

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610115

研究課題名(和文) レーザー偏極原子を使った精密計測のためのスピン緩和抑制コーティングの開発

研究課題名(英文) Anti-spin-relaxation coating for precise measurement of spin polarized atoms

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス容器の内壁におけるスピン緩和を抑制するため、内壁を改質するコーティングの開発を目的とした。スピン緩和抑制コーティングの実現に向け、固体表面でのスピン緩和機構を解明することに注力した。表面の状態や緩和機構を調べるため、壁面における金属組成のNMR計測、金属蒸気の原子密度測定、ランダム偏光による光ポンピング、スピン偏極原子のガラス材料への注入、壁面におけるスピン偏極移行、キセノン原子による真空紫外ファラデー回転、偏極Li原子による拡散スピン流などの研究を行った。

研究成果の概要(英文)：It is important to suppress spin relaxation on the walls for precise measurements using alkali-metal vapor. For development of anti-spin-relaxation coating on glass walls, we investigated the mechanism of surface relaxation of electron and nuclear spins by means of the following experimental methods: NMR measurement of composition in alkali-metal binary alloys, optical measurement of vapor density on alkali-metal alloys, optical pumping in random scattering media at high magnetic field, spin polarized ion doping in glass materials, spin polarization transfer on the glass walls, vacuum-ultra-violet Faraday rotation by diamagnetic xenon gas, and diffusion spin current by pumped lithium atoms.

研究分野：レーザー分光学

キーワード：スピン緩和 金属コーティング 核磁気共鳴 アルカリ金属

1. 研究開始当初の背景

(1) 表面におけるスピン緩和やスピン偏極移行に注目し、最近、偏極気体原子を利用した固体アルカリ塩の核スピン偏極に成功した。その研究当初の2005年、光ポンピング用ガラス容器内のアルカリ金属薄膜をNMR(核磁気共鳴)計測してみると、複数の不純物が薄膜に溶存するのが見つかった。NMR計測は多機能ではあるが感度が低く、微量分析に不適という常識に反し、相転移を利用すれば ppm レベルの不純物を定量できる。しかも、不純物により金属膜内電子密度を調整すれば、表面におけるファンデルワールス力の制御が期待できる。NMRは非破壊計測なので、経時変化を追跡し、ガラス容器を実際に使いながらスピン緩和抑制性能を最適化できると考えた。

(2) 気体容器の内壁表面で部分的に酸化された(亜酸化)アルカリ金属膜(特に、セシウム(Cs)金属膜)は、内壁に衝突する希ガス(特に、ヘリウム(^3He)ガス)の核スピン緩和を抑制するという経験則が、超偏極希ガスの研究者に知られていた。本研究の開始時点で、NMR計測により金属の共鳴周波数をモニターしながら化学反応を進めれば、酸化度を調整でき、科学的な根拠に基づくスピン緩和の抑制につながると予想した。一方、電子軌道が閉殻ではない気体原子(アルカリ金属原子など)の電子スピン緩和に対し、パラフィンやアルケンなど有機薄膜により1分を超えるコヒーレンス時間が報告されていた。しかし、コーティングがスピン緩和を抑制する真の理由は解明されていない。ガラス容器中の気体原子による精密計測が、これまでのように発展を続けるためには、壁におけるスピン緩和を抑制する機構を解明し、さらなる抑制を実現する必要がある。

2. 研究の目的

(1) [ガラス容器内壁における原子のスピン緩和を抑制するコーティングの開発]
気体原子の核スピン偏極や電子スピン偏極は、原子間の衝突だけでなく、容器の内壁においても減衰する。このスピン緩和を抑える、内壁改質のためのコーティング剤を開発することが、本研究の目的である。本研究の成果は、ガラス容器を使った希ガスの核スピン偏極、光ポンピング原子磁力計、携帯型原子時計、原子ジャイロなどの高性能化に貢献する。しかし、スピン緩和抑制性能を決めている物性は明らかでなく、コーティングの再現性が低いのが現状である。そこで、ガラス容器を壊すことなく内壁表面にある原子やイオンを高磁場NMR計測する。NMR周波数の化学シフトを利用し、コーティング剤の組成や不純物の変化を追跡し、化学反応性の高いアルカリ金属が存在しても、長期にわたる精密計測に耐えうるコーティング剤を開発することを目的とする。

(2) [表面におけるスピン緩和の機構を解明]
長時間にわたりスピン偏極を維持するためには、電子スピン緩和だけでなく、核スピン緩和も抑制する必要がある。従来は、電子スピン緩和に隠れてしまい、固体表面における核スピン緩和は調べられていなかった。ゼロメソッドに近い実験法として、スピン偏極移行により表面原子のNMR信号の増大を測定し、核スピン緩和の機構を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ガラス容器のアルカリ金属蒸気は、分光や精密計測に使われてきた伝統的な試料である。この古い試料について新しい情報を得るため、非破壊測定である高磁場NMR計測を行う。製作直後のガラス内面には、アルカリ金属が物理吸着し、次に化学的に安定化し、そのうち金属膜が生成する。「ガラス表面でアルカリ金属薄膜がどのような状態で存在するか」「有機分子コーティングの再現性が低いのはなぜか」に注目する。非破壊という特徴を生かし、実際のガラス容器内で進行する化学反応を追跡する。

(2) 気体原子のスピン緩和には、気体と容器を1つの系とすれば、緩和とは呼べない現象がある。つまり、気体原子のスピン偏極が容器に移り、結果として、気体原子からスピン角運動量が減少する現象である。その場合、容器にスピン角運動量が蓄えられる(容器がスピン偏極する)ので、そのスピン偏極をNMR検知し、スピン偏極移行(気体原子のみの系から見れば、スピン緩和)の機構を調べる。

4. 研究成果

(1) ガラス表面のアルカリ金属膜を高磁場NMR計測した。NMR周波数シフトに注目し、金属膜の組成、不純物の存在や濃度、それらの温度依存性を調べた。NMR計測は、ガラス容器を壊すことなく、化学反応性の高いアルカリ金属を調べることができる。分光実験でも使用する実際の容器で詳細に調べた金属膜は、アルカリ金属の二元合金ナトリウム-ルビジウム(Na-Rb)、Na-Csである。これら合金と、亜酸化物Rb-O、Cs-OのNMR信号を比較した。アルカリ金属は、ガラスに吸収されたり、ガラスから溶出したりするので、ガラス容器内の合金組成比は、容器作成時のものと異なる。したがって、混合する化合物量を作成前に正確に秤量しても、現在の化合物の組成比はわからない。一方、NMRは「その場計測」なので、アルカリ金属の二元合金の相図を利用し、計測時の合金組成を求めることができた。

(2) NMR計測で金属混合比を定量した各々の容器で、Rb金属蒸気の密度を測定した。温度100°CにおいてRb原子のD1線に共鳴する

レーザー光(波長 795nm)の吸収率を測定し、気体 Rb 原子密度を求めた。単純な理論では、それぞれの金属蒸気圧は凝縮相の混合比に比例する(ラウールの法則)。しかし、純粋な金属の蒸気圧と比較してみると、凝縮相の混合比を大きく変えても、気体の Rb 原子密度があまり変化しないことがわかった。アルカリ金属の固液体二元合金の混合エンタルピーや活量(activity)など熱力学的な量を使って、観測した蒸気圧の説明を試みている。ただし、同じ混合比の合金や純粋な金属のはずのガラス容器を製作しても、蒸気圧の再現性が悪い。これは、我々がまだ、金属表面の状態を制御できていないことを意味し、蒸気の光吸収測定により表面状態の良し悪しを判定できることを意味する。

(3) 表面を調べる実験では、2次元である表面上の原子数が限られる。感度の高い測定法とともに、広い表面積を持つ試料が好ましい。実験では、ガラス容器中にガラスウールを入れ、ウール表面にCs塩をコートすることによって試料の表面積を増やした。一方、感度を向上させるためレーザー光を試料に照射するが、ガラスウールによって散乱された光の偏向は乱れる。そのような光散乱体中の空間に存在する気体原子をスピン偏極するため、高磁場で光ポンピングすると良いことを示した。(論文5)

(4) 予想外のことだったが、偏極Cs原子がガラス表面でイオンになり、さらにガラス内部に侵入しても核スピン偏極が残る現象を見つけた。基底状態がs軌道であっても、イオンの電子軌道がキセノン(Xe)原子と同じ閉殻であっても、表面上、あるいはガラスへ侵入する過程で電子数の多いCs原子の核スピン偏極が維持されるのは驚きである。(論文4) 高温のガラスだけでなく、コーティング剤など他の材料にも偏極原子を注入できれば、新しいコーティングの開発や、物性測定のプロープ原子になる可能性がある。

(5) 本研究の成果で重要なのは、スピン偏極の移行により、表面におけるスピン緩和の機構を調べたことである。ポンピングレーザーでCs原子をスピン偏極し、加熱レーザーでCs塩の温度を変え、塩に移行したスピン偏極をNMR計測した。高温でCs塩が溶けて液体になると、塩のNMR信号が増大した。この結果は、界面が液体になると気体原子のスピン緩和が増大することを示す。(論文1, 学会発表2)

(6) 希ガスの核スピン緩和は、従来、NMR計測あるいはスピン交換相互作用を利用し、間接的に光学検出されていた。しかし、希ガスの光学遷移を利用し、直接スピン偏極を観測できれば高感度になる。ただし、希ガスの電子基底状態は閉殻なので、最低エネルギーの励起状態への光学遷移は真空紫外域である。希

ガス原子の中でも重いXe原子は、励起波長(147 nm)が比較的可視域に近い。重水素ランプを光源とし、ファラデー回転のXe原子密度と波長依存性について議論した。(論文2)

(7) ガラス内壁におけるスピン緩和を調べるため、重いCs原子に加え、軽いLi原子を利用すると比較検討しやすい。Li原子は物質中に侵入する特徴もある。そこで、ガラス容器中でLi原子を光ポンピングした際に流れる拡散スピン流を理論計算した。Li原子は他のアルカリ金属原子に比べ、励起状態の微細分裂や基底状態の超微細分裂が小さい。それらを考慮すると、大きなスピン流を流すための光ポンピングに適した磁場は0.3~1 Tであることがわかった。(学会発表1)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Kiyoshi Ishikawa, Spin-injection optical pumping of molten cesium salt and its NMR diagnosis (溶融セシウム塩のスピン注入光ポンピングとNMR診断), AIP Advances, 査読有, Vol. 5, 077122 (2015). DOI: 10.1063/1.4926766
2. Kiyoshi Ishikawa, Faraday rotation of broadband VUV light by optically-dense Xe atoms (光学的密度の高いキセノン原子気体による真空紫外光のファラデー回転), Optics Communication, 査読有, Vol.355, pp.85-88 (2015). DOI: 10.1016/j.optcom.2015.06.043
3. 石川 潔, A Never Ending Series of Spin Polarization Transfer : Hyperpolarization of Metal Salt by Optical Pumping of Atomic Vapor (スピン偏極は移るよ, どこまでも : 原子気体の光ポンピングによる金属塩の核スピン偏極) (最近の研究から) 日本物理学会誌, 査読有, Vol. 70, No. 7, pp.530-534 (2015). <http://www.jps.or.jp/books/gakkaishi/2015/07/7/70-07researches1.pdf>
4. Kiyoshi Ishikawa, Hyperpolarized cesium ions doped in a glass material (ガラス材料に微量添加された超偏極セシウムイオン), Journal of Magnetic Resonance, 査読有, Vo.249, pp.94-99 (2014). DOI: 10.1016/j.jmr.2014.10.002
5. Kiyoshi Ishikawa, Hyperpolarisation of Cs salts by optical pumping of Cs atoms in a random scattering medium at high magnetic field (高磁場におけるランダム散乱体中のセシウム原子の光ポンピングによるセシウム塩の超偏極), Microporous Mesoporous Materials, 査読有,

Vol.178, pp.123-125 (2013).
DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.043

〔学会発表〕 (計 2 件)

1. 石川 潔, Optical pumping of Li atoms for nuclear polarization of Li salts (Li 塩の核スピン偏極に向けた Li 原子の光ポンピング)
日本物理学会 2015 年 秋季大会, 平成 27 年 9 月 19 日 19aBA-6, 関西大学(大阪府吹田市)
2. 石川 潔, Time NMR analysis of hyperpolarized molten cesium salt (核スピン偏極した熔融 Cs 塩の温度掃引 NMR 計測)
日本物理学会 2014 年 秋季大会, 平成 26 年 9 月 10 日 10pAZ-6, 中部大学(愛知県春日井市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 潔 (ISHIKAWA, Kiyoshi)
兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・准教授
研究者番号 : 0 0 2 1 2 8 3 7