

2C09

核スピン偏極した固体アルカリ塩のスピン拡散とイオン移動

(兵庫県立大学大学院物質理学研究科) 石川 潔

Spin Diffusion and Ion Movement in Hyperpolarized Alkali Salts

(University of Hyogo, Graduate School of Material Science) Kiyoshi Ishikawa

【概要】 固体や液体を構成する原子の核スピン偏極率を、外部磁場中の熱平衡状態の値より格段に大きくする、さまざまな方法がある。我々は、それら既存の技術とはまったく異なる——気体 Cs 原子をレーザー光でポンピングし、固体 Cs 塩を核スピン偏極する——方法を開発した[1]。光ポンピングによってスピン偏極した Cs 原子が固体表面に吸着すると、原子から Cs 塩に偏極が移る。核スピン偏極率に比例して固体の NMR 信号が増大するので、増大率を指標とし、気体中の拡散スピン流[2]、表面におけるスピン偏極移行[3]、薄膜 Cs 塩中のスピン拡散[4]などを観測した。これら過程を詳しく調べた結果、以下のように、固体の核スピン偏極に到ると結論した。

- A. 気体中の拡散スピン流は、原子衝突や超微細相互作用によって電子スピン流と核スピン流が結合して流れ、表面に達する。
- B. 表面に吸着した原子から、核磁気双極子相互作用によって、固体の核スピンの偏極が移る。
- C. 固体中で核磁気双極子相互作用によりスピン拡散する。スピン拡散長(スピン緩和時間内に角運動量が拡散する距離)は 100 nm 程度である。

以上より、次のように実験条件を最適化すると、固体の核スピン偏極率が増大する。

1. 過程(A, B)に関し、表面に到達する核スピン流が最大となるように、温度(原子密度)・緩衝ガス圧・磁場・レーザー波長を調整する。
2. 過程(B)に関し、表面において(ラジカル)電子は本質的でなく、表面近傍の Cs 核の NMR 周波数やスピン緩和時間は、バルク試料と変わらない。したがって、固体の表面積を広げ、単位時間あたりに注入される角運動量を増やす。
3. 過程(C)のみでは、原子からもらった核スピン偏極は表面付近にとどまる。双極子相互作用を超える拡散機構を導入し、表面だけでなく固体内部も核スピン偏極する。具体的には、イオンの併進運動を活性化し、Cs⁺に角運動量を輸送させる。

上の条件(1)のためには、気体のスピン流を数値シミュレーションし、実験パラメータを決めた。条件(2)のため、容器にガラスウールを入れ、Cs 塩の薄膜をウール表面に作成した。ウールの隙間にある Cs 原子を光ポンピングするので、偏極原子気体に接触した広い表面積を介し、薄膜に角運動量が注入された。条件(3)を実現するため、原子を光ポンピングするレーザーに加え、加熱レーザーを固体 Cs 塩に照射した。すると、高温の結晶ではイオンの易動度が増加し、NMR 信号が格段(熱平衡状態の数千倍)に大きくなった[5]。

【実験】 磁場 0.56 T (Cs NMR 周波数 3.17 MHz)、容器温度 100 °C で、Cs 原子の D2 線(波長 852 nm) または D1 線(894 nm) で光ポンピングした。さらに、原子遷移に非共鳴のレーザー(790 nm) で固体 CsCl を加熱しながら、Cs イオンの NMR 信号を観測した。その結果、Cs NMR 信号が大きいときは、NMR 線幅が鋭化していた。また、信号増大に要する時間は、固体のスピン緩和時間(~650 s) より、はるかに短かく、10 s 程度だった。しかしながら、小さな永久磁石で磁場を発生

させたので、磁場の均一度や時間安定性に欠け、線幅や周波数シフトについて詳しく調べることができなかった。

次に、超伝導磁石 9.4 T (Cs NMR: 52.5 MHz)を使い、同様の実験を試みた。固体表面におけるスピン偏極移行は Cs 核どうしの磁気双極子相互作用によるので、吸着原子の運動の特性時間が短い極限では、高磁場にしても移行効率の減少はわずかである。この予想どおり、高磁場でも表面でスピン偏極移行し、Cs 塩(CsCl, CsI)の Cs NMR 信号は増大した。また、高磁場なので NMR 周波数シフトが大きく、線幅の変化とともに正確に測定できた。その結果、次の 2 つの特徴を見いだした。

I. 増大した Cs NMR 信号の線幅は、100 °Cにおける固体の共鳴線より狭い。

II. NMR 線幅が狭いほど、信号(共鳴線スペクトルの面積)が増大する。

なお、増大した信号は CsCl では低周波数側にシフトしたが、CsI ではシフトしなかった。

【考察】 レーザー加熱により Cs 塩の温度が上昇し、イオン(Cs^+ , Cl^- , or I^-)の易動度が増加する。Cs 核スピンは $7/2$ であり一般に電気四重極子分裂があるが、四重極子モーメントが小さいので、電場(勾配)による NMR 線形の変化は無視できる。むしろ、イオンの運動により Cs 核の感じる磁場が平均化され、NMR 線が尖鋭化する(motional narrowing)。これら Cs 塩ではアニオンの易動度の方が Cs^+ より大きく [6, 7]、アニオンのみの運動によっても Cs 核における磁場が平均化され、共鳴線が尖鋭化しうる。結果(I)だけでは、 Cs^+ がスピン角運動量を輸送しているか、明らかでない。しかし、磁場を 0.56 T から 9.4 T に変えても NMR 信号が増大するので、異なる NMR 周波数のアニオンに偏極が移り、アニオンがスピン輸送し、アニオンから固体内部の Cs^+ に偏極が移る可能性は低い。 Cs^+ が角運動量を輸送しているのが自然であり、そうであれば、結果(II)は次のように説明できる。

【結論】 Cs 核が表面で原子から受け取った角運動量が、 Cs^+ の拡散運動により微結晶内部に輸送された。つまり、 Cs^+ を含むイオンの易動度が大きくなり NMR 線が尖鋭化するとき、微結晶全体が核スピン偏極し、信号が大きくなるのである。

参考文献

- [1] **Spin transfer from an optically pumped alkali vapor to a solid**, K. Ishikawa, B. Patton, Y.-Y. Jau, and W. Happer, Phys. Rev. Lett. **98**, 183004 (2007).
- [2] **Transfer of spin angular momentum from Cs vapor to nearby Cs salts through laser-induced spin currents**, K. Ishikawa, B. Patton, B. A. Olsen, Y.-Y. Jau, and W. Happer, Phys. Rev. A **83**, 063410 (2011).
- [3] **Glass-wool study of laser-induced spin currents en route to hyperpolarized Cs salt**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 013403 (2011).
- [4] **Spin accumulation in thin Cs salts on contact with optically polarized Cs vapor**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 033404 (2011).
- [5] **Hyperpolarization of ^{133}Cs nuclei enhanced by ion movement in a cesium salt**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 061405(R) (2011).
- [6] **Self-diffusion in single crystals of CsCl**, I. M. Hoodless and R. G. Turner, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1915 (1972).
- [7] **Diffusion and ionic conductivity in cesium bromide and cesium iodide**, D. W. Lynch, Phys. Rev. **118**, 468 (1960).