経由来の微小磁場をモニタリングできる可能性がある。しかし、偏極スピンは原子がセル内壁に衝突すると緩和されてしまう問題点があった。本課題では、アルカリ金属原子の電子スピンとコーティング内原子の核スピンとの双極子-双極子相互作用の効果を最小限に抑えるため、磁気モーメントの小さい重水素核に注目し、研究代表者が独自に開発した逐次的表面化学反応による原子層堆積法を発展させて重水素化したポリマー薄膜の分子層堆積法を世界で初めて開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重水素化ポリマー膜コーティングとルビジウム原子の充填化を真空一貫で実現できるようにして重水素化ポリマー膜コーティング原子セルを作製し、スピン偏極緩和時間を計測する。表面原子とスピン偏極原子の相互作用を重水素置換率、膜厚、緻密度を変えて詳細に調べた。重水素化ポリマー膜コーティングの重水素置換率、膜厚、緻密度の最適化により、重水素化ポリマー膜コーティングによる光ポンピング原子磁気センサの感度向上を世界で初めて実証する。

研究成果の概要(英文)：An optical pumping atomic magnetometer using spin polarization of alkali metal atoms can be expected to have sensitivity exceeding SQUID at room temperature, so there is a possibility to monitor minute magnetic fields derived from the heart and cranial nerves even at the bedside. However, there is a problem that the polarized spin is relaxed when atoms collide with the inner wall of the cell. In this study, in order to minimize the effect of dipole-dipole interaction between the electron spin of the alkali metal atom and the nuclear spin of the atom in the coating, we focused on the deuterium nucleus with a small magnetic moment. The world's first molecular layer deposition method for deuterated polymer thin films was developed by developing the atomic layer deposition method based on the sequential surface chemical reaction developed in.

研究分野：医療電子工学

キーワード：光ポンピング 原子磁気センサ アルカリ金属 スピン緩和防止 原子層堆積 ルビジウム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ヒト心臓から発生する極小磁場を高感度磁気センサで計測し2次元マッピング解析を行う心磁図検査は、原理的に心電図法よりも高い空間分解能・高い感度で心臓電気活動を評価できると期待されている。またいっぽう大脳皮質のニューロンから発生する fT オーダの極微弱な磁場計測は、ヒトの脳神経活動を非侵襲的に調べる上で大変重要な役割を果たすと期待されている。現在、この心磁計測、脳磁計測の磁気センサとして 1 fT/Hz^{1/2} オーダの感度を有する超伝導量子干渉素子 (SQUID) が使用されている。SQUID を用いることで、心臓や脳からの磁場マッピングや、生体内の基礎的な電気的活動に関する知見の獲得が可能となっているが、SQUID は超伝導量子干渉効果を用いるため、液体ヘリウムで極低温状態にして動作させる必要があり、大型装置で高額の維持費になる問題点がある。近年、光ポンピング法によるアルカリ金属原子のスピン偏極を用いて磁場を計測する光ポンピング原子磁気センサが注目されている。光ポンピング法とは近接した2つのエネルギー準位における原子の占拠数に光を用いて大きな差を作る方法で、光ポンピングされたアルカリ金属原子はスピン偏極し、そこに印加される磁場が直線偏光の偏光面を回転させるため、この回転角から磁場を室温で見積もることができる。米国、ヨーロッパなどで精力的に研究されてきていて米国立標準技術研究所(NIST)ではチップスケールの小型時計の大きさまでにコンパクトになってきている。

光ポンピング原子磁気センサにおいてプローブ光偏光面の回転角は、スピンの緩和レートが小さいほど磁場変化に対して敏感になる。近年米プリンストン大から、スピン偏極の緩和レートが小さくなる SERF (Spin-Exchange-Relaxation-Free) 状態を利用すれば、センサ感度が sub fT/Hz^{1/2} オーダまで到達可能であるという報告 [I.K.Kominis et al., Nature 422(2003)596] がなされ、SERF 状態で動作する光ポンピング原子磁気センサに期待が寄せられている。したがってアルカリ蒸気セル中の原子をスピン偏極して用いる際にスピン偏極の緩和レートを小さく抑制することは高精度な測定をするために極めて重要である。偏極したスピンは原子がセルの内壁に衝突することで緩和されてしまうが、この原子とセル内壁との衝突によるスピン偏極の緩和は、セル内壁をコーティングすることで抑えることができる。このコーティングはスピン緩和防止コーティングと呼ばれていて、パラフィン (CH₃(C_nH_{2n})CH₃; n > 20) がこれまで広く利用されてきた。パラフィンコーティングによるスピン緩和防止効果は、1958年に Robinson らによって初めて示され [H. G. Robinson et al., Am.Phys.Soc 3(1958)9]、スピン偏極の緩和なしに最大で約 10000 回の内壁との衝突が可能であり [M. A. Bouchiat, Phys.Rev.147(1966)41]、超高感度磁気センサや量子通信の分野への応用が期待されている。よく知られたセル内壁表面のパラフィンコーティングは長いスピン緩和時間を得るために極めて有用な手段と言えるが、しかしそのスピン緩和防止効果の物理的作用は現在においてもそれほどよく解明されていない。Bouchiat らによるとスピン偏極した原子の電子スピンとコーティング表面水素原子の核スピンの双極子-双極子相互作用、あるいはコーティング表面原子とスピン偏極原子の相対運動の軌道角運動量と電子スピンの相互作用がスピン緩和の原因であるとされている。ただこの研究結果だけではコーティングの働きの理解は不十分である。例えば、高温においてスピン緩和防止効果が鈍ること、パラフィンをコーティング後に熟成過程と呼ばれるアルカリ蒸気存在下で 80 程度で数時間のアニールがスピン緩和防止効果を上昇させること [S. J. Seltzer et al, J.Chem.Phys. 133(2010)144703] などの報告もあるが、いずれも完全な理解には至っていない。同じコーティング素材、同じ製法でも得られるスピン緩和防止効果は大きく異なり、コーティング実施者、研究者の技量の範疇にある。

2. 研究の目的

本研究で提案する重水素化したポリマー薄膜の分子層制御は、重水素核がプロトンに比べて 1/6.7 の磁気回転比で核磁気モーメントが小さく、均質かつ平坦で緻密なポリマー薄膜に多数取り込むことで、アルカリ金属原子の電子スピンとコーティング内原子の核スピンの双極子-双極子相互作用の効果を最小限に抑えることができる手法と期待できる。研究代表者は独自に、有機金属ガスと水蒸気を出発原料とした逐次的表面化学反応による酸化物の原子層堆積法や原子層成長法において、アルキル基 (n=1,2,3) 原料ガスの吸着過程に現れる「自動停止機構」を利用した精密な膜厚制御が実現できる事を見だし、特に「水の窓」域軟X線ミラーに必要とされる厚さ 2nm 以下の酸化物超薄膜の多層膜構造の作製という極めて難しい課題を克服した [H. Kumagai et al., Appl. Phys. Lett. 70 (1997)2338]。その経験を基盤に、水蒸気を重水蒸気に置き換え、さらに重水素化したエチレングリコールなどに置き換え、ポリマー薄膜の分子層堆積にも発展することができる。国内外で類似研究が一例もない純国産の独創である。

3. 研究の方法

平成 29 年度の計画

1) 重水素含有無機酸化膜の原子層堆積

D₂O を酸化剤として重水素を含有する酸化アルミ膜の原子層堆積を行う。まず D₂O を堆積チャンパー内に導入し OD 基で表面を覆い、余剰の D₂O 蒸気を排気する。次にトリメチルアルミニウム (TMA) を導入し、表面化学反応を誘導し、余剰の TMA を排気する。原料ガスの自発的な熱分解を抑えることができる。すでに水蒸気では実証済みで、重水蒸気に対しても広い温度範囲にわたって堆積速度が一定になることが予想され、極めて高精度に膜厚制御が可能になる。基板温度、

材料ガス圧に対してどの程度動作範囲が広いかを示す、“wide window of self-limiting nature”を明らかにする。繰り返し TMA と D₂O 蒸気の交互供給で膜構造を形成していくが、D₂O 蒸気のガス導入時間で、余剰の重水素の含有量を定めることができる。

2) 重水素化ポリマー膜の分子層堆積法の開発

重水素化したエチレングリコール (EG) と TMA との組み合わせから、重水素化した、有機無機ハイブリッドポリマー薄膜の分子層堆積を実現する。材料ガス吸着の利用により内壁の至る所に堆積できる。

平成 30 年度の計画

1) 原子セル内壁の至る所への重水素化ポリマー膜室温コーティング

ルビジウム原子セル構造の作製技術は既に開発済みで、シリコン基板をレーザーアブレーションで矩形形状に貫通させ、両端をガラスと陽極接合し、セル構造の作製に成功している。

2) 非線形磁気光学回転の精密測定システムによるスピン緩和時間の計測

外部共振器型半導体レーザーを用いて、レーザー光は ⁸⁷Rb の D₂ 線の F=2 から F' =3 の共鳴周波数に合うように周波数 384.22815 THz (780.2435 nm) に周波数ロックし、PI 制御により周波数安定化を施す。レーザー光はアイソレータ、アパーチャーを通過して、偏光ビームスプリッター (PBS) に入射する。直前の 1/2 板の回転により、入射光の一部は波長計に分岐されるが、直進したレーザー光は、グラントムトンプリズム、1/2 板を通過し、直線偏光としてポンプ光およびプローブ光として利用される。非線形磁気光学回転効果では磁場に極めて敏感に、偏波面の回転が起こる仕組みで、偏波面の回転角は、スピンの緩和レートに反比例するため、スピンの緩和防止コーティングが有効であれば、回転角が大きい、つまり感度が高くなる。偏波面の回転角を精密に測定することで、スピンの緩和レートを見積もることができる。コーティング無しの感度は既に取得済みで 0.73pT/ Hz である。また共鳴線幅からコーティング無しのスピン緩和時間は 5.31 μs と見積もる。本研究で開発する重水素化ポリマー膜コーティングにより、さらに緩和時間を伸延させ、磁気感度を大幅に改善できることが期待できる。

平成 31 年度の計画

1) 独自の重水素化ポリマー膜コーティングによる光ポンピング原子磁気センサの感度向上を実証

コーティング表面原子とスピン偏極原子の相互作用を制御し、重水素化ポリマー膜コーティングを最適化し、スピンの偏極緩和を抑制する。スピン緩和防止により光ポンピング原子磁気センサの大幅な感度向上が期待できる。

4. 研究成果

本課題では、アルカリ金属原子の電子スピンとコーティング内原子の核スピンとの双極子-双極子相互作用の効果を最小限に抑えるため、磁気モーメントの小さい重水素核に注目し、研究代表者が独自に開発した逐次的表面化学反応による原子層堆積法を進展させて重水素化したポリマー薄膜の分子層堆積法を世界で初めて開発し、更には表面界面のダングリングボンドの OD 基終端や重水素化したポリマー薄膜の膜厚を精密制御する事でスピン偏極の緩和を抑制し、ついに光ポンピング原子磁気センサの感度を向上させることを目標に研究を行った。

まず D₂O を酸化剤として重水素を含有する酸化アルミ膜の原子層堆積を実施した。D₂O を堆積チャンパー内に導入し OD 基で表面を覆い、余剰の D₂O 蒸気を排気した。次に TMA を導入し、表面化学反応を誘導し、余剰の TMA を排気した。原料ガスの自発的な熱分解を抑えることができた。すでに水蒸気では実証済みで、重水蒸気に対しても室温で、極めて高精度に膜厚制御を実現した。また繰り返し TMA と D₂O 蒸気の交互供給で膜構造を形成していくが、D₂O 蒸気のガス導入時間で、余剰の重水素の含有量を制御できることを明らかにした。また、ポリマー膜の分子層堆積法の開発を世界に先駆けて実施した。

次に EG と TMA との組み合わせから、有機無機ハイブリッドポリマー薄膜の分子層堆積を実現した。さらに EG の代わりに全ての水素が重水素に置換された EG を用いて重水素化した、有機無機ハイブリッドポリマー膜コーティングを実現した。ルビジウム原子セルの内壁に同コーティングを施し、分光エリブソメーターにより評価したところ、コーティング薄膜が形成できていることが判明した。

次に外部共振器型半導体レーザーを用いて、レーザー光は ⁸⁷Rb の D₂ 線の F=2 から F' =3 の共鳴周波数に合うように波長 780.2435 nm に周波数安定化を施し、非線形磁気光学回転の精密測定システムを開発した。レーザー光をポンプ光とプローブ光に分けて、ポンプ光によってセル内のルビジウムの電子スピンを偏極させた。一方、同セル内を透過するプローブ光の s 偏光成分と p 偏光成分の差から緩和時間を各温度で測定した。緩和時間の長短は、酸化剤として EG を用いた場合、H₂O 蒸気、D₂O 蒸気より有効であった。また H₂O 蒸気と D₂O 蒸気の場合では、D₂O 蒸気の方が緩和時間の延長ができたため、EG の水素をすべて重水素に置換した EG を用いて緩和時間を測定したところ、いっそう長い緩和時間が得られた。重水素化した EG と TMA との組み合わせから、重水素化した、有機無機ハイブリッドポリマー薄膜を分子層堆積でき、そのスピン緩和防止の効果により、さらに膜厚条件を最適化することにより、光ポンピング原子磁気センサの大幅な感度向上が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Kumagai, R. Yoshimitsu, S. Takeda, E. Ogawa, T. Kosuge, H. Ishikawa, T. Sato, M. Suzuki	4. 巻 1
2. 論文標題 Preventing Spin Relaxation of Optically Pumped Alkali Metal Atoms in Magnetometer by Atomically Thin Film Coating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the 13th International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies - Volume 1 BIODVICES	6. 最初と最後の頁 250 - 253
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 H. Kumagai, S. Kobayashi, S. Takeda, E. Ogawa, and H. Ishikawa	4. 巻 10907
2. 論文標題 Preventing spin relaxation of optically pumped alkali metal atoms by atomically thin hybrid polymer film coating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. SPIE	6. 最初と最後の頁 10907-32
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Takeda, H. Kumagai, E. Ogawa, and M. Hattori	4. 巻 10881
2. 論文標題 Increase of NMR/MRI signals under ultra-low B fields with hyperpolarized Xe using 1W CW single-frequency Ti:Sapphire laser	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. SPIE	6. 最初と最後の頁 10881-61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 H. Kumagai, R. Yoshimitsu, S. Takeda, E. Ogawa, T. Kosuge, H. Ishikawa, T. Sato, M. Suzuki
2. 発表標題 Preventing Spin Relaxation of Optically Pumped Alkali Metal Atoms in Magnetometer by Atomically Thin Film Coating
3. 学会等名 BIODVICES 2020 : 13th International Conference on Biomedical Electronics and Devices (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷寛
2. 発表標題 重水素化表面コーティングによる偏極スピンの緩和防止効果
3. 学会等名 電子情報通信学会 システムナノ技術に関する特別研究専門委員会(SNT)、第3回研究会「エキゾチックな分野間融合による新たな萌芽へ」 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷 寛, 武田 俊, 根武谷 吾, 小川 恵美悠, 小菅 智裕
2. 発表標題 レーザーによる高感度磁気計測
3. 学会等名 第40回日本レーザー医学会総会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 俊, 熊谷 寛, 根武谷吾
2. 発表標題 極低磁場NMR/MRI計測に向けたkHz級高感度磁気センサデバイスに関する検討
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Takeda, H. Kumagai, M. Hattori
2. 発表標題 Enhancement of Xe-NMR signals at low magnetic field using optical pumping hyperpolarization
3. 学会等名 Photonics West 2020, SPIE BiOS2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武田 俊、熊谷 寛、横山修平
2. 発表標題 4分割フォトディテクタを用いた2軸光ポンピンググラジオメーターの開発
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田俊、根武谷吾、熊谷 寛
2. 発表標題 生体高周波磁気計測に向けた10kHz級ハンドヘルド型光ポンピング原子磁気センサモジュールの開発
3. 学会等名 第58回日本生体医工学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 俊、熊谷 寛、根武谷吾
2. 発表標題 極低磁場NMR/MRI計測に向けたkHz級高感度磁気センサデバイスに関する検討
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 熊谷 寛、武田 俊、根武谷 吾、小川 恵美悠、小菅 智裕
2. 発表標題 レーザーによる高感度磁気計測
3. 学会等名 第40回日本レーザー医学会総会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 玉利勇賢、根武谷吾、熊谷 寛
2. 発表標題 電気インピーダンス法を用いた連続血圧測定法の検討
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 俊、熊谷 寛、根武谷吾、中武 光
2. 発表標題 光源一体型の超高感度生体磁気計測モジュールの開発
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小菅智裕、板倉直明、熊谷 寛、根武谷吾
2. 発表標題 筋活動評価における測定簡易化のための多チャンネル表面筋電図解析方法の検討
3. 学会等名 電気学会 光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武田 俊、熊谷 寛、根武谷 吾、中武 光
2. 発表標題 光ポンピング原子による光源一体型高周波磁気センサモジュールの開発
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林悟、熊谷寛、武田俊、小川恵美悠、石川春樹
2. 発表標題 光ポンピング原子磁気センサにおけるアルカリ金属セルの緩和防止コーティング
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横山 修平、武田 俊、熊谷 寛、小川 恵美悠、中武 光
2. 発表標題 光ポンピング原子グラジオメーターの開発
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中武 光、小川 恵美悠、藤原 友未、武田 俊、熊谷 寛、稲岡 秀檢
2. 発表標題 シャント管理におけるレーザースペックルコントラスト分析の検討
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Kumagai, S. Kobayashi, S. Takeda, E. Ogawa, H. Ishikawa
2. 発表標題 Preventing spin relaxation of optically pumped alkali metal atoms by atomically-thin hybrid polymer film coating
3. 学会等名 Photonics West 2019, SPIE LASE2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Takeda, H. Kumagai, E. Ogawa, and M. Hattori
2. 発表標題 Increase of NMR/MRI signals under ultra-low B fields with hyperpolarized Xe using 1W CW single-frequency Ti:Sapphire laser
3. 学会等名 Photonics West 2019, SPIE BiOS2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田 俊, 熊谷 寛, 中武 光
2. 発表標題 モジュール型光ポンピング原子磁気センサの開発
3. 学会等名 電気学会、光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中武 光, 武田 俊, 熊谷 寛, 根武谷 吾
2. 発表標題 高感度原子磁気センサの高周波特性
3. 学会等名 電気学会、光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武田 俊, 熊谷 寛, 根武谷 吾
2. 発表標題 光源一体型の超高感度生体磁気計測モジュール
3. 学会等名 電気学会、光・量子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Takeda, H. Kumagai
2. 発表標題 Improvement of spin-exchange optical pumping of xenon-129 using in situ NMR measurement in ultra-low magnetic field
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2018: BIOS (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----