

修士論文

S=1/2 ハイゼンベルグ 1次元反強磁性結合交替
系 F₅PNN のギャップ相における ¹⁹F の磁気緩和

平成 20 年度

修士課程 教育学研究科

教科教育専攻 理科教育専修

073408 松野 友樹

目 次

第 1 章 序 論

第 2 章 研究の概要

§ 2-1 NMR (核磁気共鳴)

- 2-1-1 核磁気共鳴現象
- 2-1-2 核磁気モーメントの歳差運動
- 2-1-3 Bloch 方程式
- 2-1-4 回転座標系
- 2-1-5 NMR の観測法 (スピン・エコー法)
- 2-1-6 緩和時間 T_1 の観測法 (スピン・エコー法)

§ 2-2 1次元量子スピン系の理論的背景

- 2-2-1 1次元反強磁性 Heisenberg 模型
- 2-2-2 1次元スピングャップ系
- 2-2-3 1次元スピングャップ系のエネルギー分散関係

§ 2-3 試 料

- 2-3-1 F_5PNN
- 2-3-2 結晶構造
- 2-3-3 今までに行われてきた主な研究

第 3 章 実験装置

第 4 章 実験結果

§ 4-1 NMR スペクトル

§ 4-2 緩和率

- 4-2-1 緩和率の温度依存性
- 4-2-2 緩和率の磁場依存性

第5章 解析と考察

§5-1 内部磁場の評価

§5-2 緩和率の解析

§5-2 実験結果の解析

第6章 まとめ

謝辞

参考文献

第1章 序論

近年、1次元量子スピン系は、量子多体効果や量子揺らぎが顕著に現れる系として大変興味もたれている。特に、エネルギーギャップを持つ1次元量子スピン系は第1臨界磁場以上の外部磁場をかけたときに臨界状態となり、スピン系の揺らぎが最も顕著になる。一般にこのような状態は1次元強相関電子系における朝永-Luttinger液体状態に類似的で関心が寄せられている。この相の特徴は核磁気共鳴の緩和率に現れ、緩和率が温度の低下に伴い指数関数的に発散することで朝永-Luttinger液体状態の検証となる。1次元梯子系 CuCuCl やハルデンギャップ系での実験的検証がある。エネルギーギャップを持つ1次元量子スピン系のうち、結合交替系での朝永-Luttinger液体状態の検証については、その代表的候補物質である Pentafluorophenyl Nitronyl Nitroxide(略称 F_5PNN)に関して、最近、京都大学大学院人間環境学研究所の泉らにより行われた。

一方、 $H < H_{\text{Cl}}$ のギャップ相における励起状態や NMR の緩和機構に関しては、臨界状態との比較という観点からも関心もたれる。

本研究では、 F_5PNN の NMR による実験的研究の一環として、 $H < H_{\text{Cl}}$ のギャップ領域における緩和率の温度、ならびに磁場依存性について調べることを目的とした。

実験は 70K から 0.4K の広い温度域、また、磁場については、0.25T ~ 1.95T の、ほぼギャップ状態をカバーする範囲で行った。

実験の結果次のことを明らかにした。

- (1) 70K の高温から ~ 2.5K の低温域にいたるまで強い常磁性的揺らぎが存在する。これはギャップ系ではあるものの、ギャップの大きさが比較的小さい (~ 2.5K) ことによると考えられる。
- (2) さらに低温度域ではエネルギーギャップの存在を反映して、磁場中の励起状態の散乱に関わる緩和機構が存在する。

第2章 研究の概要

§ 2-1 NMR (核磁気共鳴)

2-1-1 核磁気共鳴現象

原子核を構成する核子(陽子、中性子)はそれぞれが固有の核運動量と軌道角運動量を持ち、原子核全体で合成したものが核スピン I である。スピンの大きさは \hbar ($\hbar = h/2\pi$, h : プランク定数) を単位として、ベクトルの最大成分を示す量子数 I を用いて表される。原子核スピンの大きさ I は原子核の陽子と中性子の数が共に偶数の場合、 $I=0$ 、共に奇数なら I は整数値 ($I=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) をとる。また陽子が奇数、中性子が偶数の場合、またはその逆の場合 I は半整数値 ($I=1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots$) をとる。そして

$$\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_N \mathbf{I} = \gamma_N \hbar \mathbf{I} \quad (2 \cdot 1)$$

と書ける磁気モーメントを持つ。 g_N は g 因子、 μ_N 、 γ_N は原子核を特徴づける核固有の定数、核磁気回転比と呼ばれる。

この磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ が磁場 \mathbf{H}_0 中に置かれると、ゼーマン相互作用(Zeeman Interaction)によって次のようなポテンシャルエネルギーを生じる。

$$\mathcal{H}_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\gamma_N \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} = -\gamma_N \hbar I H \cos \theta = -\gamma_N \hbar I_z H \quad (2 \cdot 2)$$

この時 I_z は I の磁場方向の成分で、量子力学によると、その固有値 m で表すと m は $I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I$ の $2I+1$ 個の飛び飛びの値をとる。すなわち m は $\Delta m = \pm 1$ であり量子化されていることになる。これを角運動量の方向量子化という。

そして \mathcal{H}_z の固有値 E_Z は m を使って

$$E_Z = -\gamma_N \hbar m H \quad (2 \cdot 3)$$

と表され、この固有値 E_Z はゼーマンエネルギーという。そして E_Z は $2I+1$ 個の不連続な値をとり、このときの隣接準位間のエネルギー差 ΔE は m を使って

$$\Delta E_m = |E_{m-1} - E_m| = \gamma_N \hbar H \quad (2 \cdot 4)$$

となる。このように分布(ゼーマン分裂)した核スピンの系に周波数 ω の電磁波を照射すると、丁度

$$\Delta E = \gamma_N \hbar H = \hbar \omega \quad (2 \cdot 5)$$

の条件を満たしたとき、電磁波のエネルギーが吸収され核スピンの系のエネル

ギーが遷移する。すなわち、 $\omega = \gamma_N H$ (2・5) のとき共鳴が起こる。これを核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) といい、図 2・1 に示す。

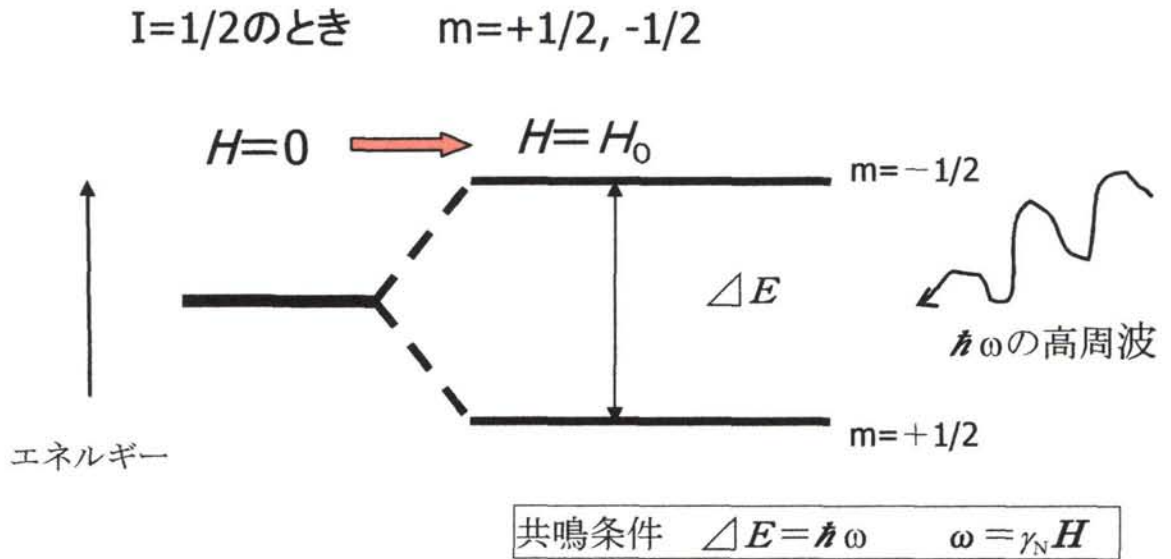


図 2・1 ゼーマン分裂したエネルギーへの電磁波の照射

2-1-2 核磁気モーメントの歳差運動

ここで、原子核の磁場中でのふるまいを考える。もし外部から加えられる磁場が存在しない場合、原子核の磁気モーメント（スピン）は様々な方向を向いている。しかし、原子核を静磁場 H_0 中におくと、磁気モーメントはこの外部磁場 H_0 に対しある一定の角度 θ の方向を向く。そして、磁気モーメントと角度 θ の傾きをなす静磁場 H_0 によってトルクが働く結果、磁気モーメントは磁場方向のまわりに歳差運動を行う。(図) この歳差運動の周波数 ν_0 は **Larmor** の式より、

$$\nu_0 = -\nu_N H_0 / 2\pi \quad (2 \cdot 6)$$

これを角周波数 ω_0 だと表すと、

$$\omega_0 = -\nu_N H_0 \quad (2 \cdot 7)$$

となる。したがってもし ω_0 で回転する座標系からスピンの運動を見れば、磁場が存在しない場合と同様である。

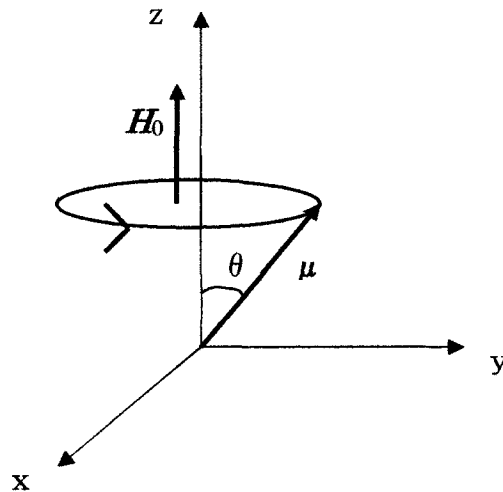


図2・2 磁気モーメント μ 、静磁場 H_0 のもとにおける歳差運動

そこで H_0 と垂直な面内で回転する回転磁場 H_1 を加えると、核磁気モーメントは H_0 と H_1 の合成ベクトルである有効磁場 H_{eff} を軸として歳差運動を行う。(図 2・3) そして、ちょうど $\omega = \omega_0$ のとき、回転座標系で原子核に作用してい

る有効磁場は H_1 のみとなり、 H_1 を軸として、 $\omega = \gamma_N H_1$ という角周波数で回転することになる。この運動を章動運動と呼ぶ。磁気モーメントは H_0 と平行のときにエネルギーがもっとも低く、反平行のときにもっとも高い。したがって、この章動運動に伴い核スピンの電磁場のあいだで著しいエネルギーのやりとりが行われる。

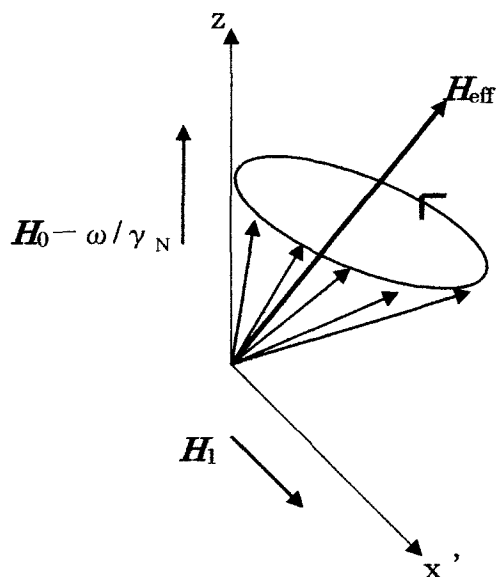


図 2・3 回転座標系における μ の H_{eff} を軸とした歳差運動

2-1-3 Bloch 方程式

Bloch らは、磁場の中での巨視的磁化の運動は、現象論的な微分方程式で説明し得ることを見出した。この出発点となるのは、磁場 \mathbf{H} (今は特に方向を指定しない) 中におかれた磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の運動方程式、

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (2 \cdot 8)$$

である。(2・8)式は自転している核の角運動量 \mathbf{L} の変化速度が、磁場によって磁気モーメントに及ぼされるトルク $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$ に依存することを示している。つまり、(2・8)式で表される運動は図 2・2 で示されているように \mathbf{H} のまわりの歳差運動である。(2・8)式の両辺に γ_N を乗じ、 $\boldsymbol{\mu} = \gamma_N \mathbf{L}$ という関係を用いると、

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma_N \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \gamma_N \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (2 \cdot 9)$$

を得る。 \mathbf{M} が個々の $\boldsymbol{\mu}$ ベクトルの和であるとすれば(2・9)式をすべての $\boldsymbol{\mu}$ についてベクトル的に加え合わせることにより、巨視的磁化 \mathbf{M} に対して次のような関係式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_N \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2 \cdot 10)$$

よって、行列式による表現、

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} A_x & B_x & \mathbf{i} \\ A_y & B_y & \mathbf{j} \\ A_z & B_z & \mathbf{k} \end{vmatrix} \quad (2 \cdot 11)$$

を用いれば(2・10)式右辺のベクトル積を3つの直交軸に沿った成分とこれらの軸に沿った単位ベクトルで展開することができる。すなわち、

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H} = \begin{vmatrix} M_x & H_x & \mathbf{i} \\ M_y & H_y & \mathbf{j} \\ M_z & H_z & \mathbf{k} \end{vmatrix} \quad (2 \cdot 12)$$

一般に(2・10)、(2・12)式の \mathbf{H} は、静磁場 H_0 と rf 磁場の磁気ベクトル \mathbf{H}_1 の両方から成っている。後者は xy 面で ω の角周波数で回転している磁場と考えることができるので \mathbf{H} の成分は、

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = -H_1 \sin \omega t, \quad H_z = H_0 \quad (2 \cdot 13)$$

となる。(2・10)、(2・12)、(2・13)式を組み合わせると、 \mathbf{M} の3つの成分の時

間依存性を表す3つの方程式が得られる。すなわち、

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma_N (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_N (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma_N (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t)\end{aligned}\quad (2 \cdot 14)$$

(2・14)式は、緩和の考慮が入っていない。磁化の歳差運動における緩和とは磁化がある一定の平衡状態に向かう現象のことであり、 M_x と M_y は平衡値である0に、 M_z は全磁化の磁場方向成分の平行値である M_0 に向かい、それぞれの特性時間で指数関数的に戻っていく。したがって、Blochの方程式は最終的に、

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma_N (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma_N M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0 - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma_N (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1}\end{aligned}\quad (2 \cdot 15)$$

のようになる。ここで T_1 、 T_2 は二つの緩和時間である。その特性から T_1 を縦緩和時間またはスピン-格子緩和時間と呼び、 T_2 を横緩和時間またはスピン-スピン緩和時間と呼ぶ。それはこれらが、磁化の磁場 H_0 に沿った方向（縦）成分と垂直な方向（横）成分の減衰に対する時定数を表すからである。

2-1-4 回転座標系

これまでの議論では、磁化の運動を固定した座標系である。実験室系で基準として記述していた。しかし磁気モーメントの歳差運動と同じ方向で H_0 のまわりに回転する座標系にしたほうが、より理解しやすくなる。この座標系は回転座標系、または普通に回転系と呼ばれている。磁化ベクトル M は適当な回転系の上では実験室系よりもずっと簡単な軌跡を描く、これを定量的に扱うため M の運動を記述する基礎方程式(2・10)が回転系ではどのようになるのかを見ておかななくてはならない。まずは巨視的磁化 M の時間微分を求めてみる。 M は

$$\mathbf{M} = M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j} + M_z \mathbf{k} \quad (2 \cdot 16)$$

この式を t で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= \frac{\partial M_x}{\partial t} \mathbf{i} + M_x \frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \mathbf{j} + M_y \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \mathbf{k} + M_z \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \\ &= \left(\frac{\partial M_x}{\partial t} \mathbf{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \mathbf{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \mathbf{k} \right) + \left(M_x \frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} + M_y \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + M_z \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (2 \cdot 17)$$

$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)$ は x 、 y 、 z の各成分の偏微分である。

ここで \mathbf{i} 、 \mathbf{j} 、 \mathbf{k} は単位ベクトルであるから、それらを時間で微分しても大きさは変わりようがなく、ただベクトルを回転させるだけである。数学的に回転はベクトル積を用いて

$$\frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}, \quad \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}, \quad \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k} \quad (2 \cdot 18)$$

のように記述される。 $\boldsymbol{\omega}$ の大きさは単位ベクトルの回転の角周波数を与え、 $\boldsymbol{\omega}$ の方向は回転の軸を与える。このような回転座標系では3つのベクトルは同じ $\boldsymbol{\omega}$ の角速度と方向を持って回転する。したがって(2・17)式は次のように表される。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{fixed}} &= \frac{\partial M}{\partial t} + \boldsymbol{\omega} \times (M_x \mathbf{i} + M_y \mathbf{j} + M_z \mathbf{k}) \\ &= \left(\frac{dM}{dt} \right)_{\text{rot}} + \boldsymbol{\omega} \times M \end{aligned} \quad (2 \cdot 19)$$

完全微分の $(dM/dt)_{\text{fixed}}$ は実験室系から見た M の全体の運動をあらわしており、偏微分の項の $(dM/dt)_{\text{rot}}$ は回転系における M の時間依存を示している。

\mathbf{M} が磁化ベクトルを表しているなら、(2・10)式により

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{\text{fixed}} = \gamma_N \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (2\cdot20)$$

であり、(2・18)式から

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{\text{rot}} = \gamma_N \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (2\cdot21)$$

そしてベクトルの関係

$$\mathbf{B} \times \mathbf{A} = -\mathbf{A} \times \mathbf{B}$$

から

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right)_{\text{rot}} &= \gamma_N \mathbf{M} \times \mathbf{H} + \gamma_N \mathbf{M} \times \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_N} \\ &= \gamma_N \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_N}\right) \end{aligned} \quad (2\cdot22)$$

を得る。この式で $\boldsymbol{\omega}/\gamma$ は磁場の次元を持っていて、これは回転の効果から生じる‘仮想的’な磁場と考えることができる。あるいは(2・20)式は‘有効磁場’ \mathbf{H}_{eff} を用いると、

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right)_{\text{rot}} = \gamma_N \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \quad (2\cdot23)$$

と書くこともできる。ここで、

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_N} \quad (2\cdot24)$$

である。

このように実験室系で成り立つ通常の運動方程式は、 \mathbf{H} のかわりに \mathbf{H}_{eff} においても同じように成り立つことができる。よって、回転系では磁化の \mathbf{H}_{eff} まわりに歳差運動を行う。ここで必要な回転系は加えたrfの磁場 \mathbf{H}_1 の周波数に等しいか、それに近い周波数で回転する座標系であって、このような回転系を選べば、取り扱いが最も簡単になる。

2-1-5 NMRの観測法 (スピン・エコー法)

NMR発見の初期は、共鳴条件を満足する連続的な電磁波を用いて原子核系を励起し共鳴に伴うエネルギーの吸収を観測する方法が一般的であった(定常法)。しかし、電子工学や情報技術の高度化にともなって電磁波をパルス的に加え、原子核系の磁化の情報を直接追いかけて、高周波パルスの直後に現れる自由減衰振動(Free-Induction-Decay:FID)や2つの高周波パルスの後に現れるスピン・エコー (Spin-Echo:SEO) と呼ばれる信号を観測する方法が一般的になっている(パルス法またはスピン・エコー法)。

一般に原子核スピン系の巨視的磁化の時間変化は(2・10)式の Bloch 方程式に従う。パルス法で観測される FID や SEO 信号の生成はこの式の共鳴周波数で回転する座標系における全核磁化の運動として理解される。

信号生成の過程を図 2・4 を参照にして説明する。まず外部磁場 H_z に垂直に加えられた 90° 励起パルス (1st pulse) で核磁化 M は $(x' y')$ 面内の y' 軸方向に倒れ、共鳴に不均一な分布がある場合は時間経過に伴って各磁化の方向に散らばっていく。このとき現れる信号が FID でその減衰時間 T_2 は不均一な幅の逆数に比例している。さらに、時間 τ 後に 1st pulse の 2 倍の面積を持つ 180° 焦点パルス (2nd pulse) を加えると核磁化の集団は $(x' y')$ 面内で位相の記憶を保ったぶんだけ τ 時間後に $-y'$ 方向に集まってきて、実験室系に固定されたコイルに誘導起電力が発生し、SEO 信号が生成される。スピン・エコー強度 E の τ 依存性は

$$E(\tau) = E_0 \exp\left(\frac{-2\tau}{T_2}\right) \quad (2\cdot 25)$$

で与えられ、横緩和時間の情報を提供する。

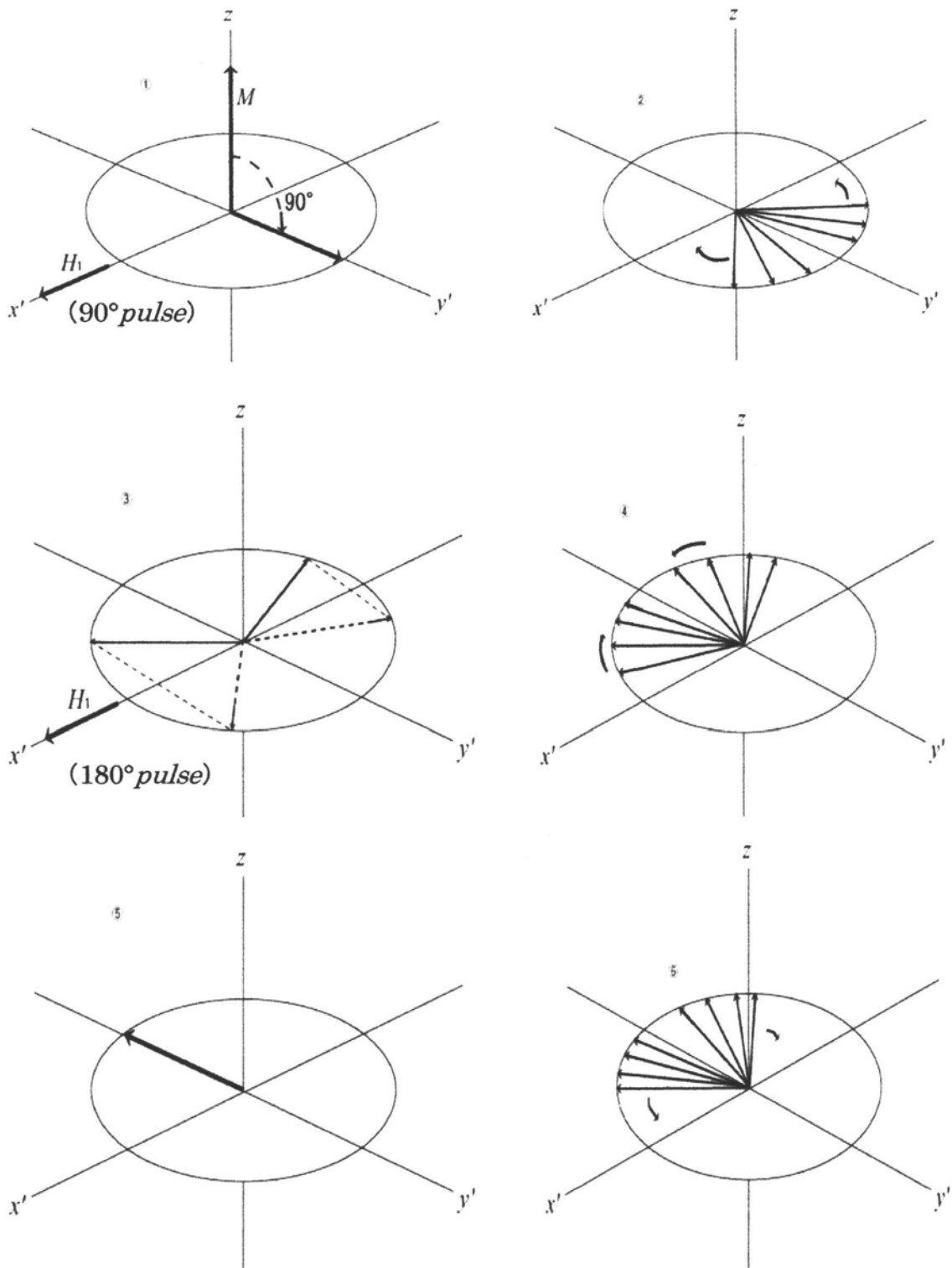


図 2・4 基準回転系における 90° , 180° pulse による核磁気モーメントの運動

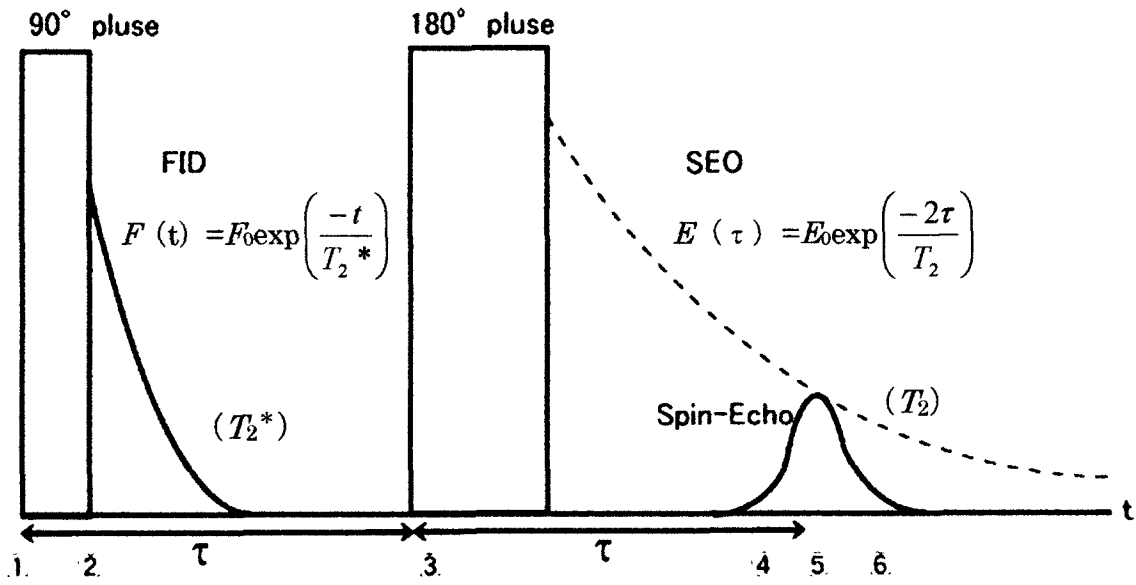


図2・5 パルス法NMRにおけるFIDおよびSEO信号の時間経過による減衰、 T_2 と T_2^*

点線はパルス間隔 τ を変化させたときのSEO信号強度の指数関数的減衰を示す。

※ ①～⑥は図2・4の①～⑥に対応

2-1-6 緩和時間 T_1 の観測法 (スピン・エコー法)

水素核やフッ素核のように、核スピンの $I = 1/2$ である場合は、非平衡状態からの核磁化の回復を単一の指数関数で表現する事ができる。非平衡状態直後(振動磁場印加直後)を $t = 0$ とし、その時の核磁化の z 成分を $M_z(0) = 0$ 、 t 時間後の核磁化の z 成分 $M_z(t)$ は、

$$M_z(t) = M_0 \{ 1 - \exp(-t/T_1) \}$$

$$\rightarrow M_0 - M_z(t) = M_0 \exp(-t/T_1)$$

$$\rightarrow \log(M_0 - M_z(t)) = \log M_0 - t/T_1$$

核磁化の大きさ M は、信号強度 $I(t)$ に比例するので、

$$\rightarrow \log(I_0 - I_z(t)) = \log I(0) - t/T_1$$

となり、縦軸に $\log\{I(0) - I(t)\}$ 、横軸に t の片対数グラフに信号強度 $I(t)$ をプロットすれば、その傾きから緩和率 $1/T_1$ を得る事ができる。

実際には次の図 2・5' のように、核スピン系を非平衡状態にするために、**comb pulse** を加えた後に、**searching pulse (first and second pulse)** によってスピンエコーを生じさせる。エコーの強度は、平衡状態に戻った核スピンの数に比例するので、**comb pulse** と **searching pulse** の間の時間間隔 t_D を徐々に広げてゆき、エコー強度の回復を観測すれば、 T_1 を求める事ができる。

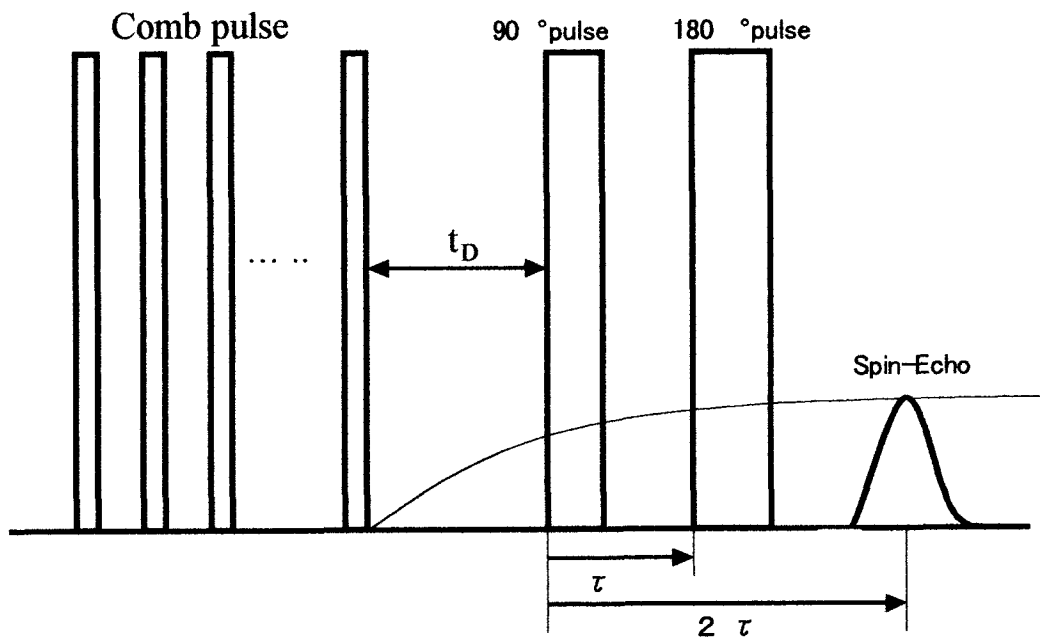


図2・5' T_1 測定のパルスダイアグラム

§ 2-2 1次元量子スピン系の理論的背景

近年磁性物理の分野において、「量子ゆらぎ」の効果が物性の本質的な役割を担うと考えられる興味ある現象が数多く出現している。特に、従来は解析可能な数理的モデルと考えられてきた1次元量子スピン系が物質合成技術などの進歩により、現実的にその合成が可能となり、実験と理論の両面からの研究が進展している。

2-2-1 1次元反強磁性 Heisenberg 模型

1次元系と呼ばれる磁性体ではある特定の1次元方向に近接する磁性イオン（格子点）に対して交換相互作用が大きく、他の方向には無視できるほど小さい。このような磁性体は1次元鎖の束として扱うことが出来る。このような現実の系のことを擬1次元系とも言う。理論的には純粹に1次元的なスピン鎖を考察する。

隣接する局在スピンの等方的な相互作用している系を Heisenberg 模型という。特に、スピン $S=1/2$ の系は最も基本的なモデルで、1次元量子スピン系と言う。格子点につけた番号、 $i=1,2,\dots,N$ はそのまま格子点の空間座標を表す。交換相互作用が隣接するスピンにしか及ばないとするので、Heisenberg 模型のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (2.a)$$

となる。定数 $2J$ は交換相互作用定数で、原理的には磁性を担う電子の波動関数の重なりから決定される。 $J > 0$ であれば強磁性的で、隣接格子点のスピンは互いに同じ方向を向く傾向がある。すべてのスピンの同一方向を向く強磁性状態が、最もエネルギー的に低く、これが基底状態となり図 2・6 のように表される。

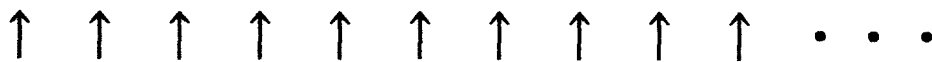


図 2・6

一方、 $J < 0$ の場合は反強磁性的で、隣接格子点のスピンは互いに逆方向を向く傾向にあるが、図 2・7 のようなスピンがお互い反平行である状態（これをネール状態という）を考えると、ネール状態はよい量子状態、固有状態とはなりえないことを以下のように導くことができる。

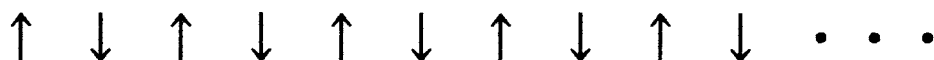


図 2・7

反強磁性について古典的な直感を適用すれば、基底状態として隣り合うスピンが互いに逆の方向を向いた Neel 状態

$$|\Phi_{\text{Neel}}\rangle = |S\rangle_1 \cdot | -S\rangle_2 \cdot |S\rangle_3 \cdot | -S\rangle_4 \cdots |S\rangle_{N+1} \cdot | -S\rangle_N \quad (2.b)$$

である。ここで、 N は偶数とし、この状態は、

$$\langle \Phi_{\text{Neel}} | S_i \cdot S_j | \Phi_{\text{Neel}} \rangle = (-1)^{i-j} S^2 \quad (2.c)$$

という Neel 秩序(反強磁性的な長距離秩序)を持つ。

ここで、ハミルトニアン(2.a)を、スピン昇降演算子を使って

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+}{2} + S_i^z S_{i+1}^z \right\} \quad (2.d)$$

と書き直す事ができることを利用して、(2.d)を(2.b)に作用させると、新しい状態が作られる(スピントリップを起こす)事からも分かるように、 $|\Phi_{\text{Neel}}\rangle$ はハミルトニアン(2.a)の基底状態でも固有状態でもない。これは、「量子スピンがゆらいでいるために、お互いスピンが交互に揃った状態が乱される」と言う事を意味し、ハミルトニアン(2.a)の基底状態とは、Neel 状態が完全に壊れたようなスピンの無秩序に向いたような状態が想定される。

このように「古典的な」直感が成り立たないのは、反強磁性的ペアがめまぐるしく入れ替わり変動するような状態を考える必要があるからで、これが「量子揺らぎ」である。明らかに、最小スピンである $S=1/2$ の場合が最も、揺らぎが大きく、特にこれを、スピン液体状態ともいう。

1次元系についても正確な基底状態が知られているのは $S=1/2$ の場合だけである。 $S=1/2$ の時には Bethe 仮設により固有状態が求められ、その結果や後の多くの研究から、この系の基底状態については以下の事が成立すると考えられ

ている。

- (1) 基底状態はただ一つで、スピン空間での一様な回転について対称である。
- (2) 基底状態での相関関数は、次式のように距離の対数関数的な減衰を示す

$$\langle \Phi_{GS} | (S_i \cdot S_j) | \Phi_{GS} \rangle \approx (-1)^{i-j} \frac{(\log|i-j|)^{1/2}}{|i-j|}$$

一方、

- (3) 励起状態については基底状態のエネルギーの上に有限のエネルギーギャップはなく、低エネルギーの励起状態の分散関係は、次式になることがわかっている。

$$E(k) = \pi J/2 |\sin k|$$

ここで、エネルギーギャップとは一般に、基底状態とその上の準位（第一励起状態）のエネルギーの差の事をいう。また、励起状態の波数 k とは、波動の場合の波数と同じ定義で、1つの反強磁性的なシングレット・ペアの破れ $|\uparrow\uparrow\rangle$ をフーリエ分解して、無数の波長の波の波数、 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ で表すときの分散関係である。反強磁性体であるので、丁度波長が2格子間隔に相当する。つまり、 $k \approx \pi$ のときの最低エネルギーがほとんどゼロとなる。これをギャップレスという。

2 スピン系

量子揺らぎの効果を見るために、反強磁性スピン系の最も基本的な単位として、 $S=1/2$ の2スピン系の基底状態と励起状態について考えてみる。

比較の意味で、まず、古典力学的なスピン系 (\mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 を長さが S のベクトルとして扱う) Heisenberg 型の相互作用エネルギー

$$E_{\text{classical}} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

を持つ系を考える。2つのベクトル \mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 のなす角を θ とすれば、

$$E_{\text{classical}} = -2JS^2 \cos \theta$$

である。エネルギーを最低にする状態(=基底状態)は、強磁性($J > 0$)の時には、 $\theta = 0$ 、反強磁性($J < 0$)の時には $\theta = \pi$ とすれば得られる。これらは前者の場

合 2 つのスピンの向き、後者の場合 2 つのスピンの向きが反対を向いて揃っている状態である。揃ったスピンの向きが全体として向く方向は自由なので、基底状態は無数個に縮退している。

次に、 $S=1/2$ の量子スピン系を考える。今度は、 \mathbf{S}_1 、 \mathbf{S}_2 は $S=1/2$ のスピン演算子であり、ハミルトニアンを同様に、

$$\mathcal{H} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

として、次のように変形する。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -J \{ (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - (\mathbf{S}_1)^2 - (\mathbf{S}_2)^2 \} \\ &= -J \{ (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 - 3/2 \} \end{aligned}$$

これより、ハミルトニアンの固有状態は、2 スピンの合成角運動量が 1 または 0 の固有状態になる。強磁性 ($J > 0$) の時の基底状態は、合成スピンの 1 のスピン三重項状態 (triplet pair) は、

$$\begin{aligned} &|\uparrow\uparrow\rangle \\ &|\downarrow\downarrow\rangle \\ &(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} \end{aligned}$$

である。ここでは、 $S_z = +1/2$ を \uparrow 、 $S_z = -1/2$ を \downarrow で表した。基底状態では 2 つのスピンの向きは同じ方向を向いて揃っている。また、 z -軸方向のとり方に応じて、無数個の基底状態がある。この状況は古典スピン系の場合と類似している。

一方、反強磁性 ($J < 0$) の時には、基底状態は、合成スピンの 0 のスピン一重項状態 (singlet pair)

$$(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2}$$

である。この状態はスピンの回転について対称的となる。従って、基底状態で 2 つのスピンの向きが揃っているとはいえない。さらに、基底状態は 1 つしかなく、古典スピン系で見た反強磁性の基底状態とは異なっている。さらに重要なことは、1 重項状態と 3 重項状態の間に、 $2J$ のエネルギーの差 (これをエネルギーギャップという) が存在することである。1次元鎖になっても、上のような 2 スピン系のエネルギースキームが基本となる。

2- 2- 2 1次元スピンギャップ系

Bethe が発見した厳密解の手法は、その後研究が進められるが、 $S=1/2$ 以外のスピンについて、ハミルトニアン(2.a)がどのような基底状態を持つかについてはあまり議論されなかった。しかし 1983 年、Haldane が画期的な予想を発表した。

Haldane によれば、スピンの大きさ S が $1/2$ 、 $3/2$ 、 $5/2$ などの半整数を取る場合、反強磁性 Heisenberg 模型のハミルトニアン(2.a)は、Bethe 仮設によって求められた(1)(2)(3)を満たす。(P.22)

しかし、 S が 1、2、3 などの整数であれば基底状態の性質は本質的に異なり、以下のようになるという。

- (1)基底状態はただ一つで、スピン空間での一様な回転について対称である。
- (2)基底状態での相関関数は、距離の指数関数的な急激な減衰を示す。
- (3)基底状態のエネルギーの上に、有限のエネルギーギャップがあり、系の大きさが大きくなると、エネルギーギャップは、有限の値に収束する。

この(2)で予言されたエネルギーギャップが「ハルデンギャップ」である。この結果は、特に、スピンの大きさ S は物理現象の本質に寄与しないだろうと信じられていたことと、基底状態をスピン空間で緩やかにねじれば、必ず低エネルギーの状態が得られるだろうと考えられるから、反強磁性 Heisenberg 模型のように、回転対称性を持った系は、エネルギーギャップを持たないという従来の磁性物理学の常識とかけ離れていた。この発見を契機として1次元ギャップ系の研究が進展する。

理論的に予言された $S=1$ の反強磁性ハイゼンベルグ系のハルデンギャップの発見は、 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ (略称 NENP)という Ni の化合物で実験的に検証された。その後、 $S=1/2$ のスピン梯子系 (1次元反強磁性量子スピン鎖が2本梯子の足方向に強磁性的に結合する)、 $S=1/2$ のスピン梯子系結合交替系 (反強磁性的交換相互作用の大きさが交互に変化する) が、新たなエネルギーギャップ系として着目されるようになった。

1次元スピンギャップ系は、対角相互作用を持つ $S=1/2$ スピン梯子系を基本

にして考える事ができ、その磁場中でのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = J_{\perp} \sum_{i=1}^N \vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i,2} + J_1 \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^2 \vec{S}_{i,\mu} \cdot \vec{S}_{i+1,\mu} + J_2 \sum_{i=1}^N \vec{S}_{i,1} \cdot \vec{S}_{i+1,2} - g\mu_B H \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=1}^2 \vec{S}_{i,\mu}^z \quad (2.e)$$

と表される。 $\mu (=1, 2)$ は結合している2本のスピン鎖、第4項は外部磁場の寄与を示す。この系の模式図を図2・8 (a)に表す。また、簡単のために以後 $g\mu_B=1$ として取り扱う。

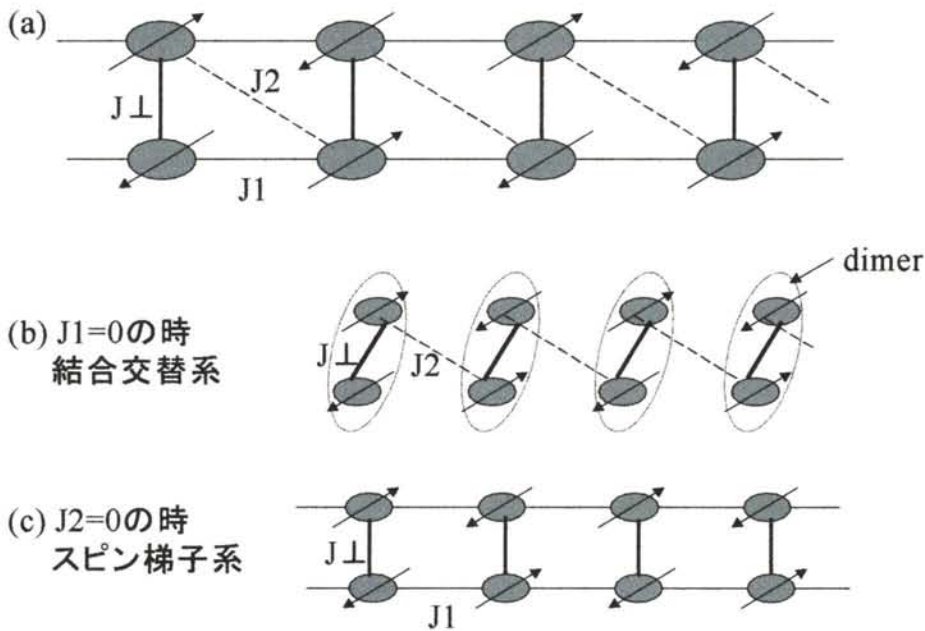


図2・8 対角相互作用を持つスピン梯子系,結合交替系,スピン梯子系の模式図

ここで図2・8 (b)のように、 $J_1=0$ 、 $J_2 \neq 0$ の時は $S=1/2$ 結合交代鎖となる。結合交替系は、隣接スピン間相互作用の大きさが交互に違う系であり、異なる相互作用の比を結合交替比 α で表す。結合交替系のハミルトニアンは式(2.e)を変形し

$$\mathcal{H} = -2J \sum (\mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i} + \alpha \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1})$$

とかかれ、理論やそれに基づく数値計算から結合交替比 α の大きさにより低エネルギー状態がどのように変化するかが求められており [1]、 $0 < \alpha < 1$ のとき、基底状態の上にエネルギーギャップを持つ結合交替系である事が知られている。

また $J_1 \neq 0, J_2 = 0$ の時は、図 2・8 (c) のように、 $S=1/2$ スピン梯子系となる。スピン梯子系は 1 次元 Heisenberg スピン鎖が横方向に数本結合している系であり、当初は 1 次元量子スピン鎖と 2 次元量子スピン鎖を連続的につなぐ中間の系と考えられていた。しかし、スピン鎖を 1 本、2 本と増やしていく場合、系の移り変わりは連続的ではなく、梯子の足が偶数本の時は基底状態の上にエネルギーギャップが存在するが、奇数本の時には存在しない事が理論的に予想され、実験的にも証明されている。このようなことから、スピン梯子系は非常に多くの関心を集め、研究されている。

議論を戻し、式(2.e)で示される対角相互作用を持つ $S=1/2$ スピン梯子系を考える。この式において

$$J_{\perp} \gg |J_1|, |J_2|, J_{\perp} > 0$$

が成立する時、スピン梯子系は鎖間相互作用で構成される横木成分が dimer を形成し、低エネルギー状態では singlet と triplet の以下に示す 4 つの固有状態が考えられる。

$$\text{singlet pair} \quad |S\rangle = 2^{-1/2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$\text{triplet pair} \quad |T_+\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$|T_-\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$|T_0\rangle = 2^{-1/2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

ここでも $+1/2$ を \uparrow 、 $-1/2$ を \downarrow に省略した。反強磁性相互作用により零磁場では基底状態が singlet pair、第 1 励起状態が triplet pair となる。

この状態に外部磁場 H を印加すると triplet の縮退が解け、それぞれの固有状態に対応した固有エネルギーは

$$\text{singlet pair} \quad |S\rangle \quad E(S) = -3J_{\perp}/4$$

$$\text{triplet pair} \quad |T_+\rangle \quad E(T_+) = J_{\perp}/4 - H$$

$$|T_-\rangle \quad E(T_-) = J_{\perp}/4 + H$$

$$|T_0\rangle \quad E(T_0) = J_{\perp}/4$$

となり、第 1 臨界磁場 H_{C1} で基底状態 $|S\rangle$ と第 1 励起状態 $|T_+\rangle$ のエネルギー準位が交差する(図 2・9)。これは磁場によってエネルギーギャップが潰れ、磁化が出始めることに対応している。

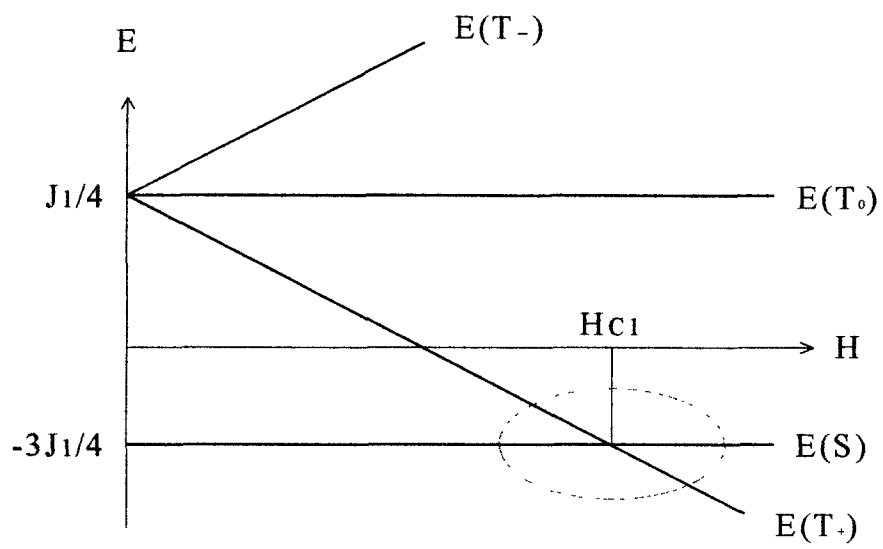


図 2・9 固有エネルギーと磁場の関係

2-2-3 1次元スピングャップ系の分散関係

ゼロ磁場 ($H=0$) における磁気励起は、 $S=0$ の基底状態に、スピン1の3重項状態($S=1$)が励起され、これが、励起エネルギーの分散関係となるが、これを、フーリエ級数に分解したとき、反強磁性体であるので、最低のエネルギー(ギャップエネルギー)は、波数、 $k=\pi$ の波になる。 $k=\pi$ から測る波数を k で表すと、分散関係は、次式で表される。

$$\hbar\omega_{ki} = \sqrt{\Delta_0 + (2JS)^2 k^2}$$

ゼロ磁場では、励起状態は、 $S_z=0,+1,-1$ の3重に縮退しているが、磁場中では、図2・10に示すように、分散関係を保ったまま、3つに分裂する。それぞれの励起状態をスピン波という。

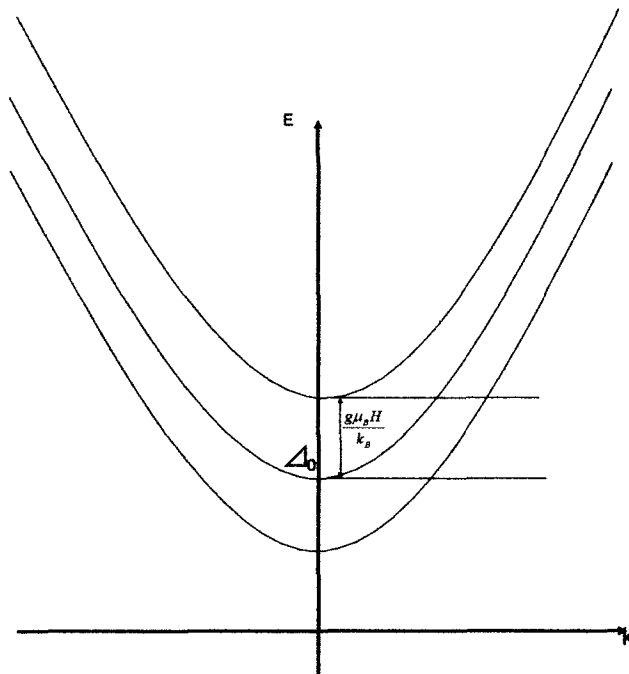


図2・10 分散関係を保ったまま3つに分裂するエネルギー

本研究では、このようなギャップ系におけるギャップ相 ($H < H_{c1}$) の領域における核磁気緩和の問題を取り扱う。

§ 2-3 試料

2-3-1 F₅PNN

本研究の測定に用いた試料は、F₅PNN(Pentafluorophenyl Nitronyl Nitroxide)と呼ばれる有機化合物であり、合成方法は大まかに

- 1、置換基 F₅P(Pentafluorophenyl)と NN(Nitronyl-Nitroxide)を別々に合成
- 2、NNに置換基 F₅Pを付加
- 3、NN内の N-O 結合部の電子を1つ取る事でラジカルを形成
- 4、結晶化

の4段階に分けられる。この分子も一般的な有機化合物同様、1~3までの合成は溶液で行われ、結晶化で初めて固体として抽出させる。

試料については、大阪府立大学準教授の細越裕子先生と京都大学大学院人間環境学研究科の技官の酒井尚子氏が作成したものをを用いた。

2-3-2 結晶構造

室温での結晶構造は単斜晶系 $2C/c$ であり、低温での X 線回折測定の結果、60K で格子定数の変化が観測されているが、消滅則の変化がないので、同じ単斜晶系 Cc への転移が起こるのではないかと考えられている(Cc では分子内の 2 回軸が消失する)。

この物質の組成式は $C_{13}H_{12}N_2O_2F_5$ で、ベンゼン環にフッ素が 5 個、5 印環の下にメチル基が 4 つ含まれ、 b 軸方向に分子の長軸を持ち、 ac 面内に 1 次元鎖を作る。分子の長軸は b 軸から約 5 度の角度を、ベンゼン環と五印環の面は約 60 度の角度を持っている。

この物質は常温では 5 印環を介するラジカル電子間の交換相互作用が一様で、uniform chain であり、エネルギーギャップをもたないが、低温での磁氣的構造の変化から、交換相互作用が交互に変わり、結合交替鎖となり、エネルギーギャップをもつ $S=1/2$ の 1 次元反強磁性量子スピン系となる。

	結晶構造	磁気構造
T>60K	単斜晶系(2C/c)	uniform chain energy gap なし
T<60K	単斜晶系(Cc) (2 回軸の消失)	alternating chain ($2J/k=5.6$, $\alpha=0.4$) energy gap あり

表 2・1 温度と構造

分子量	323.24
結晶系	単斜晶
a (Å)	10.924
b (Å)	11.623
c (Å)	11.384
空間群	$2C/c \rightarrow Cc$
b 軸と分子の長軸のなす角	約 5 度
ベンゼン環と五印環のなす角	約 60 度

表 2・2 結晶構造のデータ

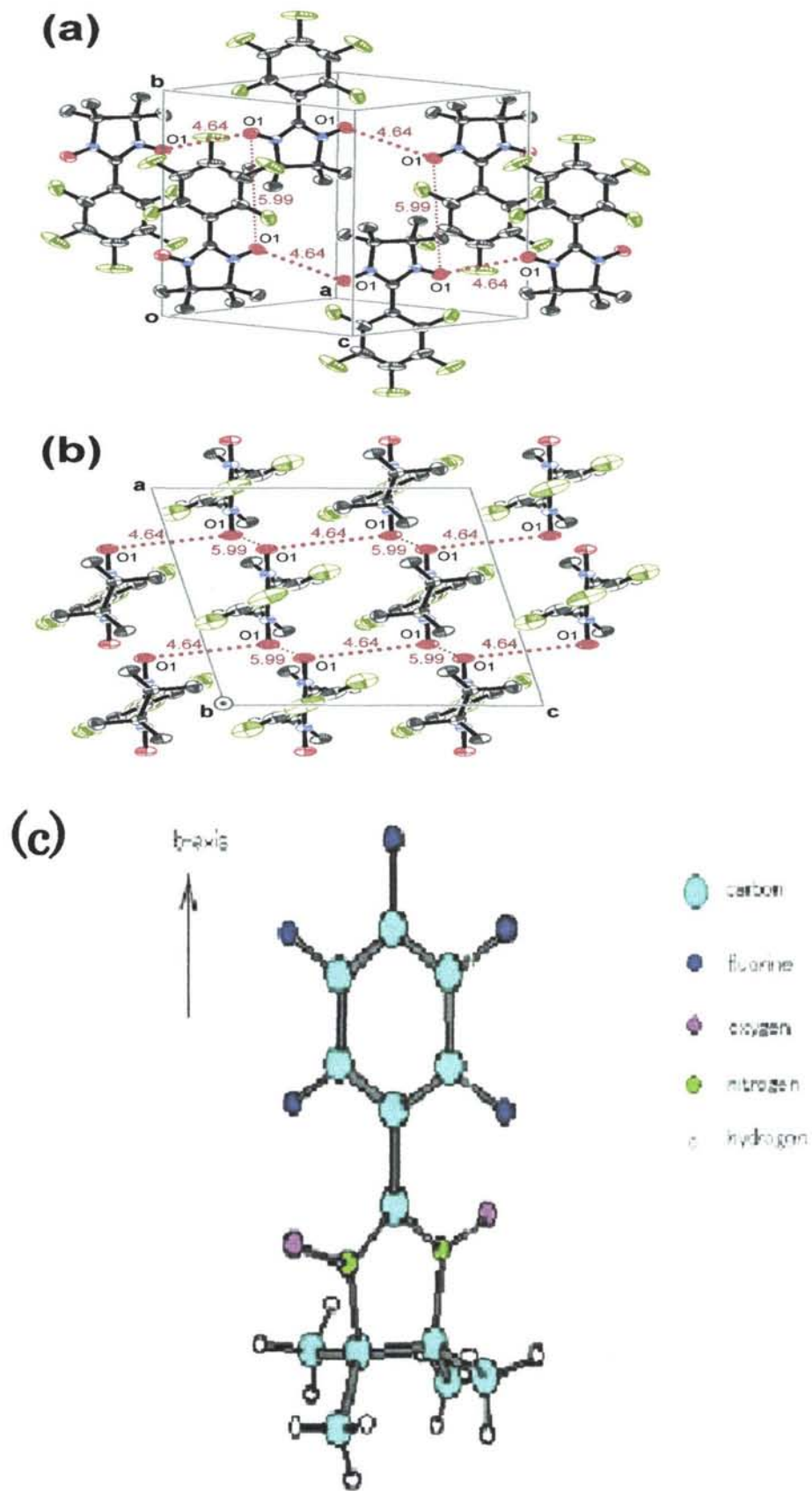


図 2・1 1 F₅PNN の(a)立体構造(b)1次元鎖構造(c)分子構造

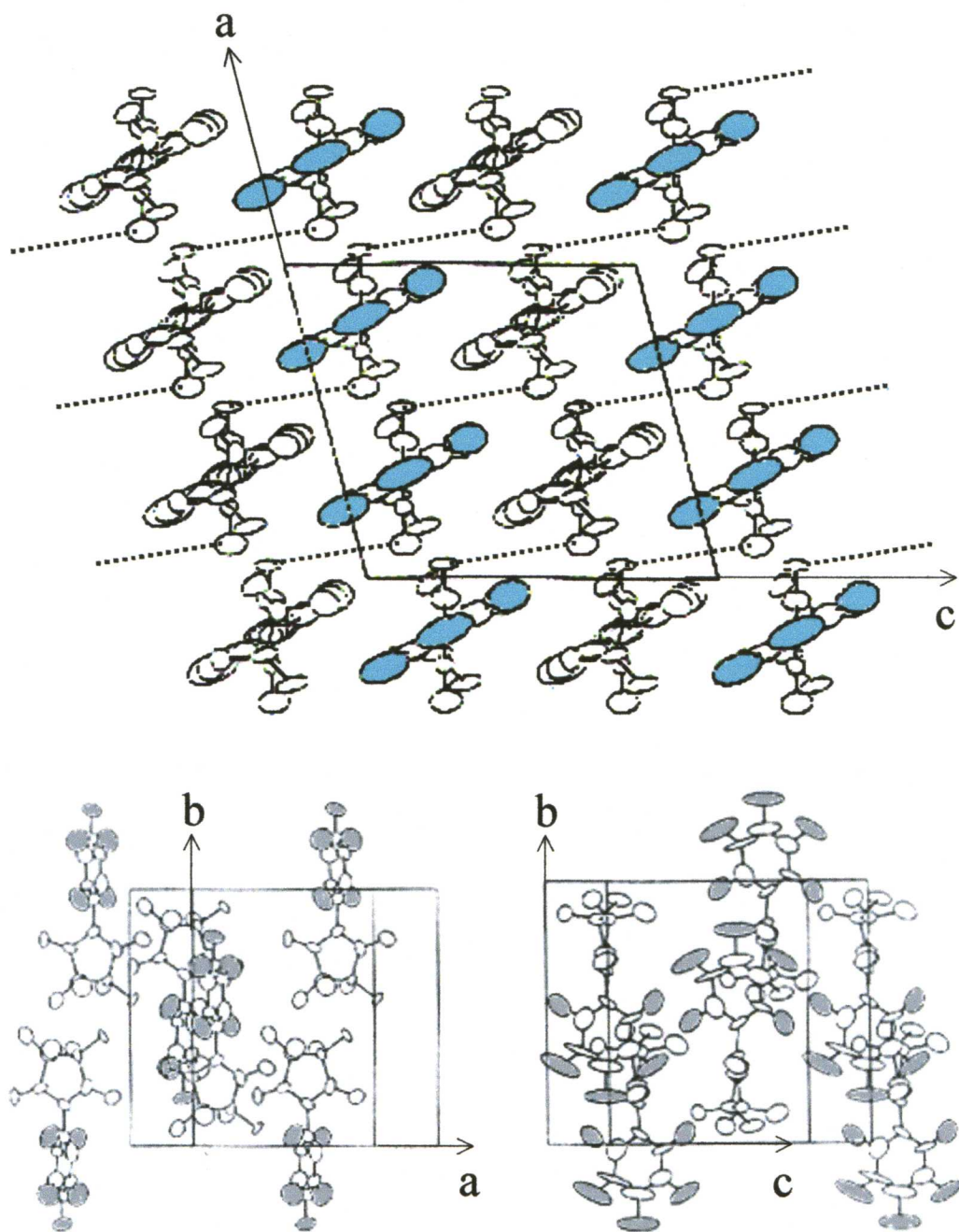


図 2・12 3つの各軸方向から見た結晶構造。フッ素原子には色をつけた。
ac 面の図(一番上の図)内の点線は 1次元鎖を示す。

2-3-3 今までに行われてきた主な研究

本物質は Nitronyl Nitroxide 系の一環と、高温でも磁性を持つ有機化合物を合成する目的で作られた物質であり、室温でも安定なラジカル電子をもち、五印環上部の置換基を変えることでさまざまな性質を持つ有機分子を合成する事が可能である。また、5印環内部の N-O 部に起因する電子スピンは、隣接分子の電子スピンと閉じた反強磁性相互作用を持つことが多い。

F₅PNN に関しては磁化過程、磁化率、加圧効果などの研究が行われている。

磁化率は SQUID を用いて 1.8K から 300K まで測定されており [1]、高温では常磁性のために一定の値を取るが、低温になると値が上昇して約 3K でピークを持ち、そこから急激に 0 に向かう。このような磁化率のゼロに向かう温度依存性は、基底状態が非磁性的であり、基底状態と第 1 励起状態との間のエネルギーギャップが存在することを示す。

ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -2J \sum (\mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i} + \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1})$$

で与えられるが、数値計算結果と実験の比較から、 $2|J|/k_B = 5.6K$ 、 $\alpha = 0.4$ と見積もられている。

磁化過程は、温度を変化させ、パルス磁場中で 40T まで測定されている。[2] 実験結果を図に示す。低温で、磁場を印加していくと、約、2.5T 付近から磁化の増加がはじまり、以降、ほぼ、線形的に増加していくが、6.5T 付近で飽和する。

磁化が出だす磁場を第 1 臨界磁場(H_{C1})、飽和する磁場を第 2 臨界磁場(H_{C2})という。 $H_{C1}=2.5T$ 、 $H_{C2}=6.5T$ である。0.5K における磁化曲線からは、4.5T 付近で結合交替比 α が 0.4 から 0.5 へと変化してことを示す。

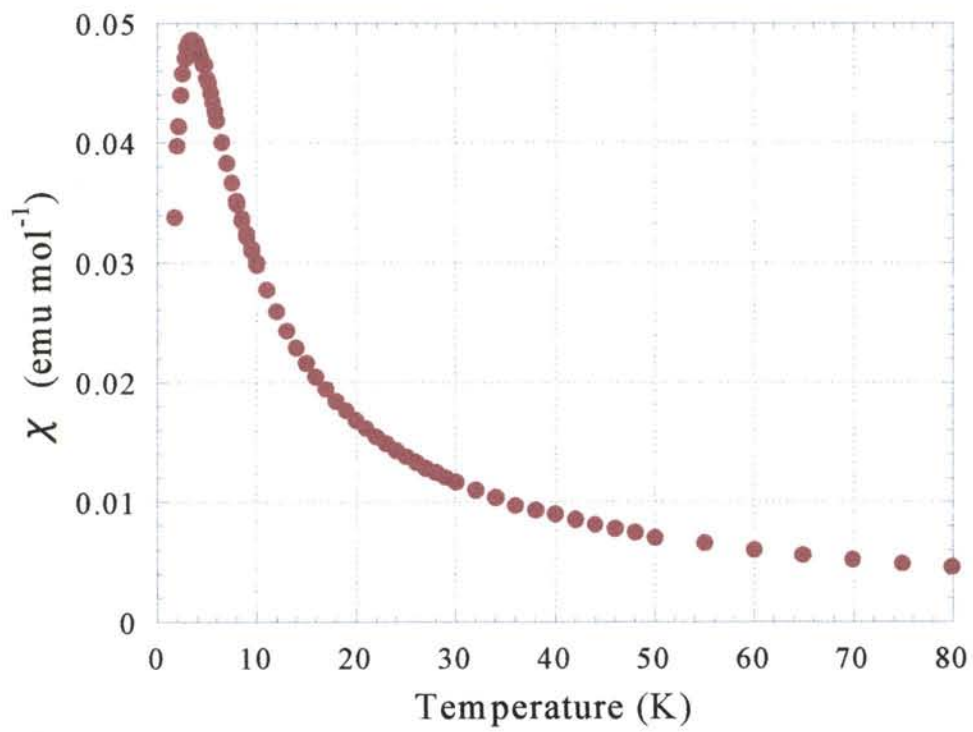


図 2・13 零磁場での磁化率。温度の低下とともにゼロに向かう

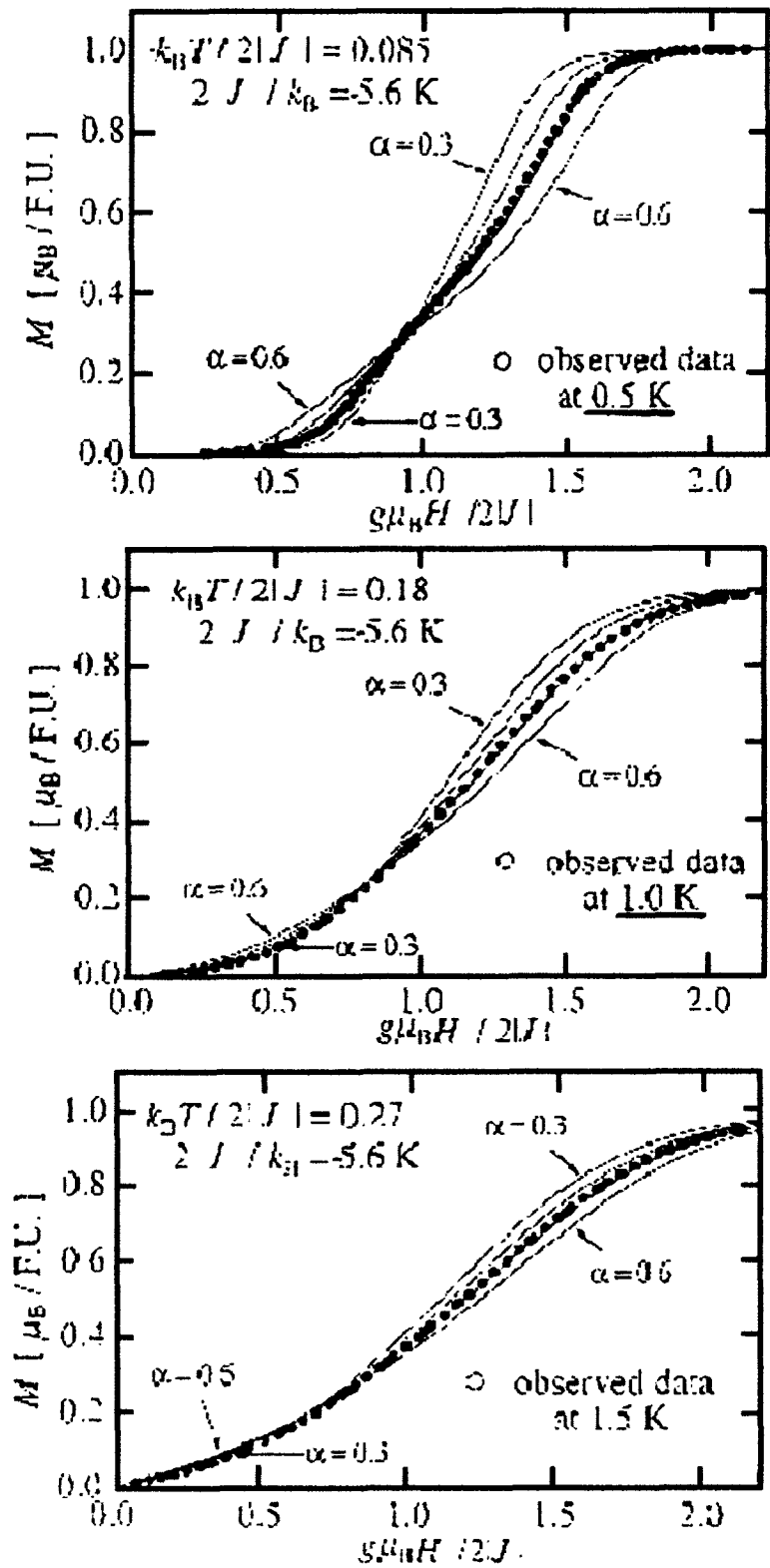


図 2・14 磁化の温度依存性。[2]より転載。

第 3 章 実験装置

§ 3-1 実験内容

ハルデンギャップ系、 $S=1/2$ 梯子系については核磁気緩和の測定がなされているが、結合交替系に関する研究は泉小波氏による結合交替系 F_5PNN の臨海磁場領域（ギャップが潰れる第1臨界磁場と、磁化が飽和する第2臨界磁場の間の領域）の各磁気緩和の測定のみである。そこで本研究では、第1臨界磁場以下（ギャップ相）でのスピンドYNAMIXSを知るために、核磁気緩和の測定を行った。

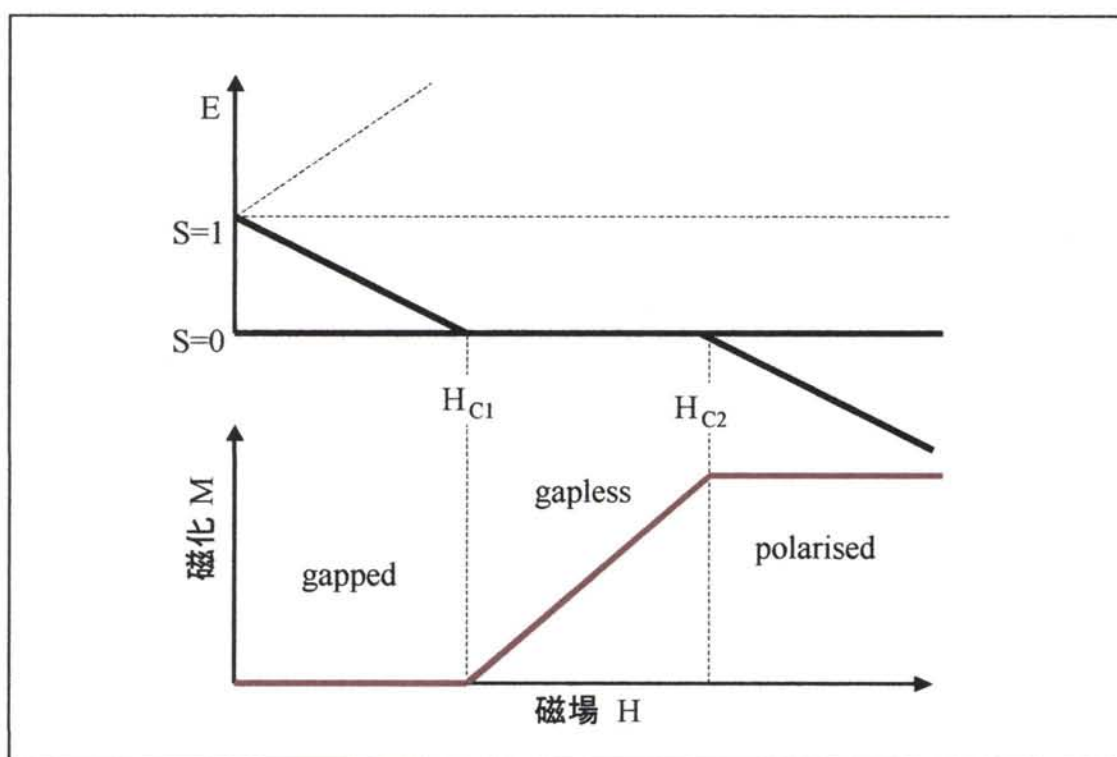


図 3・1 固有エネルギーと磁化の磁場変化

本研究の測定には、大阪府立大学準教授の細越裕子先生と京都大学人間環境学研究科技官の酒井尚子先生の合成による F_5PNN の多結晶を用いた。

実験ではパルス核磁気共鳴法を用い、分子の動的性質を知るため核スピン-格子緩和時間(T_1)の測定を、温度領域(100K~0.5 K)において 1T~2.0T の外部磁場域で行った。

ヘリウム温度域 (1.5K~4.2K) の実験は本学中村研究室のパルス核磁気共鳴装置と電磁石を用いて行った。尚、高温領域 (4.2K~70K) の実験は、あわせて、

温度コントロール装置を用いて行った。製品名等は後述する。

また、超低温域 (1.5~0.5K) の実験は、共同研究の一環として、福井大学遠赤外センター藤井裕研究室の超伝導磁石とヘリウム III 循環装置、パルス NMR 装置を用いて行った。あわせて高温域 (4.2K~70K) の測定も行った。

使用した装置の品目と製品型式は以下の通りである。

MATEC PULSE MODULATOR&RECEIVER MEDEL 6600

MATEC R.F.PLUG - IN MODEL 765

Panasonic Synthesized Signal Generator

Panasonic OSCILLOSCOPE VP - 5514A

MICRO DEVICE 電磁石 (2T) MME - 20 型

MICRO DEVICE Preamplifier

MATEC MODEL 254 BROADBAND PRE - AMPLIFIER

BOXCAR INTEGRATOR MODEL BX - 530AS

東亜電波レコーダーINRp - 9000

Dewar (inside,outside)

大型ロータリーポンプ ULVAC EC803 PKS030

真空排気セット ULVAC UPC - 250F

234D Temperature Monitor

Cemox™ Resistance Temperature Sensor CX - 10XX - AA Package

TYPE 3036X-Y RECORDER

実験装置の測定系の様子を図 3・2 に示す。測定系は大きく分けて高周波電流を出力する「送信系」、NMR 信号を受信し、増幅、検波する「受信系」、送信コイル、受信コイル、メインコイル、試料を取り付ける「プローブ」、外部から静磁場を加えるための「電磁石」である。

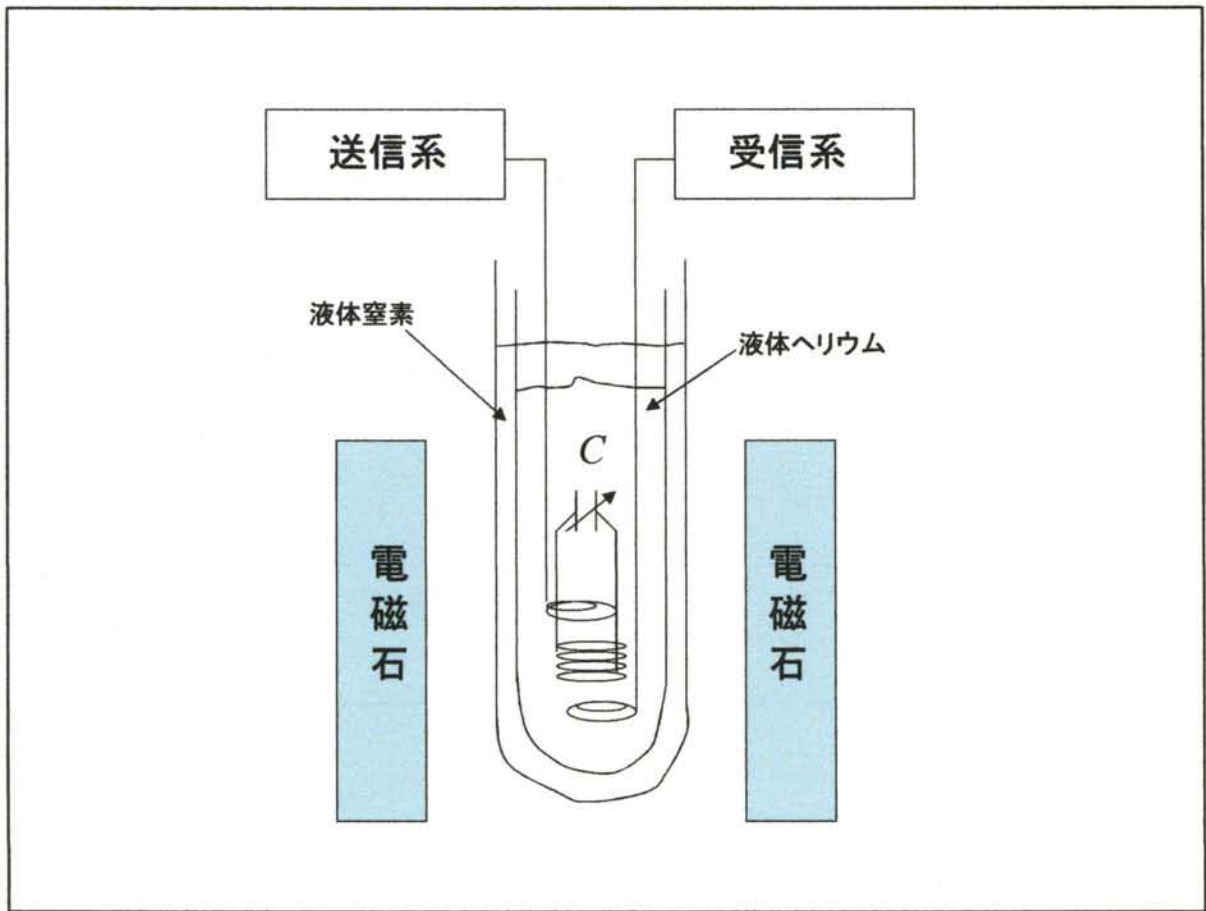


図 3・2 測定系の模式図

§ 3-3 実験方法

強い SEO 信号を観測するために、ダイレクトに共鳴周波数の感度を調節できる共鳴回路をプローブの先端に取り付けた。この共鳴回路は 2~3 ターンの送受信コイル (V_{exitor} 、 V_{reciever}) と、試料にフィッティングさせるメインコイル (本研究では 30~60 ターン) からなり、コイルの巻き数や面積を調整することによってより細かく信号の感度を変えることができる。(図 3・3) これは電磁気学の基礎的な式 $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ によるものである。

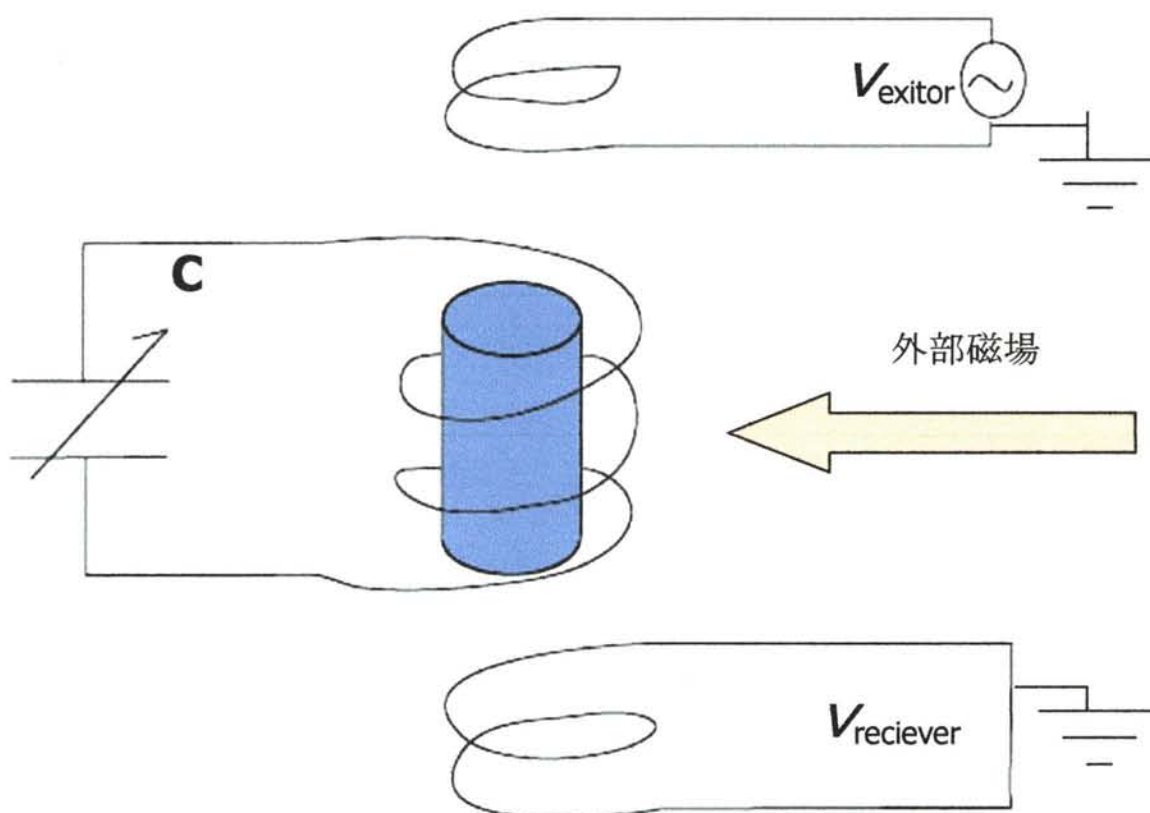


図 3・3 送受信コイルとメインコイル

また、サンプルは外部磁場と垂直方向に磁束を誘導するように付けたメインコイル内にいれ、外部磁場の対称性が最も良い、電磁石の中心部にサンプルが位置するようにセッティングした。本研究では主にこの 3 コイル方式を用いて実験を行った。

また、以下に NMR 装置のブロック図 (図 3・4) を示す。

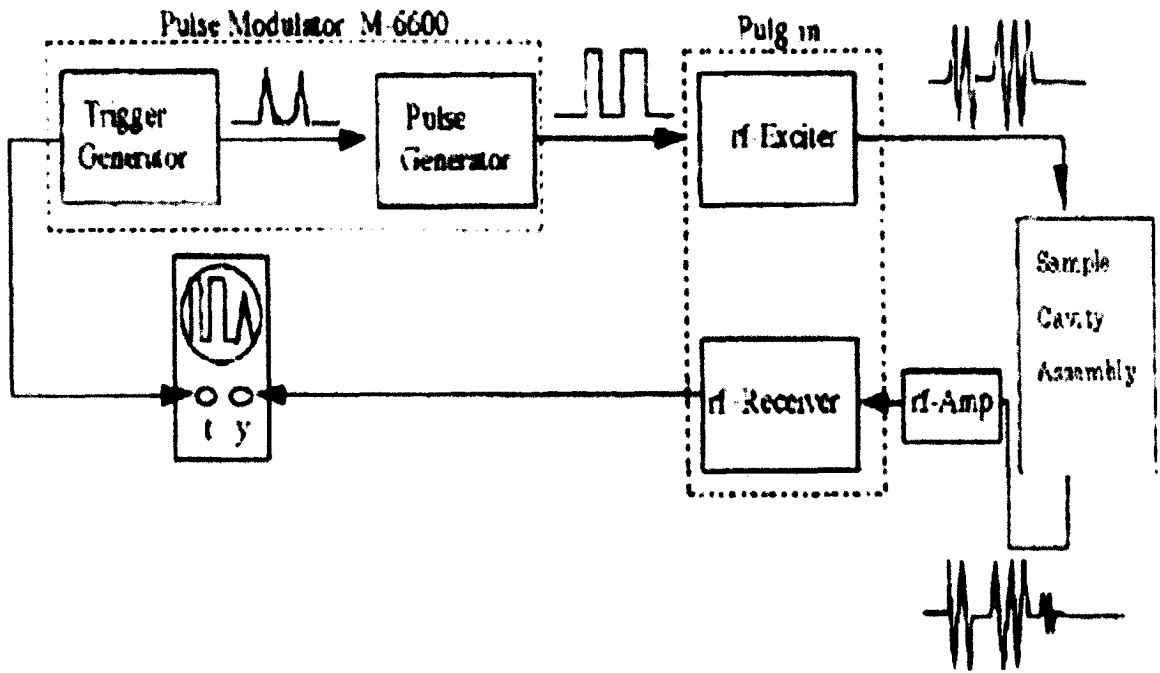


図 3・4 NMR 装置のブロック図

第4章 実験結果

§ 4- 1 NMR スペクトル

実験は多結晶で行ったので、 ^{19}F の種類の同定は出来なかった。NMR スペクトルは、高温域ではシャープな1本であるが、低温では線幅が広がるとともに NMR 級数線が大きく2本にスプリットする兆候も観測されたが、多結晶での実験のために、完全な NMR 吸収線の分離は観測できなかつた。実験結果の一例を図4・1に示す。

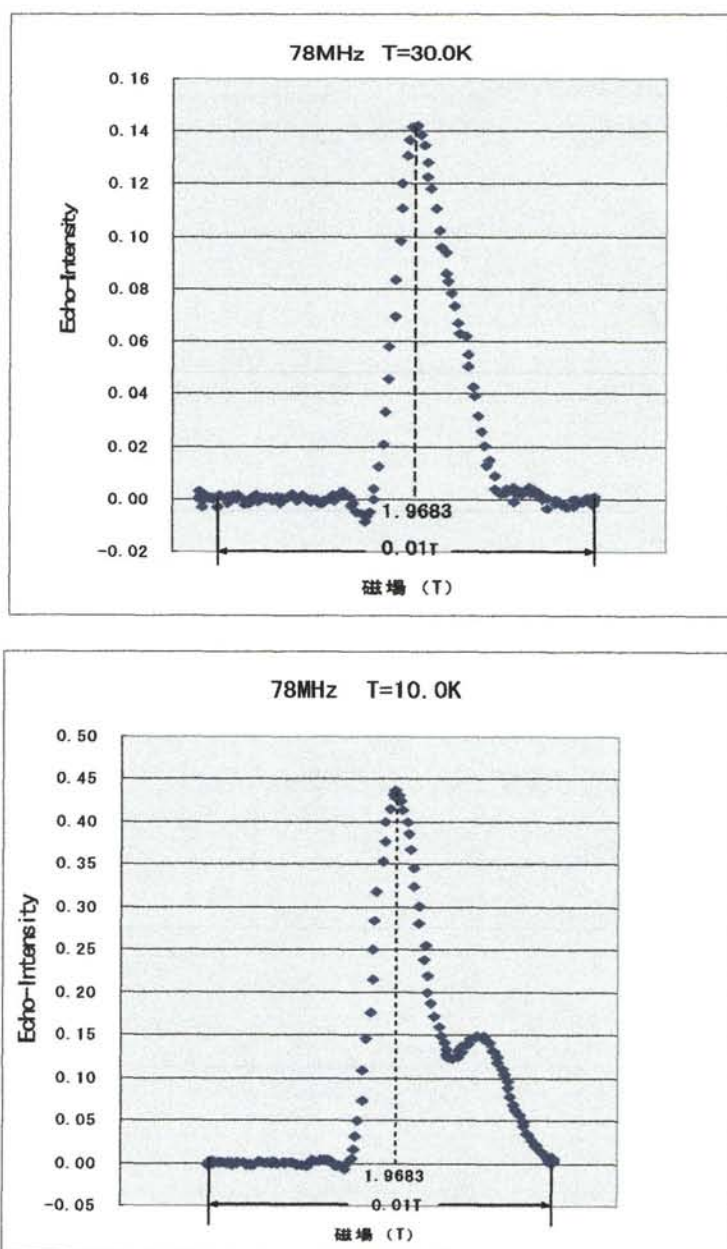


図4・1 78MHzにおけるNMRスペクトラ

§ 4- 2 緩和率

緩和率はスプリットした吸収線についてはピークの1つの磁場を設定して、温度依存性の測定を行った。尚、参考までに、磁場を調整し、別のピークに設定して測定を行った。サイトの違いを反映して、緩和率の大きさに相違がでることが分かったが、詳細な温度依存性の測定は行わなかった。

第2章で説明したように、核スピンの磁化を飽和させたあと、 t 秒後の磁化の大きさ $M(t)$ の回復が、時定数 T_1 で単一指数関数的であると、次の式に従う。

$$M(t) = M_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\}$$

M_0 は核磁化の熱平衡値である。

緩和時間は、2つの方法で求めた。1つは $M(t)$ を時間 t の関数として測定し、この式にフィットするように、最小2乗法で T_1 と M_0 を決めるもので、もう1つはあらかじめ M_0 を測定しておくものである。いずれも、単一指数関数的回復を仮定したものである。上式は、

$$\ln \frac{M_0 - M(t)}{M_0} = -\frac{1}{T_1} t$$
$$\log\left(1 - \frac{M(t)}{M_0}\right) = -\frac{\log e}{T_1} t$$

となるので、右辺の測定値を時間に対して半対数でプロットすると、傾き $-\frac{\log e}{T_1}$ から T_1 の評価が出来る。

測定例を図4・2に示す。あきらかに、回復は実験誤差の範囲で単一指数関数的回復を持つことがわかる。行った実験の温度域と磁場域は下記の通りである。

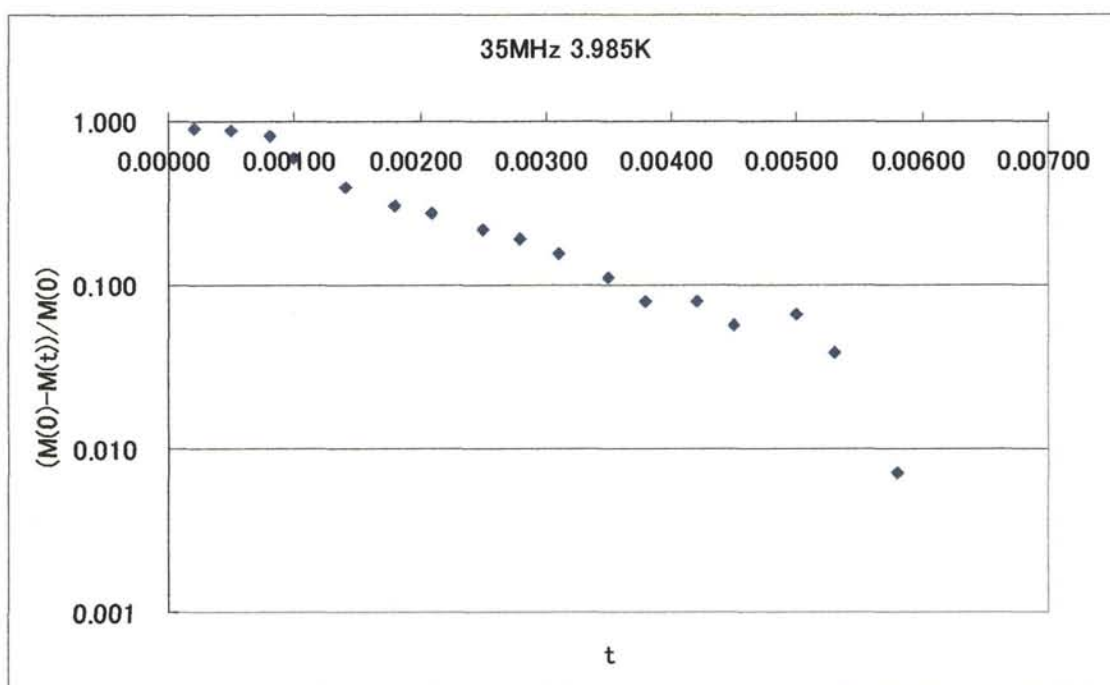
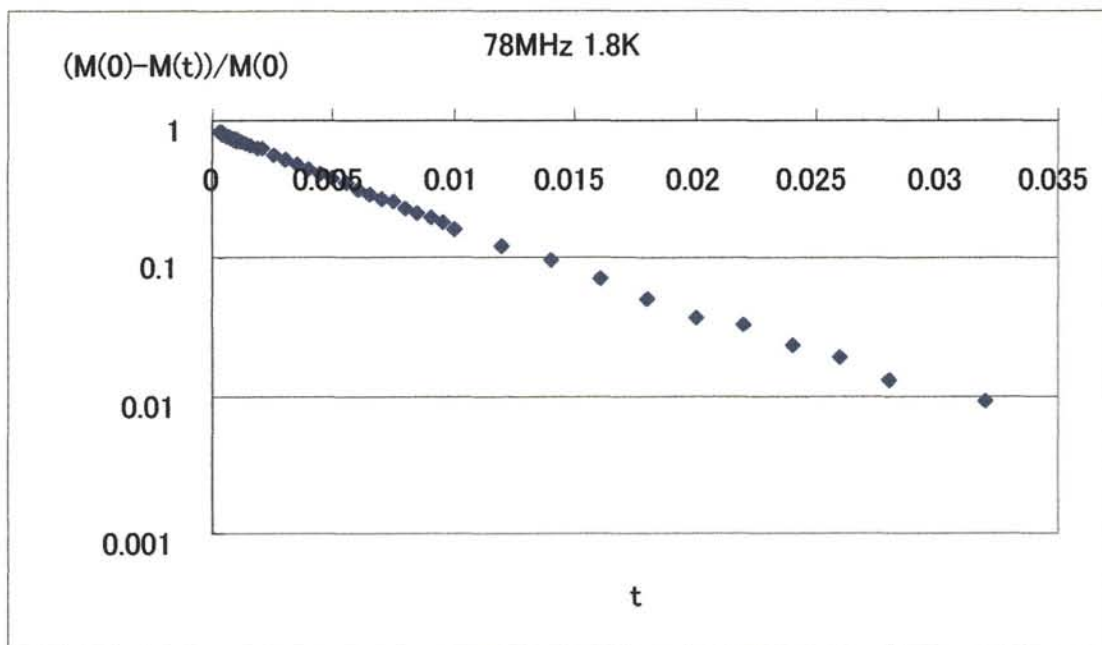


図4・2 核磁化の回復

4-2-1 緩和率の温度依存性

温度領域として大きく分けて

1. ヘリウム温度域 (ヒーター使用) (4.2K~70K)
2. ヘリウム温度域(1.5~4.2K)
3. ヘリウム3 温度域(0.5~3K)

の3つに分けて実験を行った。

結果を見やすくするために、まず以下に全体 (0.65~1.95T) の実験結果と実験で得られた定性的な傾向をまとめる。

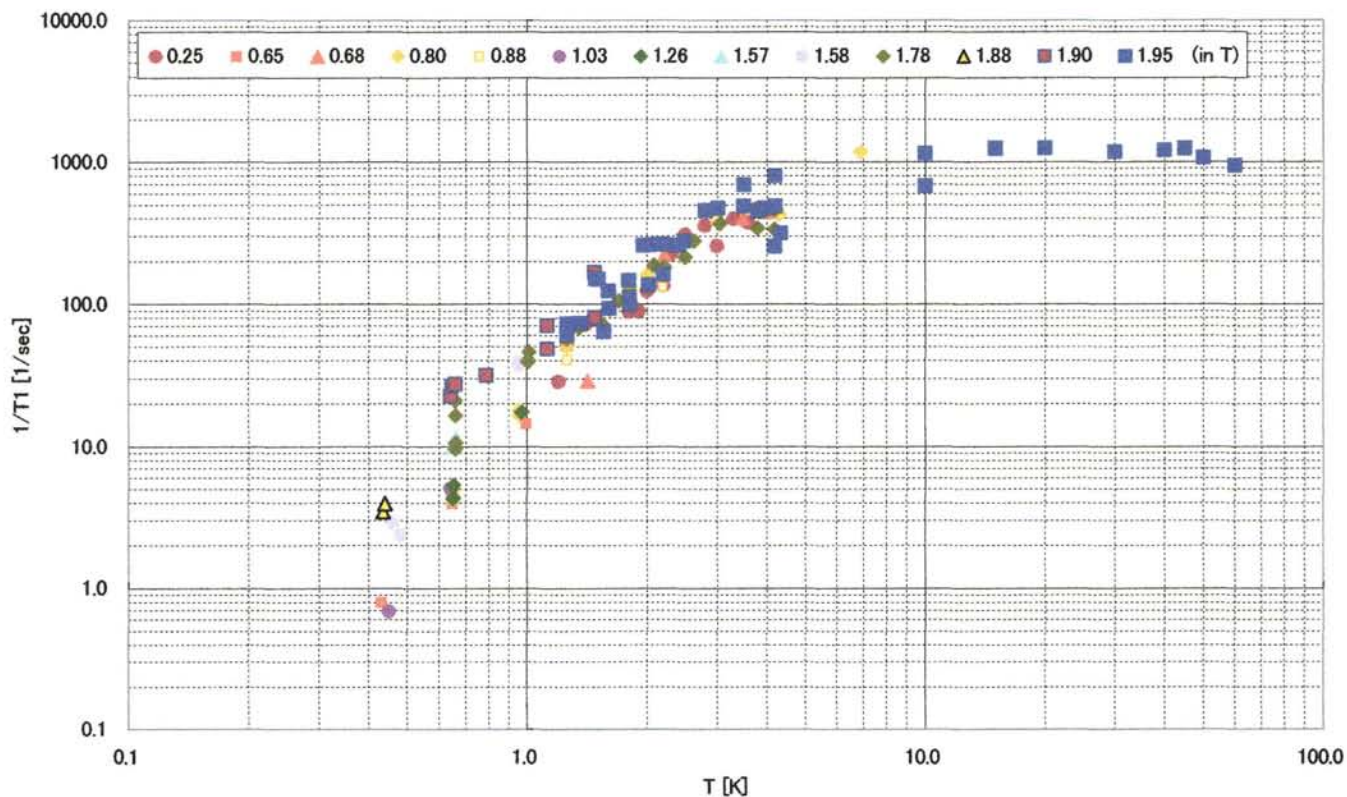


図4・3 全体の実験結果 両対数プロット

図4・4は、78MHzの温度依存性で、温度を横軸で、 $\log(1/T_1)$ をとり、半対数グラフでプロットしたものである。

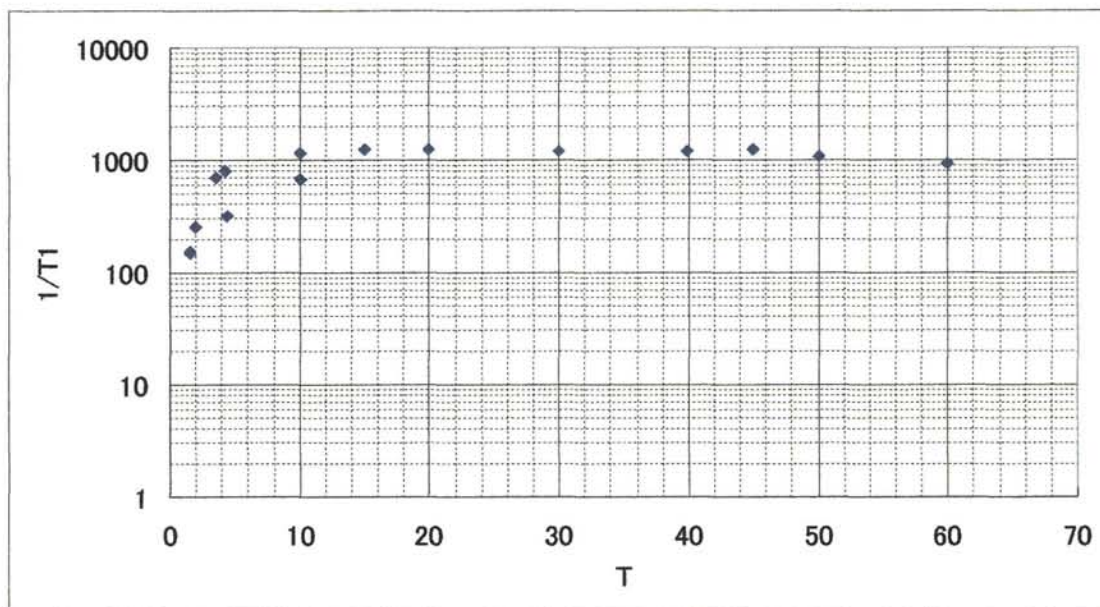


図4・4 78MHzの温度依存性

70K から 7~8K までは、緩和率はほとんど温度依存せずに一定の値を示す。5K と 10K 付近の2点のデータは、スペクトル観測で見られたピーク位置の異なる信号の緩和率で、サイトの違いを反映していると考えられる。

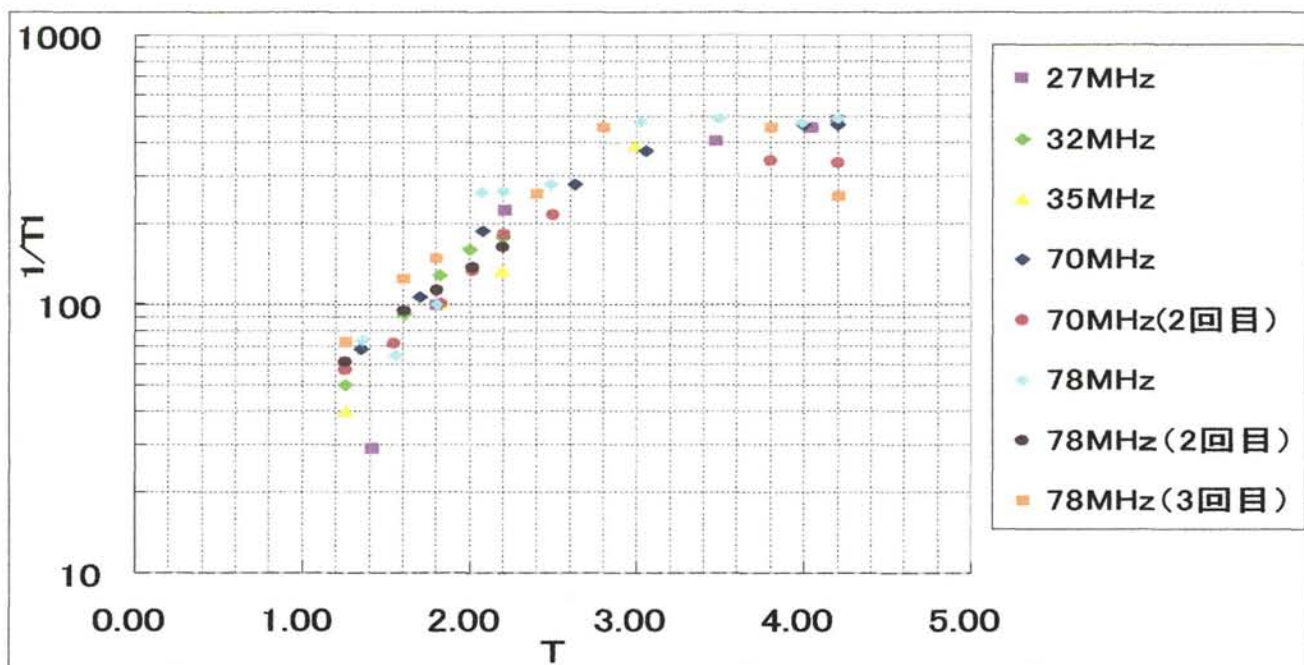


図4・5 ヘリウム温度域の温度依存性 (27M~78MHz)

図4・5は、ヘリウム温度域で、測定周波数（磁場）を変えて測定した温度依存性である。明らかに、温度の低下につれて緩和率は単調な減衰を示すが、1.5K 近くの温度域までほとんど磁場依存性がないことがわかる。さらに温度依存性を調べるために、0.5K までの超低温域までの温度依存性の測定を行った。

図4・6は 78MHz (1.95T) ~26MHz (0.65T) で測定した、超低温域までの温度依存性を温度を横軸に半対数プロットしたものである。

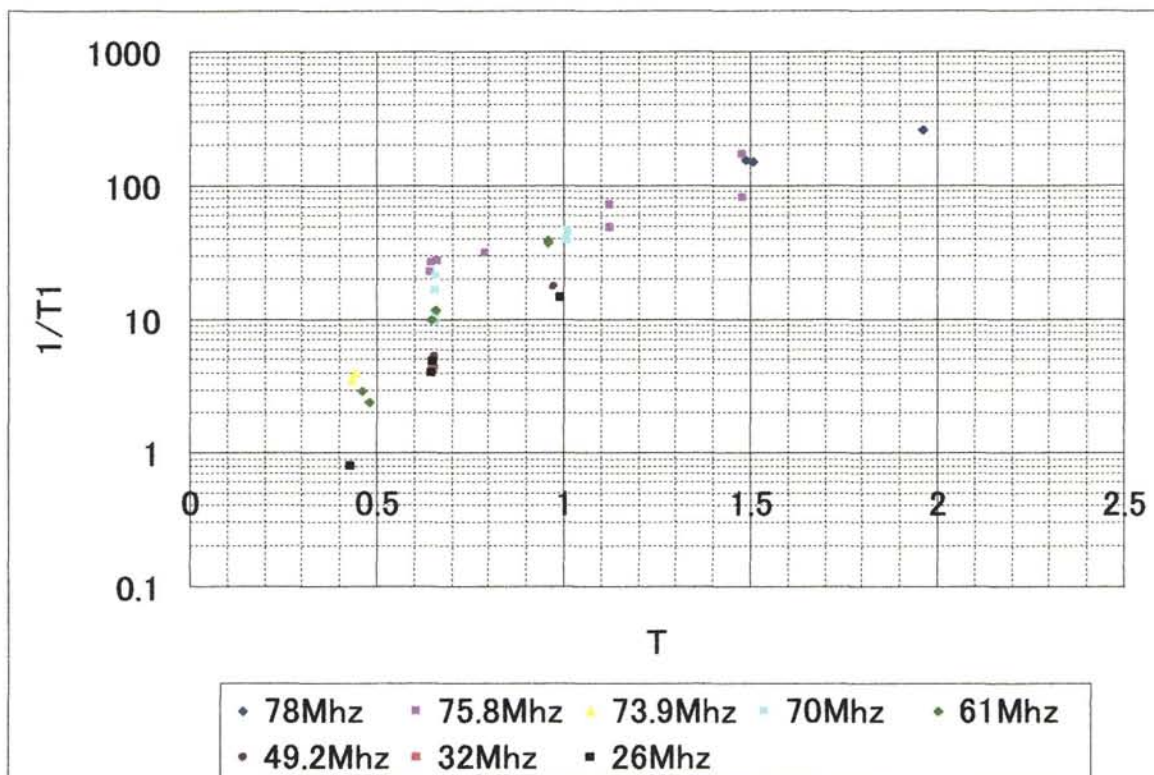


図4・6 ヘリウム3超低温域での温度依存 (26M~78MHz)

1.5K 以下の超低温では、温度依存性は極めて顕著になる。さらにその傾向を見やすくするために、温度の逆数 $1/T$ でプロットした結果を図4・7に示す。

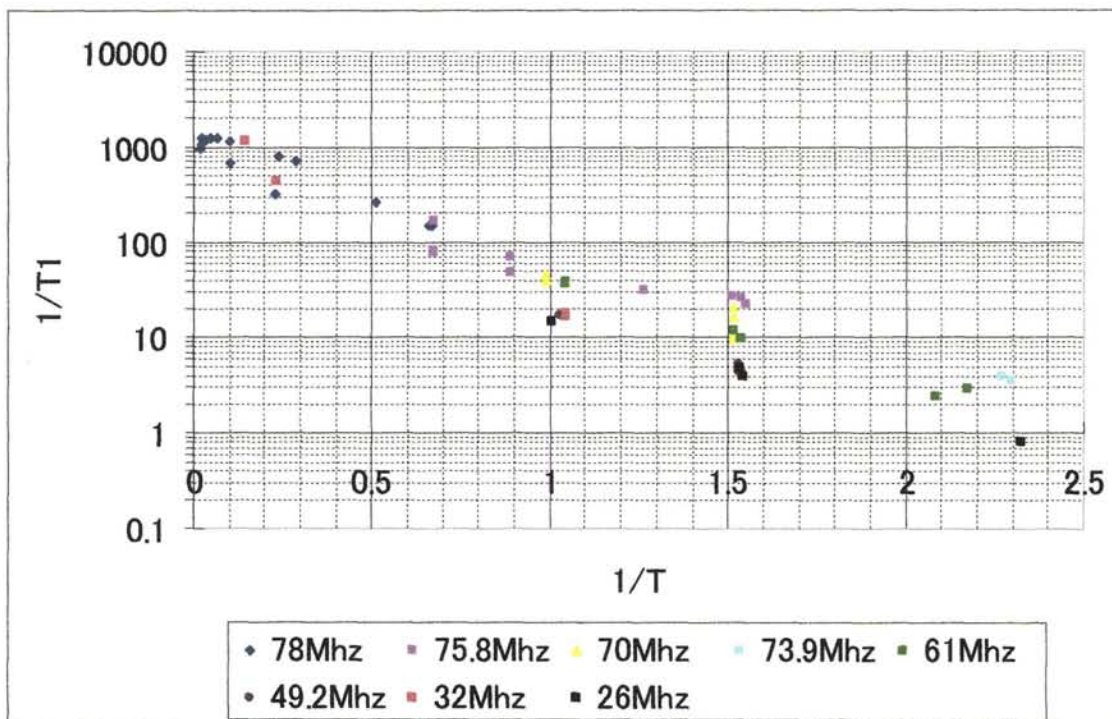


図4・7 温度の逆数でのプロット

4K~1.0Kの温度域と1.0K以下の温度域で比べると、明らかに、高温側のほうが依存性が顕著であることがわかる。つまり、5K~1.0Kの著しい依存性に比べて、1.0K以下の依存性は少し緩やかになる。これは、1.0K近傍での緩和のメカニズムのクロスオーバーが起こることを示唆している。

4-2-2 緩和率の磁場依存性

次に、磁場依存性について図4・8は、図4・7にさらに観測結果をふやしたプロット上に、その傾きを実線で表したものである。

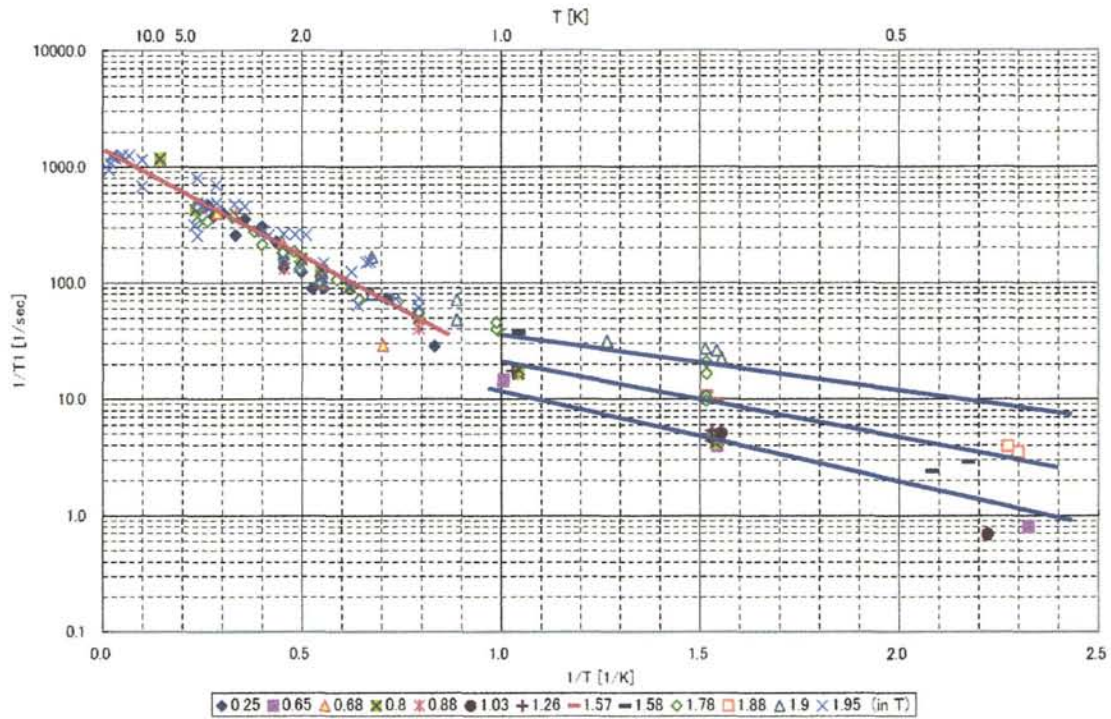


図4・8 低温での磁場依存性

図4・8からわかるように、5.0K~1.0K の範囲では、磁場に対して緩和率は依存性を示さないが、1.0K より低温では、磁場依存性が現れる。これも、1K 以下の超低温度域では、緩和のメカニズムのクロスオーバーが起こることを示唆している。

以上の実験結果について、次章で解析を行う。

第5章 解析と考察

この章では、本研究の実験により得られた、 ^{19}F の核磁気緩和率の結果についての解析と考察を行う。

§ 5-1 内部磁場の評価

^{19}F のサイトの内部磁場はほとんどがその N-O 部分に存在するラジカル電子による。一部分がベンゼン基に広がるので、フッ素原子との超微細相互作用が発生する。

一般的にベンゼン環内に流れ込んだ電子の密度は、p(パラ)と o(オルト)の位置にあるフッ素原子へ同程度の密度で多く存在し、m(メタ)の位置にあるフッ素原子へはほとんど存在しないと考えられ、電子密度の計算でも同様の結果を得た。

一方、N-O 部分に存在する大部分の密度からは双極子相互作用を受けるが、ラジカル電子の広がりのために、その数値的評価は難しい。

また、実験は多結晶で行ったので、スペクトルのシフトの角度依存性からの実験的な評価も難しく、内部磁場の成分の評価は行わなかった。

§ 5-2 緩和率の解析

核磁気緩和は、簡単には、核スピン系のエネルギーが格子系からまわりの熱浴へと流れる過程である。格子系は電子スピン系と格子振動に分けられるが、磁性体では電子スピン系の影響が圧倒的に大きく、核スピン系から放出されるエネルギーは全て電子スピン系が受け取るものとしてよく、格子系は、電子スピン系だけ考えればよい。エネルギーの流れを図5・1に示す。

格子系の熱揺らぎ

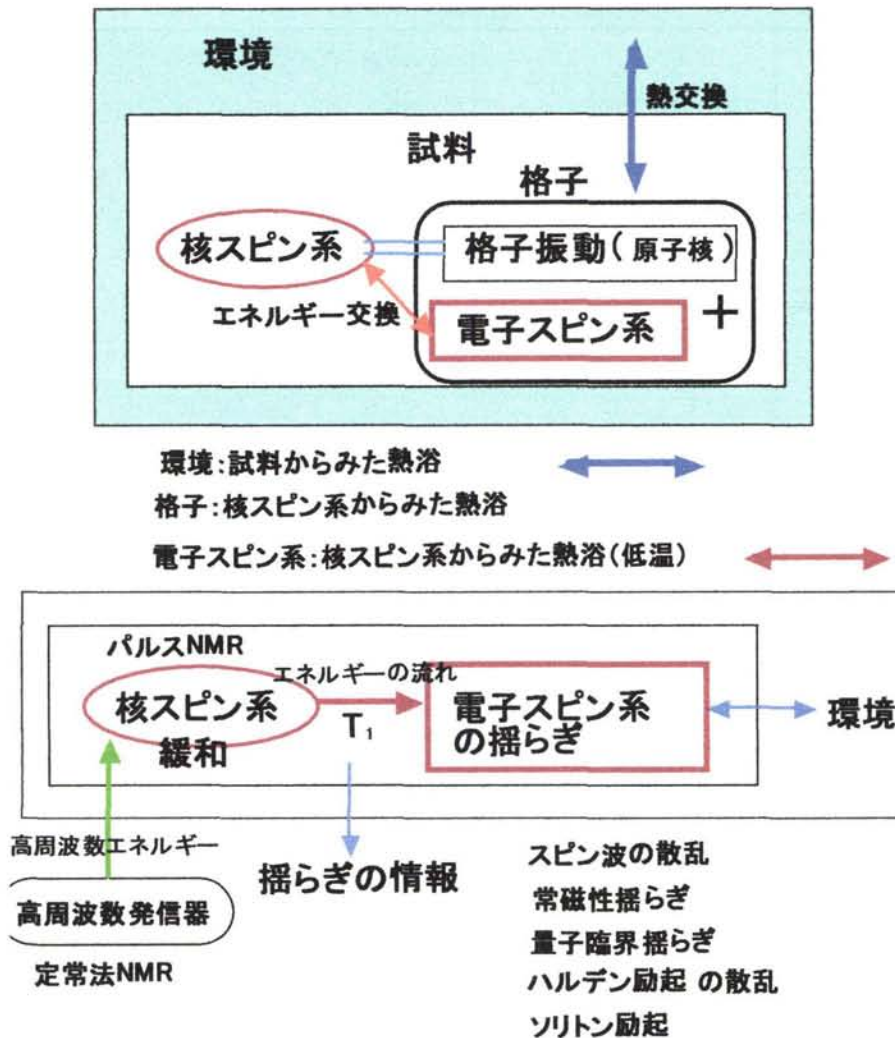


図5・1 緩和の機構を示すダイアグラム

従って、核磁気緩和時間を測定することにより、格子系としての電子スピン系の磁氣的励起や磁気揺らぎについての知見を得ることが出来る。ここで重要

なことは、核スピンの反転（緩和）に伴うエネルギーのユニット $\hbar\omega_N$ は、極めて小さい ($\mu\text{K} \sim \text{mK}$) ので、エネルギー保存の観点から、電子スピン系の揺らぎのエネルギースペクトルも同程度であることが要請される。特に低温で緩和が磁気励起の散乱による場合は、2個または、3個のスピนว波が同時に関わる過程の存在が必要になる。図5・2に模式図を示す。

F_5PNN の場合、緩和率の一般的な表式は、常磁性的ゆらぎの大きい高温域 (3K 以上) と磁場中の磁気励起がはっきりしてくる低温域 (3K 以下) で異なるとしてよいであろう。

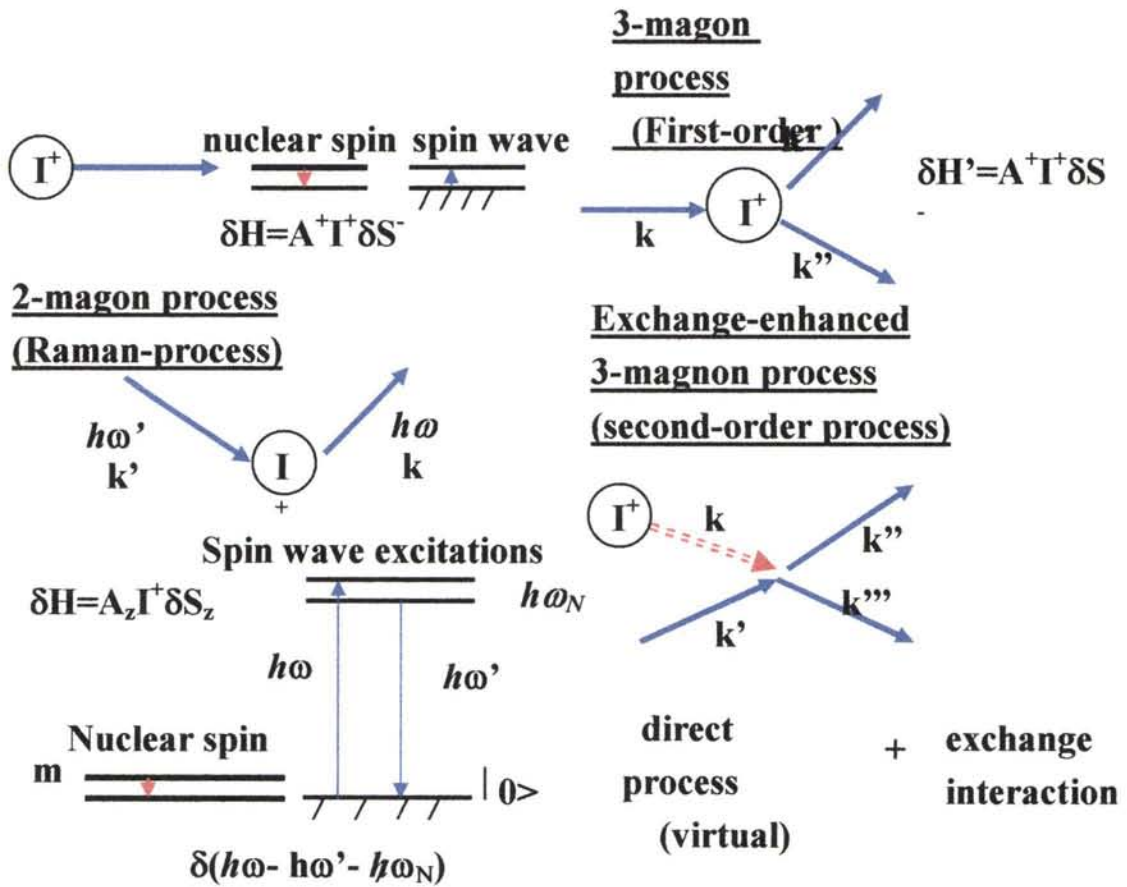


図5・2 2-マグノン過程と3-マグノン過程の模式図

緩和率の一般論

緩和を考えると、核スピン系は熱平衡にあるとする。従ってすべてのスピンの状態が同じ状態であるとして、1つの核スピン (I とする) に着目して考えればよい。核スピンと電子スピンの磁氣的相互作用は、超微細相互作用と周りの電子スピンとの双極子相互作用を考える必要がある。相互作用の時間依存項が緩和に関わる。

今、核の位置における内部磁場の揺動成分を摂動論に基づいて、核の位置 i 番目電子スピンを \vec{S}_i とする。核スピンの磁氣的相互作用のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \delta \mathcal{H}(t) \\ \mathcal{H}_0 &= -\gamma_N \hbar I_z \cdot (H_0 + \langle H \rangle_N) \\ \delta \mathcal{H}(t) &= -\gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \delta \vec{H}(t)\end{aligned}$$

とあらわされる。 \mathcal{H}_0 は、主ハミルトニアンである。外部磁場と平均双極子内部磁場の和とのゼーマン相互作用で、 $\omega_N = \gamma_N (H_0 + \langle H \rangle_N) = \omega_0 + \delta\omega_N$ で外部磁場下での共鳴周波数が決まる。常磁性体の場合は、 $\langle H \rangle_N \ll H_0$ 、 $\delta\omega_N \ll \omega_0$ があるので、通常は、共鳴周波数はほとんど外部磁場で決まる。

一方、 $\delta H(t)$ は、内部磁場の揺らぎ成分に起因する摂動ハミルトニアンで、この揺らぎ成分が緩和に寄与する。さらに、スピン成分で書きなおすと、

$$\delta \mathcal{H}(t) = -\gamma_N \hbar \{ I_z \cdot \delta \vec{H}_z(t) + I^+ \delta H_-(t) + I^- \delta H_+(t) \}$$

と表されるが、緩和は、核スピン系の量子数の ± 1 に対応するので、上式のうち、第2項と第3項が緩和には寄与し、摂動論を用いることにより、緩和率は揺動磁場の共鳴周波数のフーリエ成分で次式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_N t} \langle \{ \delta H^+(t) \delta H^-(0) \} \rangle dt$$

次に、 $\delta H(t)$ の要因は、電子スピンの揺らぎに起因するので、電子スピンを用いて、次のように表される。

$$\delta H^+(t) = -\frac{1}{\gamma_N \hbar} \sum_i \{ A_i^{(++)} \delta S_i^+(t) + A_i^{(+-)} \delta S_i^-(t) + A_i^{(++z)} \delta S_i^z(t) \}$$

$$\delta H^-(t) = -\frac{1}{\gamma_N \hbar} \sum_i \{ A_i^{(-,+)} \delta S_i^+(t) + A_i^{(-,-)} \delta S_i^-(t) + A_i^{(-,z)} \delta S_i^z(t) \}$$

ここで $A_i^{(++)}$ 等の係数は、 i 番目の電子スピンと核との双極子相互作用テンソルの対応する成分である。上式から分かるように、結合定数がゼロでない限り、スピンの揺らぎの z 成分と横成分の揺らぎから緩和が起こる。核と電子スピン間の相互作用が磁気双極子相互作用の場合は、 z 成分と横成分の結合定数がゼロでなくなるので、2つの擾動項から異なる緩和機構が現れる。

常磁性的ゆらぎによる緩和

高温域では常磁性的揺らぎが激しいが、全く個々のスピンの独立ではなく、多体効果により、ある程度のスピン相関が発達しているため、揺らぎの取り扱いとしては、揺らぎ q を導入し、スピン変数をあらゆる波数 q の波のフーリエ成分 S_q の和として表すことが出来る。つまり、

$$\bar{S}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \bar{S}_l \exp(-i\omega_q x)$$

を導入する。ここで、 N は格子の数で、 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ は規格化定数である。 \bar{S}_q を用いる

と、緩和率の表式は、次のようになる。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_z + \left(\frac{1}{T_1} \right)_\perp$$

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_\nu = \frac{\gamma_N^2}{2} \sum_q A_q^\nu A_{-q}^\nu \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{ S_q^\nu(t) S_{-q}^\nu(0) \} \rangle \exp(-i\omega_N t)$$

但し、 $\nu = z, \perp$ は、スピンの z 方向（外部磁場方向）、横方向（磁場に垂直）の成分を意味し、その方向の揺らぎによる緩和率である。また、 A_q^ν は、結合定数のフーリエ級数である。ここで、乱雑位相近似を用いて、異なる波数の揺らぎの相関は無視した。

さらに、**揺動散逸定理**（揺らぎの相関関数と揺らぎの緩和を結びつける関係式を与える）によると、上式における、スピンの時間相関関数のフーリエ変換

は、次の式に従って、スピンの時間的緩和（減衰）関数のフーリエ変換 $R_q^v(\omega)$ に書きかえられる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \{ \langle S_q^v(t) S_{-q}^v(0) \rangle \} \exp(-i\omega_N t) = E(\beta) \cdot R_q^v(\omega) \quad (\beta = 1/k_B T)$$

$$E(\omega) = \frac{1}{2} \hbar \omega \coth\left[\frac{1}{2}(\beta \hbar \omega)\right]$$

$$R_q^v(\omega) = \frac{1}{(g\mu_B)^2} \chi^v(q) \int_{-\infty}^{\infty} f_q^v(t) e^{-i\omega_N t} dt$$

$$f_q^v(t) = \frac{R_q^v(t)}{R_q^v(0)}$$

ここで、 $\chi^v(q)$ は、揺らぎの波数 q に依存する磁化率、 $f_q^v(t)$ は規格化された時間減衰関数である。

特に、実験の温度範囲では、 $\hbar\omega_N \ll k_B T$ であるので、 $E(\omega) \approx \frac{1}{\beta} = k_B T$ となる。

ここで、 $f_q^v(t)$ として、ローレンツ型の減衰を仮定する。つまり、減衰定数を Γ_q^v （または、緩和時間 τ_q^v ）として、指数関数的な減衰をとする。

$$f_q^v(t) = \exp(-\Gamma_q^v t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_q^v}\right)$$

フーリエ変換は次式となる。

$$R_q^v(\omega) = \frac{1}{(g\mu_B)^2} \chi^v(q) \frac{\Gamma_q^v}{(\Gamma_q^v)^2 + \omega_N^2} \approx \frac{1}{(g\mu_B)^2} \chi^v(q) \frac{1}{\Gamma_q^v} = \frac{1}{(g\mu_B)^2} \chi^v(q) \frac{1}{\tau_q^v}$$

ただし、減衰定数については、電子スピン系の揺らぎが圧倒的に大きいので、 $\Gamma_q^v \gg \omega_N$ 、 $(\tau_q^v \ll 1/\omega_N)$ とした。

結合定数 A_q^v については、一般的に波数 q に関する依存性は少ないこと、また、本実験が多結晶で行ったことを考え、方向依存性も無視して一定とする。緩和率は次式で表わされる。

$$\frac{1}{T_1} = A^2 \frac{k_B T}{(g\mu_B)^2} \sum_q \chi_q$$

ここで、 $\sum_q \chi_q$ は揺らぎの成分の和であるが、これは、実験的に得られる局所磁化率 χ_0 に等しいとしてよいから、最終的に緩和率は、

$$\frac{1}{T_1} \propto T \chi_0$$

と簡単化された表式に帰着される。

以下、上の式に基づいて実験結果を解析する。 χ_0 としては、第4章でしめした磁化率の実験結果を使い、 $T\chi_0$ を求め、これと実験結果を比較する。その結果を図5・4 (§5-3) に示す。

磁気励起の散乱による緩和

低温では、常磁性的な揺らぎが消失していくとともに、第2章で説明したように、よく定義された磁気励起が熱的に励起されるようになる。1次元ギャップ系におけるこのような励起の散乱による緩和理論は、特に、1次元 Haldane ギャップ系の緩和理論として、Sagi と Affleck により、与えられた。

はじめに、 $S=1$ の磁氣的励起は、反強磁性体のスピン波の分散関係を適用すると、

$$\varepsilon_0(k) = \hbar\omega_k = \sqrt{\Delta_0^2 + (2JS)^2 k^2}$$

と表される。ゼロ磁場では3重に縮退している。それぞれ $S_z = -1, 0, +1$ に対応する。ここで、 Δ_0 はゼロ磁場でのギャップで、 k は、格子間隔の2倍を基に測る波数で、 $k=0$ (もとの格子では、 $k=\pi$ にあたる) が最低エネルギーである。励起の波数依存性は、図5・3のように表される。磁場中では、3重項は3つのゼーマン準位(ブランチという)に分裂し、分散関係は、それぞれ次のようになる。

$$\varepsilon_H(k) = \varepsilon_0(k) + c(\alpha)g\mu_B H \quad c(\alpha) = \begin{cases} +1 & (S_z = 1) \\ 0 & (S_z = 0) \\ -1 & (S_z = -1) \end{cases}$$

$S_z = 0$ のブランチをはさんで、上下に $\pm g\mu_B H$ シフトする。丁度、下のブランチのエネルギーがゼロになる。すなわち、 $\varepsilon_H(k=0) = \Delta_0 - g\mu_B H = 0$ を満たす磁場 $H = \frac{\Delta_0}{g\mu_B}$ が臨界磁場に相当する。

Sagi と Affleck の理論によると、3つの緩和過程が存在する。これらは、(1) Intra-Branch 過程 (2) Staggered 過程 (3) Inter-Branch 過程それぞれ、模式的には、図5・3中に表される。いずれも、核スピンの緩和に伴う磁気励起の散乱である。従って、熱的な磁気励起の存在が前提となるので、温度 T におけるボルツマン因子が重要なファクターとなる。各過程の説明と表式は、以下のようになる。

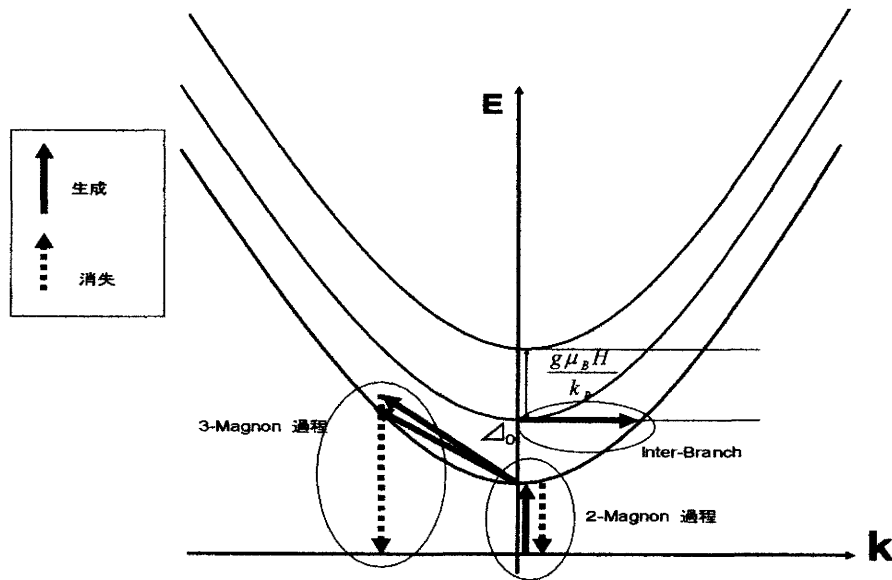


図5・3

(1) Intra-Branch 過程

明らかに、同じ Branch 内の散乱による緩和であるから、 S_q^z が保存されている。従って、

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_z = \frac{\gamma_N^2}{2} \sum_q A_q^z A^{z-q} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \{S_q^z S^{z-q}\} \rangle \exp(-i\omega_N t)$$

を適用する。この場合、 $S_z = 0$ の Branch は磁気を持たないので、緩和には関与しない。あとの $S_z = +1, -1$ の 2 つの Branch 寄与が存在し、緩和率として次式が得られる。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{low} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{upp}$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{low(upp)} = A \ln\left(\frac{4k_B T}{\hbar\omega_N} - \gamma\right) \exp\left(-\frac{\Delta_0 \mp g\mu_B H}{k_B T}\right)$$

ここで、 $\gamma = 0.58, \dots$ はオイラ一定数である。 $\ln\left(\frac{4k_B T}{\hbar\omega_N} - \gamma\right)$ の温度依存性は極めて小さいので、ほとんど、ボルツマン因子でまることが分かる。さらに、磁場が十分大きいときは、上の Branch は、下の Branch に比して、励起エネルギーが十分高いので、ボルツマン因子が小さくなりほとんど寄与しない。つまり、 $\frac{1}{T_1} \approx \left(\frac{1}{T_1}\right)_{low}$ であり、低い Branch 内のスピン波の散乱が緩和を決める。

(2) Staggered 過程

これは、同じ Branch 内の 3 個のスピン波が関わる過程である。2 つのスピン波の消失と同時に 1 つのスピン波が生成される過程と、その逆の過程、1 つのスピン波が消失し、同時に 2 のスピン波が生成される過程の 2 つが可能であるが、いずれの場合も、関与する 1 つのスピン波は、2 つのエネルギーの 2 倍以上である必要がある。このために、最低エネルギーの 2 倍である $2(\Delta_0 \mp g\mu_B H)$ に対応する、ボルツマン因子が現れ、緩和率は、定性的には、

$$\frac{1}{T_1} \propto \exp\left(-\frac{2(\Delta_0 \mp g\mu_B H)}{k_B T}\right)$$

となる。(1) の Intra-Branch 過程に比べ、ボルツマン因子が小さいために、こ

の過程が有効であるためには、さまざまな **enhancement**(エンハンスメント)効果 (増幅因子) が効く必要があるが、理論的に求めるのは極めて難しいと思われる。

(3) Inter-Branch 過程

先の2つが、同じ Branch 内のスピン波の散乱であったのに対して、この過程は、異なる Branch 間の散乱で起こる。可能な場合は、次の2つである。

$$\textcircled{1} S_z = 0 \text{ branch} \leftrightarrow S_z = -1 \text{ branch}$$

$$\textcircled{2} S_z = 0 \text{ branch} \leftrightarrow S_z = +1 \text{ branch}$$

特徴的なことは、①は、磁場の値に関係なく、 $S_z = 0$ Branch の励起エネルギー (磁場依存しない) で決まることである。①は、Upper-Branch のギャップエネルギーで決まるので、これに対応するボルツマン因子は、極めて小さくなる。従って、この過程が有効になるとすると、ほとんど磁場依存がなくなることが想定される。

§ 5-3 実験結果の解析

温度依存性

1. 温度域 (10K~70K) (70MHz (H~1.75T) の測定)

緩和率はほとんど温度依存せず一定の値を示す。周波数 (磁場依存性) もほとんど見られない。

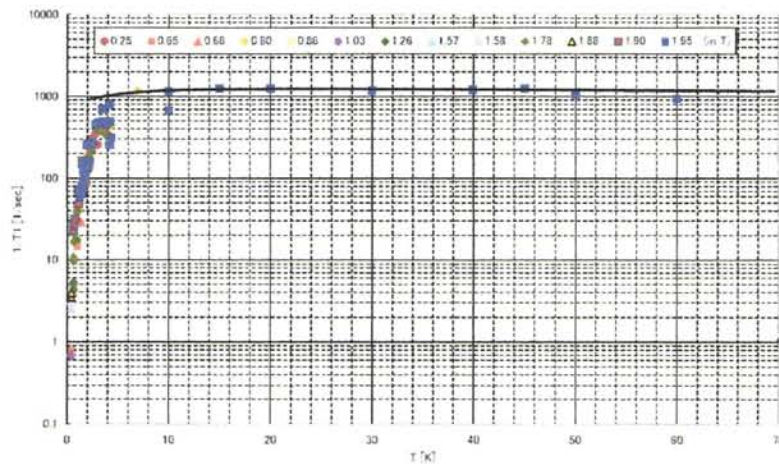


図 5・4 実験結果と常磁性ゆらぎによる緩和の近似曲線

2. 低温域 (10K~0.5K)

温度の低下につれて、緩和率はまず緩やかな減少を示し始めるが、5K から著しい減少を示す。尚、より詳細にみると、5K~1.0K の著しい依存性に比べて、1.0K 以下での依存性は少し緩やかになる。

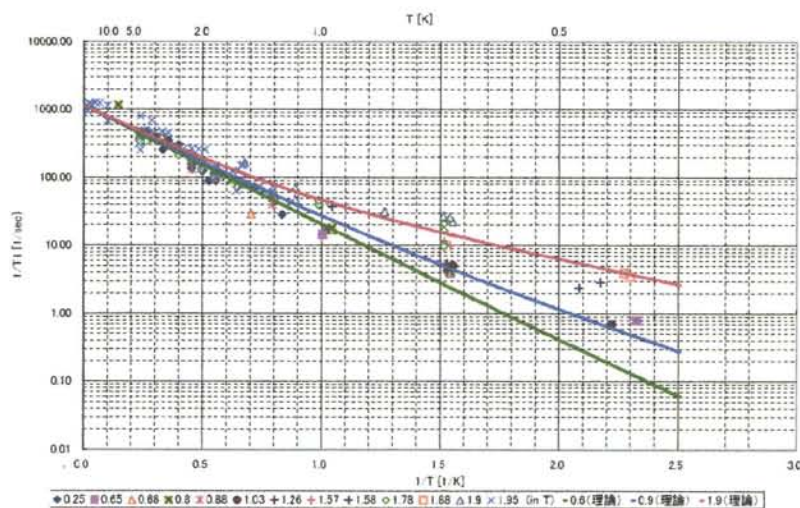


図 5・5 低温での実験結果と緩和機構のクロスオーバー

磁場依存性

1. 低温域 (5K~1K) での磁場依存性

図 5・5 からわかるように、磁場依存性はない。

2. 超低温域 (1.0K~0.5K) での磁場依存性

図 5・5 からわかるように、磁場の低下につれて緩和率は減少を示す。また、2つの緩和機構 (Inter-Branch, Intra-Branch) のクロスオーバーが起こる温度は磁場が下がるにつれ、低温側にシフトする。

第6章 まとめ

本研究では S=1/2 ハイゼンベルグ 1 次元反強磁性結合交替系 F₅PNN のギャップ相 (H<H_{C1}=2.5T) において、¹⁹F の核磁気緩和時間 T₁ の温度、並びに磁場依存性を測定した。

温度が 60K から 5~4K までの間では T₁ はほぼ一定で温度依存性が見られなかった。これは常時的的ゆらぎによる緩和

$$\frac{1}{T_1} \approx T\chi_0$$

で解釈ができる。

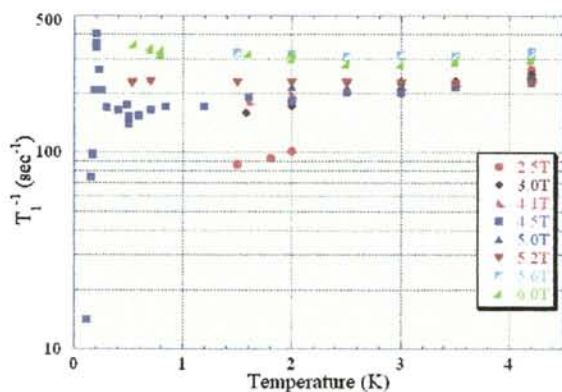
一方、ヘリウム温度域(5~4K 以下)、特に T<2.5K では T₁ は著しい温度依存が現れる。これについては F₅PNN が結合交替鎖を作る温度と近い温度であり、また、S=1 の磁氣的励起の散乱による緩和過程のひとつ、Inter-Branch 過程で解釈できる。

しかし、超低温域(~1K 以下)になるとその急激な緩和率の温度依存性は緩やかになる。更に磁場依存性が現れ、Inter-Branch と Intra-Branch のクロスオーバーとして

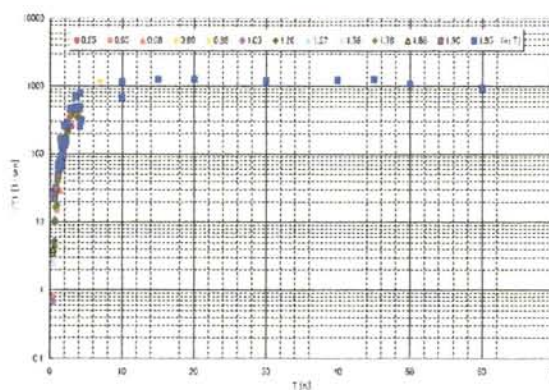
$$\frac{1}{T_1} \approx A \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) + B \exp\left(-\frac{\Delta_0 - g\mu_B H}{k_B T}\right)$$

の近似曲線を実験結果と比較した図 5・5 からもわかるように、磁場の低下(1.9~0.6T)に伴い、そのクロスオーバーが起こる温度は低下していく傾向が見られた。尚、このときのギャップエネルギー Δ₀ は 4.2K とし、結合定数 A、B の比率は 6:1 となった。

また、臨界磁場領域(H_{C1}<H<H_{C2})での緩和率の温度変化との比較として、



臨界磁場領域での緩和率の温度変化



ギャップ相での緩和率の磁場変化

上図からわかるように、臨界磁場領域での緩和率は、温度の低下に伴い上昇す

る傾向がある。しかし、本研究でのギャップ相における緩和率は、温度低下とともに下降する。これは臨界磁場領域では、磁場に誘起された磁気励起が存在しているため、温度の低下により、その揺らぎが小さくなることで緩和が起こりやすくなる。即ち、緩和率の上昇となる。一方、ギャップ相では磁場に誘起された磁気励起はなく、熱的活性化による磁気励起が存在する。したがって、温度が低下することで、その熱的活性化による磁気励起自体が起こりにくくなる。そのため緩和率は減少することとなる。

謝辞

本研究は奈良教育大学大学院、中村研究室において行なわれました。指導教官である中村元彦准教授には、研究の指導や議論だけでなく、ゼミ等で磁性や量子論の初歩からご指導いただきました。中村准教授のもとで研究に対する姿勢を身に付けることができたことを心より感謝いたします。

また、後藤喬雄名誉教授には NMR に関する貴重なアドバイスや、実験、議論に至るまで非常に多くのご指導をいただきました。さらに私が 3 回生の時に退官された久保武治名誉教授には、退官後もご指導いただき、NMR の基礎なるものを細かく丁寧にご指導いただきました。また、福井大学遠赤センター、藤井准教授をはじめ、藤井研究室の学生の方々には、本研究室では届かない部分の研究のため、装置の利用、長期の滞在を快く受け入れてくださり、多くのご協力をいただいたことにも心から感謝いたします。

さらに研究初期から同研究室の藤目竜君、辰巳健一郎君、渡瀬智史君、福永和也君には研究、実験の際に多くの協力をいただきました。

本研究は、このようにたくさんの方々のご協力の上に成り立っておりました。この二年間、多くの時間と労力を惜しむことなくご指導、ご協力くださり、本研究を支えてくださった多くの方々に重ねて心より感謝の意を表し、結びとさせていただきます。

参考文献

- [1] Y. Hosokoshi, M. Tamura, D. Shiomi, N. Iwasawa, K. Nozawa, M. Kinoshita, H. Aruga Katori, T. Goto : *Physica B* 201 (1994) 497-499
- [2] M. Takahashi, Y. Hosokoshi, H. Nakano, T. Goto, M. Takahashi, M. Kinoshita : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 306 (1997) 111-118
- [3] Y. Hosokoshi, M. Tamura, M. Kinoshita : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 306 (1997) 423-430
- [4] M. Mito, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue, M. Kinoshita, K. Takeda : *Solid State Commun.* 111 (1999) 607-611
- [5] G. Chaboussant, M.-H. Julien, Y. Fagot-Revurat, M. Hanson, L. P. Levy, C. Berthier, M. Horvatic, O. Piovesana : *Eur. Phys. J. B* 6 (1998) 167-181
- [6] T. Sakai : *Jou. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 251-259
- [7] N. Haga, S. Suga : *Jou. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000) 2431-2434
- [8] M. Usami, S. Suga : *Phys. Letter A* 259 (1999) 53-56
- [9] T. Goto, Y. Hujii, Y. Shimaoka, T. Maekawa, J. Arai : *Physica B* 284-288 (2000) 1661-1662
- [10] 勝又紘一, 田崎晴明 : *物理学論文選集VIII Haldane Gap* (1997)
- [11] F. D. M. Haldane : *Phys. Lett. A* 93 (1983) 464
- [12] F. D. M. Haldane : *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 1153
- [13] M. P. Nightingale, H. W. J. Blote : *Phys. Rev. B* 33 (1986) 659
- [14] M. Takahashi : *Phys. Rev. B* 48 (1993) 311
- [15] H. J. Schulz : *Phys. Rev. B* 34 (1984) 6372
- [16] S. Sachdev, T. Senthil, R. Shankar : *Phys. Rev. B* 50 (1994) 258
- [17] S. Sachdev : *Phys. Rev. B* 50 (1994) 13006
- [18] A. Luther, I. Peschel : *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3908
- [19] F. D. M. Haldane : *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1358
- [20] F. D. M. Haldane : *Phys. Lett. A* 81 (1981) 153
- [21] F. D. M. Haldane : *J. Phys. C* 14 (1981) 2585
- [22] G. Muller, H. Thomas, H. Back, J. Bonner : *Phys. Rev. B* 24 (1980) 1429

- [23] H. M. McCONNEL, J. Strathee : Mol. Phys. 2 (1959) 129
- [24] 大矢博昭、山内淳 : 電子スピン共鳴
- [25] 川上則雄、梁成吉 : 共形場理論と 1 次元量子系
- [26] 芳賀伸烈 : 修士論文 (2000)
- [27] 前川卓英 : 修士論文 (2001)
- [28] E. シュポルスキー 『原子物理学Ⅱ』 (東京図書, 1951)
- [29] 芳田 奎 『磁性』 (岩波書店, 1991)
- [30] ファーラー・ベッカー 『パルスおよびフーリエ変換』(吉岡書店, 1976)
- [31] Charless Kittel 『固体物理学入門・下』 (丸善, 1988)
- [32] 安岡 弘志 『岩波講座・物理の世界 核磁気共鳴技術』(岩波書店, 2002)
- [33] 福山 秀敏 『物性科学の新概念』(培風館, 1988)