

## 乱れたスピン・パイエルス系におけるスピン励起の動的密度行列繰り込み群法による研究

京都大学大学院 基礎物理学研究所 新城 一矢<sup>1</sup>

### 概要

スピン・パイエルス転移はフォノンと結合したスピン  $1/2$  の 1次元スピン鎖が低温でスピン・シングレット状態に移る転移である。1992年に実際にこの転移を示す無機物質  $\text{CuGeO}_3$  が見つかって注目を集めている。 $\text{CuGeO}_3$  は不純物置換実験が可能であり、スピン・パイエルス状態への乱れの影響が理論・実験の両面から研究されて、ダイマーと反強磁性の長距離秩序状態の共存という興味深い現象が発見された。最近、J-PARC で非弾性中性子散乱実験によってスピン励起を強度も含めて正確に測定できるようになり、この系の性質がさらに明らかになると期待されている。しかし、励起強度を正確に計算した理論的研究はない。そのため、我々は動的スピン相関関数を幅広い運動量・エネルギー領域で正確に計算できる動的密度行列繰り込み群法を用いてこの系を研究した。

スピン・パイエルス秩序状態では、 $\text{CuGeO}_3$  は 1次元のダイマライズした  $J_1$ - $J_2$  ハイゼンベルクモデルで記述される。ここで、 $J_1$  ( $J_2$ ) は最近接 (次近接) 反強磁性相互作用で、 $\text{CuGeO}_3$  の場合は  $J_2/J_1 = 0.36$  である。このままでもダイマーは生じるが、エネルギーギャップが実験値よりも小さいため、さらに  $J_1$  のボンド交替が導入される。乱れた状態では、いくつかの非磁性不純物がこのモデルに導入される。その際、 $\text{CuGeO}_3$  という物質特有のスピン・パイエルス転移機構に注意を払ってモデル化を行った。

不純物をドーピングするとスピン・パイエルス秩序状態のエネルギーギャップが変化し、そのギャップの中に反強磁性ギャップレスモードが現れる様子が見られた。これは先行研究と一致する。ただし、励起構造は不純物配置の仕方・不純物間距離・不純物による相互作用の変化 (不純物強度とよぶ) によって大きく異なり、ギャップレス励起は不純物強度が強くないと現れないことがわかった。実際の実験ではギャップレス励起が現れていることから、不純物強度は現実の物質中でも強いと考えられる。最近接スピン相関関数の計算から、不純物が強く入るほど不純物によってペアを組めなくなった有効自由スピン (ソリトン) が不純物から離れた位置で拘束され、大きな磁気モーメントが生じることがわかった。これは、解析計算の結果得られていた磁気モーメントが不純物サイトのすぐ近くに現れる

<sup>1</sup>E-mail: shinjo@yukawa.kyoto-u.ac.jp

という主張と異なる。これに対し、NMR による研究で、ソリトンが不純物から離れた位置にあることが観測された。ゆえに、我々のモデルの不純物が強い場合が現実の物質に即した状態と考えられ、この不純物が強い場合についてさらに計算を進めた。不純物によって生じるソリトンが不純物に邪魔されずに相関できるときに反強磁性ギャップレスモードが最も強いことがわかった。そして、可能な限り多様な不純物配置で動的スピン相関関数を計算し、その平均を取ることで実際の非弾性中性子散乱実験で得られる結果と比較可能な結果を得た。さらに、ギャップレス励起ピークの運動量依存性も計算した結果、運動量が $\pi$ からずれるにつれて、大きさがほぼ単調に急激に減少していくことがわかった。こうして本研究で計算した動的スピン相関関数は J-PARC で行われる非磁性不純物置換した  $\text{CuGeO}_3$  の非弾性中性子散乱実験を行う上で有用な指針になると期待される。

## 目次

<b>1</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1.1	はじめに . . . . .	1
1.2	本論文の構成 . . . . .	1
1.3	スピン・パイエルス転移の理論 . . . . .	2
1.4	$\text{CuGeO}_3$ におけるスピン・パイエルス転移 . . . . .	9
1.4.1	$\text{CuGeO}_3$ 中の結晶構造とスピン・パイエルス転移 . . . . .	10
1.4.2	フラストレーションとダイマリゼーションをもつ 1 次元ハイゼンベルクモデル . . . . .	11
1.5	乱れたスピン・パイエルス系の理論 . . . . .	14
1.5.1	位相ハミルトニアンによる解析 . . . . .	14
1.5.2	非線形 $\sigma$ モデルによる解析 . . . . .	19
1.5.3	ソリトン (スピノン) 描像に基づく解析 . . . . .	20
1.6	$\text{CuGeO}_3$ の不純物置換実験 . . . . .	25
1.6.1	非弾性中性子散乱実験 . . . . .	25
1.6.2	NMR・NQR によるスピン・パイエルス転移の不純物効果 . . . . .	31
1.7	本研究の動機・目的 . . . . .	33
<b>2</b>	<b>計算手法</b>	<b>34</b>
2.1	密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group(DMRG)) . . . . .	34
2.2	DMRG のアルゴリズム . . . . .	37
2.2.1	無限系の方法 . . . . .	38
2.2.2	有限系の方法 . . . . .	39
2.3	動的密度行列繰り込み群 (dynamical DMRG) . . . . .	40
2.4	密度行列繰り込み群と量子情報 . . . . .	43

目次	ii
<b>3 計算結果</b>	<b>45</b>
3.1 不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ のモデル化 . . . . .	45
3.2 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の最近接相関関数 . . . . .	47
3.3 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の $q = \pi$ での動的相関関数 . . . . .	56
3.4 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の動的相関関数の運動量依存性 . . . . .	65
<b>4 結論</b>	<b>68</b>

# 1 序論

## 1.1 はじめに

1次元反強磁性体は非常に興味深い性質を持つ。そのハミルトニアンは交換相互作用が正のハイゼンベルクモデルで簡単に記述できる。このハミルトニアンは非常に簡単であるが、その基底状態は量子効果が大きいため自明ではない。<sup>1)</sup>特に、スピンの整数か半整数かでスピン系の性質が定性的に異なる Haldane 予想は非常にインパクトのある現象であり、量子効果によって現れる最も有名な非自明現象の1つである。このように、1次元量子スピン系は古典力学では全く説明のつかない性質を多く持つ。そして、スピン・パイエルス系もそのような量子スピン系の1つである。スピン・パイエルス転移はその名の通りスピン  $S = 1/2$  の1次元スピン系が起こすパイエルス転移である。反強磁性的に結合した1次元ハイゼンベルクスピン鎖に格子自由度とスピンの結合が導入されるとサイトが1つおきに近づいたり遠ざかったりする格子変形（ダイマリゼーション）した基底状態が実現する。この基底状態はスピン・シングレットダイマーで構成されており、スピン・パイエルス状態と呼ばれている。実際の系としての物質（1975年に有機物質 TTF-MBDT が、1992年に無機物  $\text{CuGeO}_3$  が発見された）も発見され、それ以降理論・実験の両面から精力的に研究されている。我々の研究はこの  $\text{CuGeO}_3$  に不純物を入れたときの様子を研究するものである。

## 1.2 本論文の構成

この第1章では我々の研究と関係する乱れたスピン・パイエルス系の先行研究をまとめる。説明する内容を順に述べる。まず、スピン・パイエルス転移の理論として有名な中野・福山による議論を紹介する。この議論は基本的に従来の有機スピン・パイエルス物質を念頭に置いたスピン・パイエルス転移の理論である。位相ハミルトニアンにマップしてスピン・パイエルス状態とネール状態を対等に扱い、明快な議論を展開している。その次に、無機スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  の結晶構造と絡めながら従来の有機スピン・パイエルス物質との違いおよびその扱い方を説明する。

次に、非磁性不純物によって乱れたスピン・パイエルス状態の理論を位相ハミルトニアン、非線形  $\sigma$  モデル、ソリトン描像の3つの観点から説明する。互いに独立した議論になっているが、異なる見方で不純物効果を見ることにより、より深くこの現象を理解できる。その次に、 $\text{CuGeO}_3$  の不純物置換実験を紹介する。不純物置換実験は非常に多く行われているが、ここでは我々の研究と特に関係する2つの実験を紹介する。1つ目は Cu 置換系の非弾性中性子散乱実験によるスピン励起の実験で、2つ目は Ge 置換系の NMR・NQR による実験である。

第2章では本研究で用いた計算手法である動的 DMRG を説明する。まずは、通常の DMRG について説明し、その次にその拡張となる動的 DMRG を説明する。

第3章では我々が計算した結果を説明する。まずは、 $\text{CuGeO}_3$  の非磁性不純物置換系のモデル化について説明する。その次に、そのモデルに対して計算した最近接相関関数と動的相関関数の結果を説明する。

第4章ではまとめとして本論文の結論を述べる。

### 1.3 スピン・パイエルス転移の理論

スピン・パイエルス転移が理論的に予想されたのは1960年頃であるが、現実の系では1975年に、TTF-MBDTという有機物質で見つかった。この転移はその名の通り、1次元的なスピン系が起こすパイエルス転移である。スピン・パイエルス転移とは反強磁性的に結合した1次元スピン系において、ある温度  $T_{SP}$  以下でスピンを担うサイトが1つおきに近づいたり遠ざかったりする格子変形（ダイマリゼーション）を伴う相転移である（図 1.1 参照）。このとき、近づき合ったスピン対は2つ1組でシングレット的な状態を作り、その結果全体として非磁性的になる。この転移は実験的には帯磁率の温度依存性に現れる。<sup>2)</sup> 帯磁率は図 1.2 に示すように  $T > T_{SP}$  では1次元反強磁性スピン鎖のものに一致するが、 $T < T_{SP}$  では等方的かつ指数関数的に0に近づく。これはスピン・シングレット的な状態への転移であることを裏付ける。また、スピン・パイエルス転移に関して重要なこととしてソフト・フォノンの存在がある。スピン・パイエルス転移温度  $T_{SP}$  以下で、周波数が落ちて凍結するフォノン（ソフト・フォノン）が存在し、これが格子変形をもたらす。このフォノンがスピン・パイエルス転移を引き起こす重要な要因だと考えられている（ただし、後で詳しく触れるが無機スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  ではこのソフト・フォノンが見つかっていない<sup>3)</sup>）。以下、中野・福山による位相ハミルトニアンを用いたスピン・パイエルス転移の理論<sup>4,5)</sup> を紹介する。位相ハミルトニアンを用いると低次元系で本質的になる量子ゆらぎを正確に扱え、ネール状態やスピン・パイエルス状態、スピン液体状態、それらの混合状態のような様々な状態を対等に扱える。この方法により、格子歪み  $u_0$  によるエネルギーの得が  $u_0^{4/3}$  に比例することが簡単にわかる（式 (1.42)）。これは最初に Cross と Fisher によって発見された。<sup>6)</sup> このエネルギーの得は弾性エネルギー項  $u_0^2$  を上回るため、スピン系が純粋な1次元系である限り、常にダイマリゼーションが起こる。

スピン・パイエルス転移を理論的に扱うために1次元的なスピン系が3次元的な格子ひずみと結合したモデルがとられることが多い。

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \sum_l J(l, l+1) \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l+1} + \frac{K}{2} \sum_l (u_l - u_{l+1})^2 \quad (1.1)$$

第1項が反強磁性的の交換相互作用で、第2項が格子変形による弾性エネルギーである。 $K$  は弾性定数、 $u_l$  は  $l$  番目のサイトの元の位置からのずれを表す。 $J(l, l+1)$  は格子間隔に依存するので展開して

$$J(l, l+1) \simeq J + (u_l - u_{l+1}) \frac{\lambda}{2a} J \quad (1.2)$$

とかける。ここで  $a$  は格子定数、 $\lambda$  はスピン・格子結合を表す。まずはハミルトニアンのスピン部分を表す第1項

$$\mathcal{H} = J \sum_l (S_l^x S_{l+1}^x + S_l^y S_{l+1}^y) + J_z \sum_l S_l^z S_{l+1}^z \quad (1.3)$$

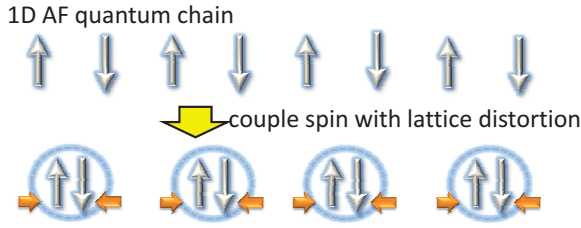


図 1.1 スピン・パイエルス転移により、格子がダイマリゼーションし、スピン・シングレット状態で構成された基底状態が実現する。図の矢印はスピン  $S = 1/2$  を表し、格子変形の自由度がスピンと結合すると、格子が自発的に変形し、スピン・シングレットのペアを組むようになる。円で囲った2つのスピンはスピン・シングレットを表している。

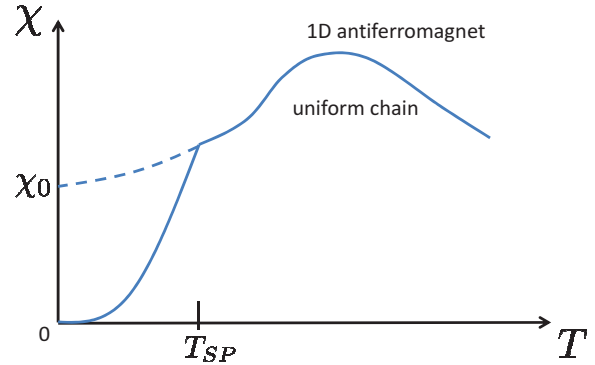


図 1.2 スピン・パイエルス転移に伴う帯磁率の変化。

のみを交換相互作用  $J$  を横成分  $J_x$  と縦成分  $J_z$  に分けて考える ( $J > 0, J_z > 0$ )。1次元スピン系は次のヨルダン・ウイグナー変換

$$S_l^+ = \exp\left(-i\pi \sum_{j=1}^{l-1} a_j^\dagger a_j\right) a_l^\dagger \quad (1.4)$$

$$S_l^- = \exp\left(i\pi \sum_{j=1}^{l-1} a_j^\dagger a_j\right) a_l \quad (1.5)$$

$$S_l^z = a_l^\dagger a_l - \frac{1}{2} \quad (1.6)$$

によってスピンレスフェルミオン系にマップできる。これはスピンの交換関係を満たす。 $a_l^\dagger, a_l$  はサイト  $i$  上のフェルミオンの生成および消滅演算子で、反交換関係

$$\{a_i, a_j^\dagger\} \equiv a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} \quad \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = \{a_i, a_j\} = 0 \quad (1.7)$$

を満たす。 $n_i \equiv a_i^\dagger a_i$  をフェルミオンの粒子数演算子とする。この変換はサイト  $i$  のスピンに対する変換に 1 から  $i-1$  までのすべてのサイトの演算子が含まれている非局所的な変換である。

すると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_l \left\{ J(a_l^\dagger a_{l+1} + a_{l+1}^\dagger a_l) + 2J_z \left( n_l - \frac{1}{2} \right) \left( n_{l+1} - \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (1.8)$$

$$= \sum_k \varepsilon(k) a_k^\dagger a_k + \frac{1}{N} \sum_{kk'q} V(q) a_{k+q}^\dagger a_{k'-q}^\dagger a_{k'} a_k - \frac{1}{N} \sum_{kk'q} V(q) a_{k+q \pm G/2}^\dagger a_{k'-q \pm G/2}^\dagger a_{k'} a_k \quad (1.9)$$

ここで、 $a_k$  は  $a_l$  のフーリエ変換、 $N$  は格子サイトの全粒子数、 $G$  は逆格子ベクトル  $G = 2\pi/a$ 、 $\varepsilon(k)$  と  $V(q)$  は以下のように与えられる。

$$\varepsilon(k) = J(\cos ka - 1) \quad (1.10)$$

$$V(q) = J_z \cos qa \quad (1.11)$$

横成分  $J$  がフェルミオンのバンド・エネルギーを与え、縦成分  $J_z$  がその相互作用を与える。外部磁場がなければ、フェルミオンの全粒子数が  $N/2$  に等しく、バンドはハーフフィルド  $k_F a = \pi/2$  になる。ここで、 $k_F$  はフェルミ運動量である。

この変換したハミルトニアンを位相変数を用いてさらに変換する。すると、以下の位相ハミルトニアンを得る。

$$\mathcal{H} = \int dx [A(\nabla\theta)^2 + Cp^2 + D \cos 2\theta], \quad (1.12)$$

$$[p(x), \theta(x')] = -i\delta(x - x'). \quad (1.13)$$

ここで、

$$\begin{cases} \theta(x) = \theta_+(x) \\ p(x) = -\frac{1}{4\pi} \nabla\theta_-(x), \end{cases} \quad (1.14)$$

$$\theta_{\pm}(x) = i \sum_{q \neq 0} \{\rho_1(q) \pm \rho_2(q)\} \frac{2\pi}{Lq} e^{-\frac{\alpha_c}{2}|q|-iqx}, \quad (1.14)$$

$$\rho_i(q) = \sum_k a_{i,k+q}^\dagger a_{i,q}, \quad (1.15)$$

であり、 $i = 1(2)$  は波数  $k \simeq k_F(-k_F)$  を意味する。定数  $A, C, D$  は

$$A = \frac{Ja}{8\pi} \left(1 + \frac{3J_z}{\pi J}\right) \quad (1.16)$$

$$C = 2\pi Ja \left(1 - \frac{1J_z}{\pi J}\right) \quad (1.17)$$

$$D = 2J_z a (k_F a)^2 / (2\pi\alpha_c)^2 \quad (1.18)$$

と評価できる。ここで、 $a$  は格子定数で、 $\alpha_c$  は Luther と Peschel によって導入されたカットオフである。<sup>7)</sup>  $D$  項はウムクラップ過程からきており、この寄与は Haldane によって認識された。<sup>8)</sup> このウムクラップ項はイジング異方性のある場合に重要な役割を果たすが、ハイゼンベルクモデルやダイマリゼーションのない XY-Z モデルでは irrelevant である。ゆえに、低励起エネルギーは

$$\mathcal{H} = \int dx [A(\nabla\theta)^2 + Cp^2] \quad (1.19)$$

で表される。このハミルトニアンは簡単な2次の式なので厳密に解くことができる。しかし、式(1.16)と式(1.17)から求まる位相速度、つまりスピン波速度と相関関数の指数は厳密な結果と少しずれる。このずれは、Cross と Fisher<sup>6)</sup> による方法を用いれば克服することができる。彼らはハイゼンベルクモデルの場合に  $\mathcal{H}_0$  が厳密な結果を与えるように  $A$  と  $C$  を調整した。この方法は XY-Z モデルにも適用できて、以下のような結果を得る。

$$A = \frac{Ja(1-\nu^2)^{1/2} \left(1 + \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \nu\right)}{16 \cos^{-1} \nu} \quad (1.20)$$

$$C = \frac{\pi^2(1-\nu^2)^{1/2} Ja}{\left(1 + \frac{2}{\pi} \sin^{-1} \nu\right) \cos^{-1} \nu} \quad (1.21)$$

## 第1章 序論

5

ここで、 $\nu$  は  $\nu = J_z/J$  によって定義される。このようにすると、des-Cloizeaux と Gaudin<sup>9)</sup> の正確なスピン波速度  $v$  と相関関数の指数  $\mu$  を得る。

$$v = (4AC)^{1/2} \quad (1.22)$$

$$\mu = 2\pi(A/C)^{1/2} \quad (1.23)$$

ダイマーがあるときは式 (1.12) の  $\cos 2\theta$  の項は小さいが有限になるので、以下の議論ではこれも考慮していく。ダイマーは、交換相互作用の空間変調による余分なエネルギーをもたらし、これは

$$J(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) + J_z S_i^z S_{i+1}^z \quad (1.24)$$

$$\rightarrow J \left( 1 + \frac{\lambda(u_i - u_{i+1})}{a} \right) (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y) + J_z \left( 1 + \frac{\lambda(u_i - u_{i+1})}{a} \right) S_i^z S_{i+1}^z \quad (1.25)$$

によって与えられる。ここで、 $\lambda$  は定数で、 $u_i = (-1)^i u_0$  は  $i$  番目のボンド長の変化の半分である。有限の歪み  $u_0$  によるエネルギーの増加は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & -\frac{J\lambda u_0}{a} \sum_i^{N/2} [(S_{2i}^x S_{2i+1}^x + S_{2i}^y S_{2i+1}^y + \nu S_{2i}^z S_{2i+1}^z) \\ & - (S_{2i+1}^x S_{2i+2}^x + S_{2i+1}^y S_{2i+2}^y + \nu S_{2i+1}^z S_{2i+2}^z)] \end{aligned} \quad (1.26)$$

と書ける。式 (1.4), 式 (1.5), 式 (1.6), 式 (1.26) で定義されたフェルミ演算子を用いると

$$\mathcal{H}' = -\frac{J\lambda u_0}{2a} \sum_k [e^{ika} (a_k^\dagger a_{k+G/2} + a_k^\dagger a_{k-G/2}) + h.c.] \quad (1.27)$$

$$-\frac{J_z \lambda u_0}{Na} \sum_{kqq'} [e^{i(q-q')a} (a_k^\dagger a_{k+q-q'+G/2} a_q^\dagger a_q + a_k^\dagger a_{k+q-q'-G/2} a_q^\dagger a_q)] \quad (1.28)$$

$$\equiv \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 \quad (1.29)$$

と書ける。第1項  $\mathcal{H}'_1$  は式 (1.12) で導入された位相変数  $\theta(x)$  を用いると

$$\mathcal{H}'_1 = -\frac{J\lambda u_0}{\pi\alpha a} \int dx \left[ \cos \left\{ \left( \frac{G}{2} - 2k_F \right) x + \theta(x) \right\} \right] \quad (1.30)$$

と書ける。同様に、 $\mathcal{H}'_2$  も

$$\mathcal{H}'_2 = -\frac{J_z \lambda u_0}{a} \frac{a^2}{\pi^2 \alpha} \int dx [\sin \{ (G - 2k_F) x + \theta(x) \} \nabla^2 \theta(x)] \quad (1.31)$$

と書ける。空間的に変化するダイマーがあるときは式 (1.30) と式 (1.31) は

$$\mathcal{H}'_1 = -B \int dx \left[ \frac{u(x)}{u_0} \cos \left\{ \left( \frac{G}{2} - 2k_F \right) x + \theta(x) \right\} \right] \quad (1.32)$$

$$\mathcal{H}'_2 = -\frac{J_z \lambda u_0}{a} \frac{a^2}{\pi^2 \alpha} \int dx \left[ \frac{u(x)}{u_0} \sin \{ (G - 2k_F) x + \theta(x) \} \nabla^2 \theta(x) \right] \quad (1.33)$$

と書ける。ここで、 $B = J\lambda u_0/\pi\alpha a$  である。今、 $\mathcal{H}'_2$  はたいした役割を果たさないので、以下では無視する。<sup>4)</sup>



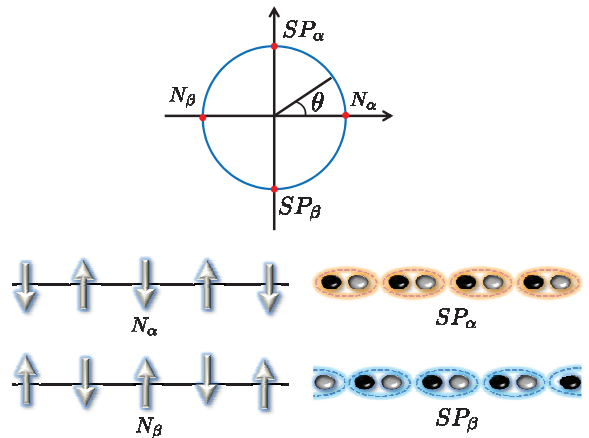


図 1.3 位相変数  $\theta$  と磁気秩序の対応。  $\theta = 0, \pi$  のときネール状態で、  $\theta = \pi/2, 3\pi/2$  のときスピン・シングレット状態である。

つまり、以下で考えるべきハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \int dx \left[ A \{ \nabla \theta(x) \}^2 + Cp(x)^2 - B \sin \theta(x) - D \cos 2\theta(x) + \frac{2Ku_0^2}{a} \right] \quad (1.34)$$

である (sine-Gordon 方程式の一種)。もう一度言うておくと B 項はスピン・格子結合から、D 項はイジング異方性のある場合に重要なウムクラップ過程から出てきた。ここで、位相変数  $\theta$  の意味を明らかにしておく

$$S^z(x) = \frac{1}{a} \cos \left[ \frac{\pi}{a} x + \theta(x) \right] + \frac{1}{2\pi} \nabla \theta(x) \quad (1.35)$$

からその意味が理解でき、これはスピン演算子の  $z$  成分を  $\theta$  を用いて表したものである。  $\theta = 0$  とすると  $S^z(x = la) = (1/a)(-1)^l$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) で、すなわちこの状態はネール状態である。このとき、イジング性を表す D 項が最低になる (D 項はウムクラップ過程由来であった)。一方、  $\theta = \pi/2$  とすると  $S^z(la) = 0$  で、すなわちこの状態はスピン・シングレット状態である。スピン・格子結合由来の B 項のエネルギーはこの  $\theta = \pi/2$  のとき最低になる (この様子は図 1.3 で模式的に表される)。

位相ハミルトニアンを理解するためにまずは、格子変形のない場合 ( $B = 0$ ) を考える。D 項が効けばネール相が実現するが、これは  $J_z > J$  のイジング的ハイゼンベルクモデルに対応する。一方、  $J_z \leq J$  のハイゼンベルクおよび XY 的ハイゼンベルクモデルでは、位相変数  $\theta$  の量子揺らぎが発散し、D 項は消えてしまう。D 項が消えてしまうとエネルギーは  $\theta$  の値によらなくなり、  $\theta$  の値は定まらない。これはハイゼンベルクモデルでは絶対零度でスピン・シングレット的な成分もスピン・トリプレットの成分もネールの成分も量子揺らぎのために混在していることに対応する。

次に、格子変形のある場合 ( $B \neq 0$ ) の場合であるが、この場合 B 項は D 項と異なり、有限にとどまり  $\theta = \pi/2$  が最低エネルギー状態になる。つまり、格子変形が許されるとスピン・シングレット的な状態が安定な状態になる。

さらに議論を進めるため中野・福山は、  $B \sin \theta$  と  $D \cos 2\theta$  の項を自己無撞着調和近似 (self-consistent

harmonic approximation)<sup>10)</sup> によって扱っている。これによりハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \int dx \left[ A(\nabla\theta)^2 + \left( \frac{\tilde{B}}{2} - 2\tilde{D} \right) \theta^2 + Cp^2 - \tilde{B} \left( 1 + \frac{\langle \theta^2 \rangle}{2} \right) + \tilde{D}(1 + 2\langle \theta^2 \rangle) + \frac{2Ku_0^2}{a} \right] \quad (1.36)$$

と書ける。ここで、 $\tilde{B} = B \exp(-\langle \theta^2 \rangle/2)$ ,  $\tilde{D} = D \exp(-2\langle \theta^2 \rangle)$  で、 $\langle \theta^2 \rangle$  は自己無撞着に決められる平均である。位相振動の周波数、つまり phason  $\omega(q)$  は

$$\omega(q) = v(q^2 + q_0^2)^{1/2} \quad (1.37)$$

によって与えられる。ここで、 $v$  は式 (1.22) で定義され、 $q_0$  は

$$q_0^2 \equiv \frac{1}{A} \left( \frac{B}{2} e^{-\langle \theta^2 \rangle/2} - 2D e^{-2\langle \theta^2 \rangle} \right) \quad (1.38)$$

である。ここで、

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{C}{L} \sum_q \frac{1}{\omega(q)} = \frac{1}{\mu} \ln \frac{2\pi}{q_0 a} \quad (1.39)$$

積分は  $|k| < \alpha^{-1}$  の領域で行われ、Luter と Peschel の研究のように  $\alpha = a/\pi$  ととる。これらの方程式を組み合わせると、 $q_0$  に関する自己無撞着な式が得られる。

$$\left( \frac{q_0 a}{2\pi} \right)^2 = \frac{Ja}{8\pi - 2A} \left( \frac{\lambda u_0}{a} \right) \left( \frac{q_0 a}{2\pi} \right)^{1/2\mu} - \frac{\pi^2 \nu}{2} \left( \frac{q_0 a}{2\pi} \right)^{2/\mu} \quad (1.40)$$

ここで、 $\mu$  は式 (1.23) によって定義されている。式 (1.40) の第2項は式 (1.12) の  $\cos 2\theta$  によって生じる。式 (1.40) は  $q_0 a$  を  $u_0$  の関数として与える。このように決められた  $q_0 a$  を用いて、スピン系のエネルギーの得  $\varepsilon$  は以下のように与えられる (格子歪みに伴うエネルギーは含めない)。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1}{2L} \sum_q \{ \omega(q) - v|q| \} - \tilde{B} \left( 1 + \frac{1}{2\mu} \ln \frac{2\pi}{q_0 a} \right) + \tilde{D} \left( 1 + \frac{2}{\mu} \ln \frac{2\pi}{q_0 a} \right) \\ &= - \left( 1 - \frac{1}{4\mu} \right) \tilde{B} + \left( 1 - \frac{1}{2\mu} \right) \tilde{D} \end{aligned} \quad (1.41)$$

ハイゼンベルクモデルの場合は  $\mu = 1$  で、式 (1.41) は

$$\varepsilon = - \frac{17J}{24a} \left( \frac{2}{3\pi^2} \right)^{1/3} \left( \frac{\lambda u_0}{a} \right)^{4/3} = -0.29 \frac{J}{a} \left( \frac{\lambda u_0}{a} \right)^{4/3} \quad (1.42)$$

とかける。これはエネルギーの得が  $u_0^{4/3}$  に比例することを示す。

これまでは  $u_0$  を任意の値として扱ってきた。しかし、基底状態での  $u_0$  の値は式 (1.36) を最小にするように決められる。 $u_0$  と  $q_0$  に関する方程式は

$$\frac{\lambda u_0}{a} = \frac{J\lambda^2}{4Ka^2} e^{-\langle \theta^2 \rangle/2} = \frac{J\lambda^2}{4Ka^2} \left( \frac{q_0 a}{2\pi} \right)^{1/2\mu} \equiv \eta \left( \frac{q_0 a}{2\pi} \right)^{1/2\mu} \quad (1.43)$$

となる。ここで、 $\eta$  は無次元のスピン-フォノン結合定数  $\eta \equiv J\lambda^2/4Ka^2$  である。式 (1.40) と式 (1.43) によってダイマーの大きさを決める方程式を得る。

$$\left( \frac{\lambda u_0}{a} \right)^{4\mu-2} = \frac{Ja}{2\pi^2 A} \eta^{4\mu-1} \left( 1 - \frac{\pi^2}{16} D \eta^{-3} \left( \frac{\lambda u_0}{a} \right)^2 \right) \quad (1.44)$$

## 第1章 序論

8

この結果を用いると、単位長さあたりの基底状態エネルギー  $E_{\text{gs}}$  が以下のように求まる。

$$E_{\text{gs}} = \varepsilon + \frac{2Ku_0^2}{a} = -\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4\mu}\right) \frac{4Ku_0^2}{a} + \left(1 - \frac{1}{2\mu}\right) \frac{\pi J_z}{8a} \left(\frac{4Kau_0}{J\lambda}\right)^4 \quad (1.45)$$

ハイゼンベルクモデルの場合、 $\mu = 1$  なので、式 (1.44) と式 (1.45) により

$$\frac{\lambda u_0}{a} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{\lambda^3}{\pi} \left(\frac{J}{4Ka^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{1}{\pi} \eta^{3/2} \quad (1.46)$$

$$E_{\text{gs}} = -\frac{5J}{36\pi^2 a} \left(\frac{J\lambda^2}{4Ka^2}\right)^2 = -\frac{5J}{36\pi^2 a} \eta^2 \quad (1.47)$$

が得られる。

また、ソリトン解も導ける。 $\theta(x)$  は空間変化する、変数  $\theta(x)$  を古典的に扱える平均値  $\theta_s(x)$  と  $\theta_s(x)$  周りの量子ゆらぎ  $\hat{\theta}(x)$  の和に分解する。

$$\theta(x) = \theta_s(x) + \hat{\theta}(x) \quad (1.48)$$

この分離により、我々のハミルトニアンは以下ようになる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \int dx \left[ A(\nabla\theta_s)^2 + A(\nabla\hat{\theta})^2 + Cp^2 - Be^{-(\theta^2)/2} \frac{u(x)}{u_0} \sin\theta_s \left(1 - \frac{\hat{\theta}^2}{2} + \frac{\langle\hat{\theta}^2\rangle}{2}\right) \right. \\ & \left. + De^{-2\langle\theta^2\rangle} \cos 2\theta_s (1 - 2\hat{\theta}^2 + 2\langle\hat{\theta}^2\rangle) \right] \\ & + \int dx \left[ 2A\nabla\theta_s\nabla\hat{\theta} + Be^{-(\theta^2)/2} J \frac{u(x)}{u_0} \cos\theta_s\hat{\theta} - 2De^{-2\langle\theta^2\rangle} \sin 2\theta_s\hat{\theta} \right] \end{aligned} \quad (1.49)$$

以下では、 $\theta_s$  は空間変化するが、 $\langle\hat{\theta}^2\rangle$  は空間的に均一で、 $\langle\hat{\theta}^2\rangle$  が式 (1.39) で与えられる  $\langle\theta^2\rangle$  に等しいと仮定する。 $\theta_s$  が以下の微分方程式を満たすことを要求するので、式 (1.49) の右辺の第2項は任意の  $\hat{\theta}(x)$  に対して消える。

$$2A\nabla^2\theta_s + \tilde{B} \frac{u(x)}{u_0} \cos\theta_s - \tilde{D} \sin 2\theta_s = 0 \quad (1.50)$$

一方で、 $u(x)$  は式 (1.49) を  $u(x)$  に関して変分して得られる以下の式を満たす。

$$\frac{4K}{a} u(x) - \frac{J\lambda}{a^2} e^{-(\theta^2)/2} \sin\theta_s = 0 \quad (1.51)$$

式 (1.50) と式 (1.51) から以下の式が得られる。

$$\nabla^2\theta_s + \frac{1}{2\xi^2} \sin 2\theta_s = 0 \quad (1.52)$$

ここで、

$$\xi = \left( \frac{J^2\lambda}{8Ka^3A} e^{-\langle\theta^2\rangle} - \frac{\pi^2 J_z}{4Aa} e^{-2\langle\hat{\theta}^2\rangle} \right)^{-1/2} = q_0^{-1} \quad (1.53)$$

で、 $q_0$  は式 (1.38) で定義されている。式 (1.53) の最後の等号を導くとき、式 (1.39) と式 (1.40) を用いた。式 (1.52) の非自明な解はソリトンを表し、

$$\cos\theta_s = \pm \tanh \frac{x}{\xi} \quad (1.54)$$

で、そのとき

$$u(x) = \pm u_0 \tanh \frac{x}{\xi} \quad (1.55)$$

である。ここで、 $u_0$  は式 (1.44) を解いて得られる。ソリトンの幅は  $2\xi$  で得られる。 $\nabla\theta(x)$  が局所的なスピン密度  $m(x) = \nabla\theta/2\pi$  と関係しているため、このソリトンはスピン  $\pm 1/2$  を持つ。

#### 1.4 CuGeO<sub>3</sub> におけるスピン・パイエルス転移

無機スピン・パイエルス物質 CuGeO<sub>3</sub> におけるスピン・パイエルス転移を詳しく説明する前に、まずは CuGeO<sub>3</sub> の物性を紹介する。CuGeO<sub>3</sub> の結晶構造は図 1.4 のような斜方晶であり、Cu-Cu 間の磁氣的結合は原子間距離が最短の  $c$  軸方向が最も強く反強磁性的である。スピン鎖は共通の端を持つ CuO<sub>4</sub> プラケットによって構成されている。鎖間結合は Ge イオン（結晶の  $b$  軸に沿った）と酸素（ $a$  軸に沿った）の両方によって与えられる（鎖の方向は結晶の  $c$  軸に一致する）。各単位胞方向の交換相互作用は  $J_c \sim 10.4\text{meV}$ 、 $J_b \sim 0.1J_c$ 、 $J_a \sim -0.01J_c$  と見積もられている。<sup>11)</sup> 1次元系としては鎖間相互作用が強く、通常は長距離磁気秩序が生じるが、実際は磁気秩序を示さない。これは鎖内の次近接サイト間にも反強磁性相互作用が働き、最近接相互作用とフラストレートして磁気秩序を不安定化するためだと考えられている。磁化率の Bonner-Fisher 曲線からのずれもこの次近接反強磁性相互作用によって説明可能である。<sup>12,13)</sup>

スピン・パイエルス転移温度  $T_{\text{SP}} = 14\text{K}$  以下では  $c$  軸方向で格子がダイマリゼーションし、結果としてボンド交替する。このダイマリゼーションによって生じる交換相互作用の変化の大きさ  $\delta$  は最近接交換相互作用を 1 として 0.0022 程度で、従来の有機スピン・パイエルス物質に比べて非常に小さい。そして基底状態はシングレット・ダイマーで構成され、大きさ  $\Delta$  のエネルギーギャップが開く。Cross と Fisher の理論<sup>6)</sup> により、 $\Delta \propto \delta^{2/3}$  が見いだされており実験結果もこれに従う。

また、CuGeO<sub>3</sub> では相転移に伴うフォノンのソフト化が観測されていない。構造相転移は通常、転移温度に近づくにつれてその相転移に関わる何らかのフォノンのエネルギーが 0 になる。これは格子変位に対して復元力が働かないことを意味し、静的な格子変形を誘発する。そして、さらに転移温度以下では新しいフォノンモードが生まれる。有機スピン・パイエルス物質では転移温度以下の新しいフォノンモードの存在が観測されているが、<sup>14)</sup> CuGeO<sub>3</sub> ではいずれのソフトフォノンも観測されていない。<sup>15-19)</sup> このように、CuGeO<sub>3</sub> はスピン・パイエルス系と一口にくくられることが多いが、古くからある有機スピン・パイエルス物質とは異なる性質も存在するので、従来型のスピン・パイエルス系と区別することもまた大切である。

スピン・パイエルス転移点での CuGeO<sub>3</sub> の構造の強い異常は  $c$  軸方向と言うよりも、むしろ期待とは裏腹にほかの 2 つの軸に沿って起こり、特に  $b$  軸に沿ったものが最も強い。<sup>20,21)</sup> たとえば、熱膨張係数や磁気歪みの異常は  $b$  軸に沿ったものが、鎖の方向のものよりも数倍大きい。<sup>21)</sup>

CuGeO<sub>3</sub> の様々な性質の不純物置換依存性は非常に興味深い。Si による Ge の置換や非磁氣的な Zn による Cu の置換は低濃度では  $T_{\text{SP}}$  の強い低下をもたらし、<sup>22)</sup> 高濃度ドーピングではスピン・パイエルス転移は起きなくなる。また、低濃度下の低温での反強磁性秩序はスピン・パイエルスのダイマリ

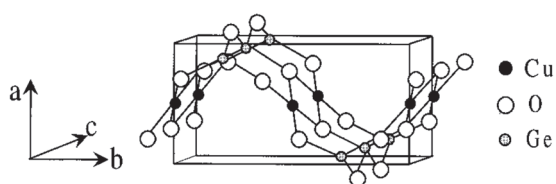


図 1.4  $\text{CuGeO}_3$  の結晶構造 [水野氏らの論文<sup>26)</sup> より]。黒色の点は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンで、白色の点は  $\text{O}^{2-}$  イオンで、灰色の点は  $\text{Ge}^{4+}$  イオンを表す。スピン  $S = 1/2$  は Cu が担っており、 $c$  軸方向にスピン鎖を構成している。Cu は O と結合しており、 $\text{CuO}_2$  面を構成する。

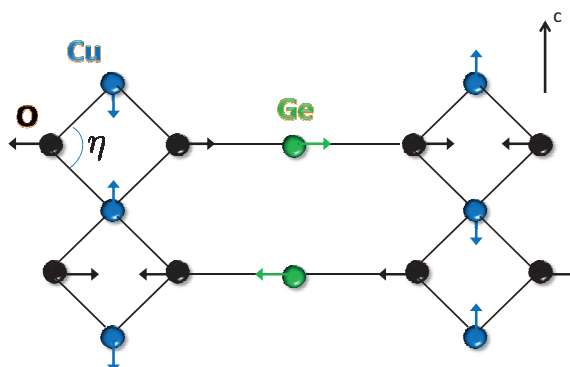


図 1.5  $\text{CuGeO}_3$  の  $\text{CuO}_2$  面構造を抜き出した図。矢印はスピン・パイエルズ転移のときに生じる変位の方向を表す。Cu-O-Cu の角度を  $\eta$  とする。

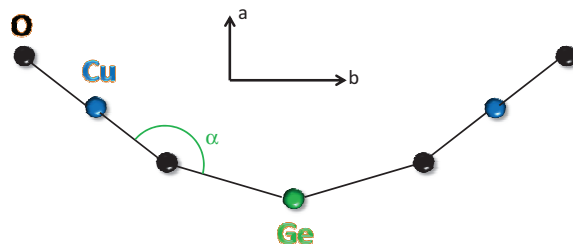


図 1.6  $\text{CuGeO}_3$  を  $c$  軸方向から見た様子。Ge が  $\text{CuO}_2$  面となす角度を  $\alpha$  とする。図中の矢印はスピン・パイエルズ転移のときに生じる変位の方向を表す。

ゼーションと共存する。<sup>23)</sup>

実際の構造の詳細を考慮に入れて、 $\text{CuGeO}_3$  の性質を説明するミクロな描像を説明する。これは有機スピン・パイエルズ物質とは異なる性質を持つ  $\text{CuGeO}_3$  の理論を構築する上で重要である。

#### 1.4.1 $\text{CuGeO}_3$ 中の結晶構造とスピン・パイエルズ転移

$\text{CuGeO}_3$  の結晶構造とそのスピン・パイエルズ転移の関係は Khomskii らによって詳しく論じられている<sup>25)</sup> ので、以下ではその議論に基づいて説明する。Goodenough-Kanamori-Anderson ルールはなす角度が  $90^\circ$  の 2 つのハーフフィルドの軌道間の交換相互作用が強磁性であることを主張する。 $\text{CuGeO}_3$  の場合、超交換相互作用が生じる Cu-O-Cu の角度  $\eta$  は  $98^\circ$  で、 $90^\circ$  に近い (図 1.5 参照)。ゆえに、交換相互作用の反強磁性の性質はこの小さな  $8^\circ$  の違いに由来すると考えるのが自然である。<sup>26)</sup> しかし、Geertsma と Khomskii による計算<sup>27)</sup> でこれだけでは反強磁性の説明に不十分であり、それを説明するためには結合の反強磁性が鎖の横に位置する Ge の効果によって強められることが必要であると示された。

また、 $\text{CuO}_2$  鎖中で隣接する酸素イオンが近くに位置し、その軌道の重なりが大きくなるため、比

較的強い次近接反強磁性相互作用が存在する。実際、最近接相互作用を  $J_1$ 、次近接相互作用を  $J_2$  として  $J_2/J_1 = 0.36$  と見積もられている。<sup>28)</sup> 最近接相互作用と次近接相互作用がともに反強磁性のフラストレートした1次元ハイゼンベルクモデルでは次近接相互作用  $J_2/J_1 \geq \alpha_c = 0.241167^{40)}$  を満たすとき、ダイマリゼーションが起きる。つまり、今考えている  $\text{CuGeO}_3$  では、スピン・パイエルズ転移に不可欠なスピン・格子結合が無かったとしても、ダイマリゼーションが生じる系になっている。ただし、その結果期待される  $\Delta$  は実験値よりかなり小さい。

上で述べたようにスピン鎖の交換相互作用は Cu-O-Cu の角度  $\eta$  と鎖の外に位置する Ge に大きく影響を受ける。後者の Ge の効果を考える上で、Ge イオンが  $\text{CuO}_2$  面と同じ平面上には無いことは考慮しなければならない。Ge が  $\text{CuO}_2$  面となす角度  $\alpha$  は約  $160^\circ$  である (図 1.6 参照)。交換相互作用はこの角度  $\alpha$  にも敏感で、Ge によってもたらされる交換相互作用の反強磁性の効果は  $\alpha = 180^\circ$  のときに最大となる。というのは、この場合に Ge に対する酸素の  $2p_x$  と  $2p_y$  軌道の非等価性が最も大きくなるからである。図 1.7 に酸素と Ge の電子軌道の関係の模式図を示す。もし  $\alpha = 90^\circ$  なら (このとき Ge は完全に O の上に位置する)、Ge の交換相互作用に及ぼす効果はなくなる。したがって、 $\text{CuO}_2$  面と GeO ボンドのなす角度  $\alpha$  は交換相互作用を変化させる。スピン・パイエルズ転移に伴い  $\text{CuGeO}_3$  の構造変化が b 軸方向に大きく現れる<sup>21)</sup> が、これは角度  $\alpha$  の減少によって生じており、b 軸方向の縦モードのソフト化が特に大きく起こる<sup>20)</sup> のはそのためである。

これは、 $\text{CuGeO}_3$  におけるスピン・パイエルズ転移にも大きく関係していると考えられる。他の有機スピン・パイエルズ物質では転移温度以下で鎖中にソフト・フォノンが存在するため、格子が鎖内で交互に歪んでダイマリゼーションが生じるが、 $\text{CuGeO}_3$  には存在しない。<sup>3)</sup> つまり、 $\text{CuGeO}_3$  では鎖内の格子の交替ではなく、鎖外の角度  $\eta$  や  $\alpha$  が交替し、その結果としてダイマリゼーションを引き起こす。<sup>12, 29)</sup> このとき、Ge が Cu 間の交換相互作用に大きな影響を及ぼすということが重要である。つまり、 $\text{CuGeO}_3$  では図 1.5 のように鎖外の Ge のモードがソフト化して Ge が交互に逆方向に変位し、ダイマリゼーションをアシストするという描像を描くことが可能である。このため、例えば  $\text{CuGeO}_3$  中のスピン鎖に不純物が入ったとしても、ダイマリゼーションは Ge の影響による結晶構造の変化の結果として生じるので、ダイマリゼーションの並び方はそれほど影響を受けないと考えることができる。そのような意味で、 $\text{CuGeO}_3$  はやはり他の有機スピン・パイエルズ物質とは一線を画す物質といえるだろう。

#### 1.4.2 フラストレーションとダイマリゼーションをもつ1次元ハイゼンベルクモデル

以上のような性質をもつ  $\text{CuGeO}_3$  であるが、そのスピン・パイエルズ相での性質はフラストレートし、かつダイマリズした1次元ハイゼンベルクモデルで記述することに成功している。

$$\mathcal{H} = \sum_i [J_1 \{1 - (-1)^i \delta\} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}] \quad (1.56)$$

ここで、 $J_1$  は最近接結合、 $J_2$  は次近接結合を表し、 $\delta$  はダイマリゼーションを表す。本研究で用いるモデルもこのハミルトニアンなので、ここでこのモデルの性質を解説する。次近接相互作用は重要で、次近接相互作用が含まれた1次元ハイゼンベルクモデルによって、 $\text{CuGeO}_3$  の帯磁率の温度依存

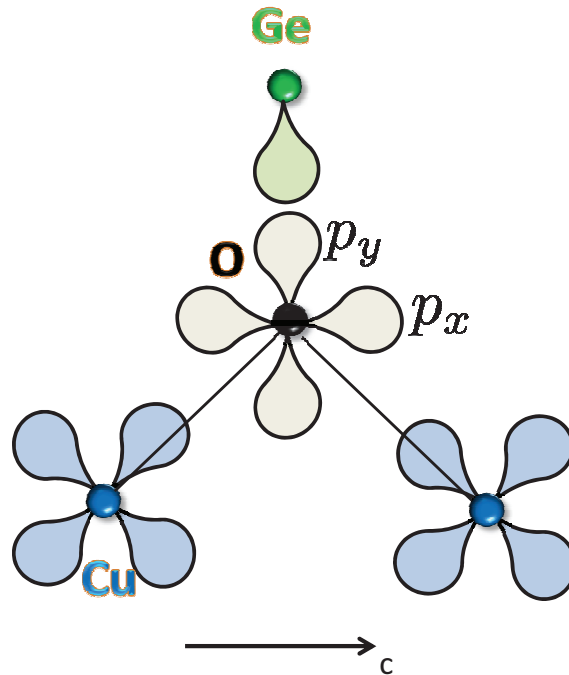


図 1.7 酸素と Ge の電子軌道の関係。酸素原子の周りの四葉のクローバーのようなものが酸素の  $2p_x$  軌道と  $2p_y$  軌道を表す。

性が説明できる。<sup>12,13)</sup> また、前節で説明したように、Ge のフォノンのソフト化により Cu 間のボンドはダイマリゼーションする。つまり、 $\delta \neq 0$  であり、2重縮退したダイマーの一方が選択される。ゆえに、孤立した鎖の純粋な励起であるトポジカルソリトン (キンク)<sup>30,31)</sup> はもはや自由な励起として存在できなくなる。ソリトンとアンチソリトンは強く相互作用する励起である。それらの相互作用は以下で説明するように線形な束縛ポテンシャル<sup>25,32)</sup> によって記述できる。ハミルトニアン式 (1.56) はこれらのプロセスが研究できる簡単な有効モデルになっている。

$J_2 = 0$  で強いダイマリゼーション  $\delta$  があるときは、並進対称性が破れ、基底状態は強いボンドを持ったシングレットの積である。第1励起は1つのシングレットを1つのトリプレットで置き換えることに対応する。そして、スピン1のマグノン励起のバンドを形成する。逆の極限 ( $\delta = 0$ ) では並進対称性があからさまには破れない。しかし、 $J_2$  がある臨界値 ( $J_2/J_1 = \alpha_c = 0.241167$ ) より大きいと、系は自発的にダイマーをなし、スペクトル中にギャップが開く。 $J_2/J_1 = 1/2$  (Majumdar-Ghosh 点) では正確な基底状態は2重に縮退したスピン・シングレットの積である。励起状態は変分によって Shastry と Sutherland によって評価されている。<sup>34)</sup> その励起は massive な  $S = 1/2$  のソリトン (スピノン) で、シングレットダイマーの2つの領域を分断する結合していないスピンに対応する。

$\delta$  が小さく、 $J_2$  が臨界値より少し大きい極限では低エネルギー・スペクトルはボソン化法によってよく研究されている。ボソン化によりハミルトニアン式 (1.56) は

$$\mathcal{H} = \int dx \left\{ \frac{u\beta^2}{2} \Pi^2 + \frac{u}{2\beta^2} (\partial_x \phi)^2 + g_1 \sin \phi + g_2 \cos(2\phi) \right\} \quad (1.57)$$

にマップできる<sup>35)</sup> (これは式 (1.34) から弾性エネルギー  $2Ku_0^2/a$  を除いたものと等価である)。ここで、 $g_1 \sim \delta, g_2 \sim \alpha - \alpha_c$ 。比例定数はボソン化法の短距離カットオフに依存する単位のオーダーである。等方的なモデルでは  $\beta = \sqrt{2\pi}$  で、 $u$  はスピン波速度である。この double-frequency sine-Gordon (DFSG) field theory は一般には知られていない。 $g_2 = 0$  の極限では single sine-Gordon モデルになり、多くの情報が使える。特に、Dashen, Hasslacher, Neveu (DHS)<sup>36)</sup> の準古典的方法はこのモデルの粒子の正確な質量スペクトルを与える。詳細は Dobry と Ibaceta の論文<sup>37)</sup> などに譲る。

このモデルの  $J_2 - \delta$  平面の基底状態相図は図 1.8 に示すようによく知られている<sup>38,39)</sup> ので以下で簡単に説明する。 $\delta = 0$  の場合についてまず説明する。 $J_2/J_1 < \alpha_c = 0.241167$  のときは基底状態は唯一に定まり、励起スペクトルはギャップレスである。この基底状態は均一なハイゼンベルク鎖と同じユニバーサリティクラスに属し、励起はスピン  $S = 1/2$  を運ぶ束縛されていないソリトンで記述される。そして、臨界値  $J_2/J_1 = \alpha_c$  でギャップフル相とギャップレス相の間で量子相転移がおこる。この相転移は Berezinskii-Kosterlitz-Thouless ユニバーサリティに属し、ダイマリゼーションに伴い並進対称性が自発的に破れる。 $J_2/J_1 = 0.5$  のとき、このモデルは Majumdar-Ghosh (MG) 点に位置し、基底状態は厳密にわかる。<sup>41)</sup> この場合、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \frac{J_1}{2} \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2} + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \quad (1.58)$$

$$= \frac{J_1}{4} \sum_i \left\{ (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+2})^2 - \frac{9}{4} \right\}. \quad (1.59)$$

と書ける。エネルギーは和の各項に含まれる 3 スピンの合成スピンの大きさが  $1/2$  のときに最小になる。そのためには 3 個のうち 2 個のスピンの  $S = 0$  のスピン・シングレット状態を作れば良い。ゆえに、隣り合う 2 個のスピンの対がスピン・シングレットを作る状態が基底状態である。そしてこの状態は 2 重縮退しており、その波動関数は最近接スピン・シングレット積状態で与えられる。

$$|\alpha\rangle = [1, 2][3, 4][5, 6] \cdots [2N - 1, 2N] \quad (1.60)$$

$$|\beta\rangle = [2N, 1][2, 3][4, 5] \cdots [2N - 2, 2N - 1] \quad (1.61)$$

ここで、 $[i, j]$  はサイト  $i$  と  $j$  のスピンの規格化したスピン・シングレットを表す。

$$[i, j] = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_i |\downarrow\rangle_j - |\downarrow\rangle_i |\uparrow\rangle_j]. \quad (1.62)$$

ギャップ相では、素励起は状態  $|\alpha\rangle$  と  $|\beta\rangle$  を分けるトポロジカルソリトン (スピノン) である。MG 点では低励起は伝播するソリトン対で、束縛されていないスピン  $1/2$  (分数化した) 準粒子である。

次に、 $\delta \neq 0$  の場合を考える。 $\delta$  が有限の場合でも、完全にダイマーをなした状態  $|\alpha\rangle$  と  $|\beta\rangle$  は「disorder line」 $2J_2 + \delta$  上では式 (1.56) の固有状態になる。基底状態  $|\alpha\rangle$  のエネルギーは  $E = (-3/8)(1 + \delta)(2N)$  である。また、静的な構造因子  $S(q) = (1/2N) \sum_j \exp(iqR_j) \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_j \rangle$  は整合相 (commensurate phase) では  $q = \pi$  に、非整合相 (incommensurate phase) では  $q < \pi$  にピークが存在する。整合相は disorder line の左側の相で、非整合相は右側の相である。<sup>38)</sup> 状態  $|\alpha\rangle$  と  $|\beta\rangle$  はもはや縮退せず、この



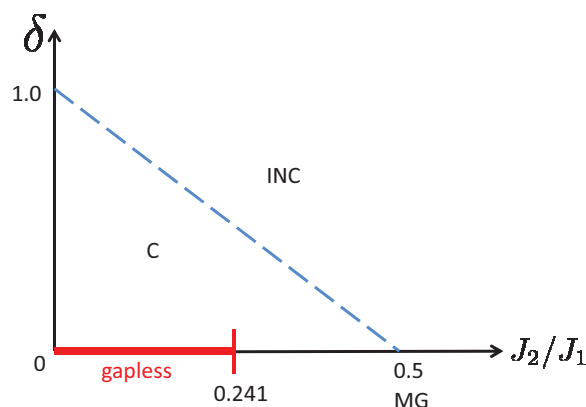


図 1.8 式 (1.56) の基底状態相図。 $J_2$  軸の太線部分がギャップレス相であり、 $J_{2c} = J_2/J_1 = \alpha_c = 0.241167$  より大きい  $J_2$  ではギャップフルになる。点線が disorder line で、その左側に整合相が、右側に非整合層が広がる。

ときスピノンは互いに束縛される：有限のダイマリゼーション  $\delta$  は2つのスピノン間に有効引力ポテンシャルを導入する（後で詳しく議論する）。ゆえに、素励起は2つのスピノンの束縛状態であるスピン  $S = 1$  を運ぶトリプロンで記述され、スペクトルはすべての  $J_2$  でギャップフルになる。<sup>42)</sup>

乱れた状態では、いくつかの非磁性不純物がこのモデルに導入される。これらの不純物はスピン・シングレット対を作れないスピンを生み出し、その結果有効磁気モーメントが生まれる。非磁性不純物による有効磁気モーメントの出現は束縛されたスピノンを持つ系の性質である。それとは対照的にもし、ホストの系が束縛されたスピノンを持っていなければ、非磁性の不純物を導入しても磁気モーメントは作られない。

このようなハミルトニアンで記述できる物質として他に  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ <sup>43)</sup>、 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>44)</sup>、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>45) 46)</sup>、 $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$ <sup>47)</sup> などが知られている。これらの系では低温相でダイマリゼーションによるスピンギャップを持つ。これらの系の乱れの効果は興味深い問題になっている。

ここまでスピン・パイエルス系の理論を説明したが、無機スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  の登場により乱れのスピン・パイエルス転移に対する影響の研究が理論・実験ともに多く行われるようになった。以下の節では乱れたスピン・パイエルス系の先行研究をまとめる。

## 1.5 乱れたスピン・パイエルス系の理論

### 1.5.1 位相ハミルトニアンによる解析

斎藤・福山はスピン・パイエルス転移への乱れの影響を前章で導入した位相ハミルトニアンを用いて議論している。<sup>49, 50)</sup> 彼女らは不純物サイトでダイマリゼーションが弱められると仮定することにより、ダイマーと反強磁性の長距離秩序が共存することを示した。

前章で導いた式 (1.34) を出発点として考えていく。これから考えるのは  $J_z = J$  の等方的なハイゼンベルクモデルで、この場合は D 項は実質的に消えてしまうことが、スケーリング理論など<sup>8, 51, 52)</sup>

によってわかるので、以下では  $D = 0$  として考える。今、位相変数  $\theta$  を古典的な値  $\theta_s(x)$  とその周りの量子揺らぎ  $\hat{\theta}(x)$  に分けて自己無撞着調和近似を用いる： $\theta(x) = \theta_s(x) + \hat{\theta}(x)$ 。自己無撞着調和近似では位相ハミルトニアンに現れるポテンシャル項に対して  $\hat{\theta}(x)$  の2次までとるが、このときポテンシャルの強さが揺らぎによって弱められることも考慮される。すると、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \int dx \left[ A(\nabla\theta_s(x))^2 - Be^{-(\hat{\theta}^2)/2} \sin\theta_s(x) + \frac{2K}{a}u(x)^2 \right] \\ & + \int dx \left[ 2A\nabla\theta_s(x)\nabla\hat{\theta}(x) - Be^{-(\hat{\theta}^2)/2} \cos\theta_s(x)\hat{\theta}(x) \right] \\ & + \int dx \left[ A(\nabla\hat{\theta}(x))^2 + Cp(x)^2 + \frac{B}{2}e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \sin\theta_s(x)\hat{\theta}(x)^2 \right] \end{aligned} \quad (1.63)$$

とかける。低エネルギー励起を見るためにこのエネルギーを最小化するように  $u(x), \theta_s(x)$  を変分法で決める。

$$\Delta\theta_s(x) + \frac{1}{\xi^2} \frac{u(x)}{u_0} \cos\theta_s(x) = 0 \quad (1.64)$$

$$\frac{u(x)}{u_0} = \sin\theta_s(x) \quad (1.65)$$

ここで、 $u_0 = J\lambda e^{-(\hat{\theta}^2)/2}/4Ka$ 、 $\xi^2 = a^2J/16u_0^2K$  である。この2式より

$$\Delta\theta_s(x) + \frac{1}{2\xi^2} \sin 2\theta_s(x) = 0 \quad (1.66)$$

が導ける(ソリトン解をもつ式(1.52)の再掲)。

今、スピン・パイエルス系での不純物置換の効果の不純物サイトで格子のひずみが抑制されると考え、境界条件として考慮する。この式は力学の振り子の運動方程式と同型であり、解は楕円関数でかける。不純物は  $x = 0, \Lambda$  にあるとして

$$0 < u_{\text{imp}} = u(0) = u(\Lambda) < u_0 \quad (1.67)$$

の条件が成り立つとき、 $\theta_{cl}(x)$  は  $\theta_s(x) = 0$  と  $\pi/2$  の間の周期解となる。

$$u(x) = u_0 \sin\theta_s(x) = u_0 k \operatorname{sn} \left( \frac{x + x_{\text{imp}}}{\xi}, k \right) \quad (1.68)$$

$$S(x) = e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \cos\theta_s(x) = e^{-(\hat{\theta}^2)/2} \operatorname{dn} \left( \frac{x + x_{\text{imp}}}{\xi}, k \right) \quad (1.69)$$

ここで、 $k$  と  $x_{\text{imp}}$  で決まる。 $\Lambda/a = 32, u_{\text{imp}}/u_0 = 0.5, \xi = 7.78a$  の場合の  $\theta_s(x), \langle S_i^z \rangle / s_0, u_l / u_0$  の空間変化を図 1.9 に示す。ここから、磁化のスタッガード性やダイマリゼーションが二つの不純物間で保たれていることがわかる。また、 $\theta_s(x)$  は 0 から  $\pi/2$  の四分円内に収まっているので2つの縮退した状態  $\alpha$  と  $\beta$  は混ざらない。よって、不純物がランダムに入っていたとしても、 $u(x)$  と  $S(x)$  の空間変化は系全体でコヒーレントなので、格子ひずみ  $u_l = (-1)^l u(x)$  とスピン磁気モーメント  $\langle S_i^z \rangle = (-1)^l S(x)$  はともに系全体で一定のスタッガードなコヒーレンスを保つ。そして、これが系の3次元性と結びつくと、スピン・パイエルスと反強磁性の長距離秩序が共存する状態が実現する。ただし、このとき格

子ひずみやスピン磁気モーメントのスタッガードなコヒーレンスは系全体で保たれるが、その大きさは不純物のあるところで変化する。

スピン・パイエルス秩序と反強磁性秩序のそれぞれに対応するブラッグスポットの散乱強度も評価でき、周期境界条件で、不純物が等間隔  $\Lambda$  で並んでいる場合を考える。単位格子あたりのスタッガードモーメントの平均値  $s$  は

$$s = \frac{1}{N} \sum_l (-1)^l \langle S_l^z \rangle = \frac{s_0}{\Lambda} \int_0^\Lambda \cos \theta_s(x) \quad (1.70)$$

と表せ、単位格子あたりのダイマリゼーションの平均は

$$d = \frac{1}{N} \sum_l (-1)^l \frac{u_l}{u_0} = \frac{1}{\Lambda} \int_0^\Lambda dx \sin \theta_s(x) \quad (1.71)$$

と表せる。 $I_{af} \equiv (s/s_0)^2$  は反強磁性状態のブラッグスポット強度を与え、 $I_d \equiv d^2$  は完全にスピン・パイエルス状態を作った場合で規格化したスピン・パイエルスの格子ひずみによるブラッグスポット強度を与える。その不純物濃度依存性を図 1.10 に示す。この図からわかるように、不純物の濃度が増えると反強磁性が強くなり、スピン・パイエルス性が減少することがわかる。

図 1.11 は不純物濃度  $y = 0.032$  のときのスピン・パイエルスモードのスペクトル・ウェイトを示す。矢印は純粋な系のスピン・パイエルスギャップである。不純物が入るとスピン・パイエルスギャップが小さくなることがわかる。図 1.12 の実線は斎藤・福山による解析的に求めた分散関係である。

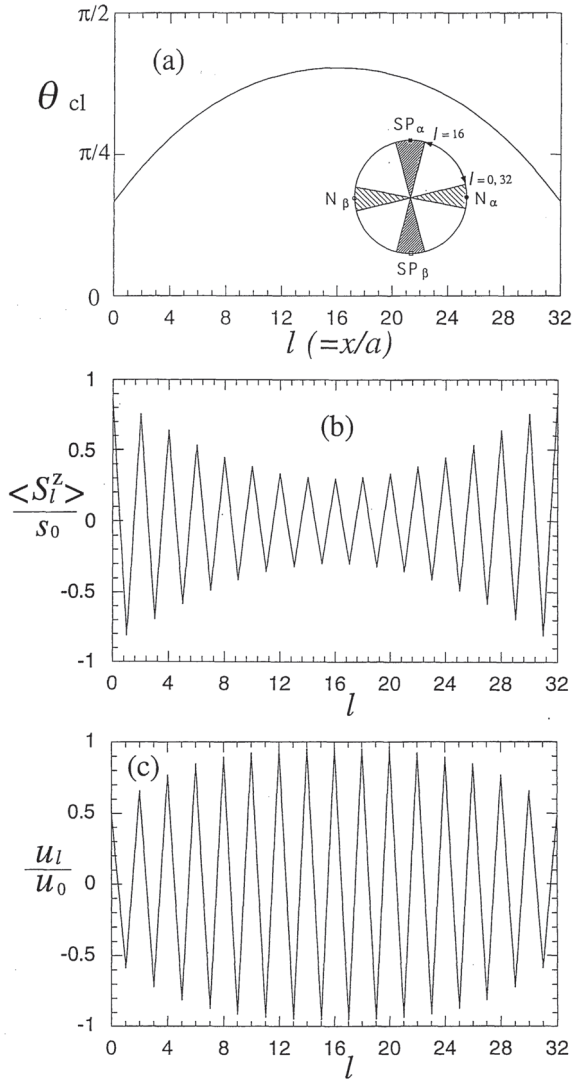


図 1.9  $\Lambda/a = 32$ 、 $u_{\text{imp}}/u_0 = 0.5$  の場合の (a) 位相変数  $\theta_s$  の空間変化 (b) 磁気モーメント  $\langle S_l^z \rangle / S_0$  の空間変化 (c) 格子のダイマリゼーション  $u_l / u_0$  の空間変化 [斎藤・福山の論文<sup>49)</sup> より]。横軸はサイト  $l$  である。位相変数  $\theta_s$  は  $[0, \pi/2]$  の間で空間変化する。それに伴い、 $\langle S_l^z \rangle$ 、 $u_l$  の大きさが空間変化する。その際、 $(-1)^l$  の振動の周期は保たれる。

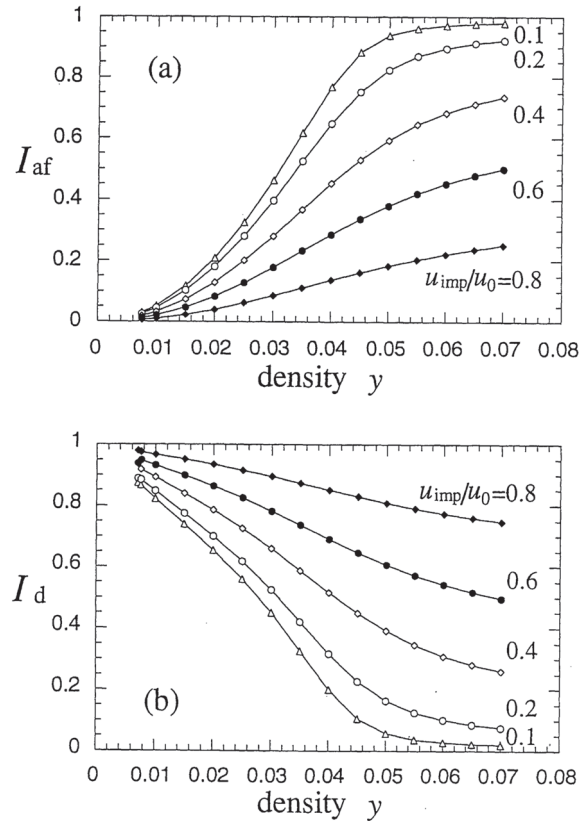


図 1.10 散乱強度の不純物濃度依存性の様子 [斎藤・福山の論文<sup>49)</sup> より]。  $I_{\text{af}}$  は反強磁性状態の散乱強度で、 $I_d$  はダイマー状態の散乱強度である。横軸は不純物濃度である。不純物濃度が大きくなると  $I_{\text{af}}$  が大きくなり、 $I_d$  は小さくなる。

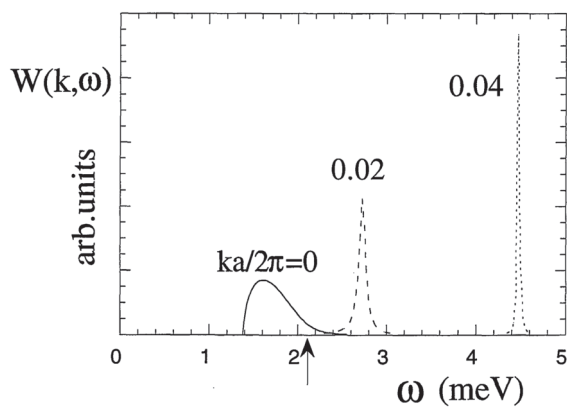


図 1.11 不純物濃度  $y = 0.032$ 、 $u_{\text{imp}}/u_0 = 0.5$  のときのスピンの・パイエルスモードのスペクトル・ウェイトの様子 [斎藤・福山の論文<sup>49)</sup> より]。横軸は励起エネルギーである。矢印が指すエネルギーは純粋な系のスピンの・パイエルスギャップである。不純物が入るとスピンの・パイエルスギャップが小さくなる。

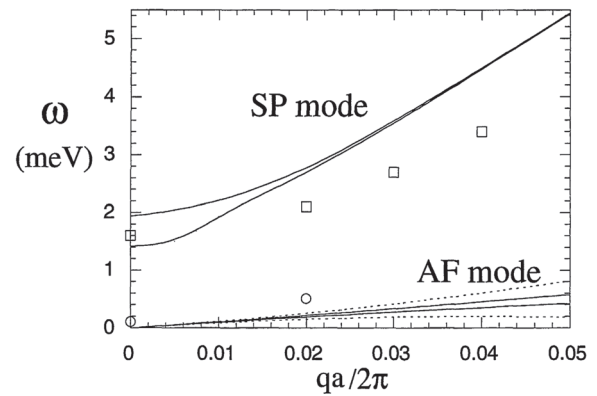


図 1.12 実線は斎藤・福山の議論によって得られたスピンの・パイエルスと反強磁性モードの分散関係を示す [斎藤・福山の論文<sup>49)</sup> より]。

1.5.2 非線形  $\sigma$  モデルによる解析

スピングャップのある系に非磁性不純物を入れたときの効果を非線形  $\sigma$  モデルを用いて解析した永長らの研究<sup>55)</sup> もあるので非常に簡単にではあるが触れておく (詳しくは原著論文を参照)。スピン系のスピニコヒーレント状態に関する経路積分表示を用いると分配関数は

$$\mathcal{Z} = \int D\mathbf{n} \exp[-S_0(\mathbf{n}) - S_{\text{top}}(\mathbf{n})] \quad (1.72)$$

$$S_0(\mathbf{n}) = \frac{1}{2g} \int dx d\tau \left( \frac{1}{v_s} (\partial_x \mathbf{n})^2 + v_s (\partial_\tau \mathbf{n})^2 \right) \quad (1.73)$$

$$S_{\text{top}}(\mathbf{n}) = i\theta \frac{1}{4\pi} \int d\tau dx \mathbf{n} \cdot (\partial_x \mathbf{n} \times \partial_\tau \mathbf{n}) = i\theta W \quad (1.74)$$

と書ける。<sup>56-58)</sup> ここで、 $\hat{S}_i \rightarrow S(-1)^i \mathbf{n}(x)$  によりスピン演算子から場の変数  $\mathbf{n}$  (ただし、 $\mathbf{n}^2 = 1$  をみたく) に関する表示に移行しており、コンパクト化した2次元空間 (つまり球面) 上のすべての Feynman 経路  $\mathbf{n}$  について積分を行う。また、 $\tau$  は虚時間で、 $\beta = 1/k_B T$  である。 $x$  はスピン鎖を連続体近似したときのスピンの位置を指定する空間変数である。 $S_0$  は反強磁性の線形なスピン波モードを記述し、大域的な回転不変性をもつ。 $v_s = 2JS$  はスピン波速度である。 $g = \frac{2}{S\sqrt{1-4\alpha-\delta^2}}$  である。この作用  $S_0$  はトポロジーの効果とは関係のない動力的な項である。 $\theta = 2\pi S(1+\delta)$  で、これは  $\theta$  項である。強磁性スピン鎖には  $\theta$  項は生じないが、反強磁性スピン鎖の場合にはスピンの向きが交替していることが原因となって、非自明な量子効果がおき、 $\theta$  項が生じる。この場合  $W$  は整数値を取り、トポロジカルチャージである。 $\delta = 0, \alpha = 0$  の場合、第1項の作用  $S_0$  で表される2次元系は長波長スケールでゴールドストーンモードによって秩序が破壊された無秩序相にフローする。これに第2項のトポロジカル項が加わるとスピン  $S$  が整数か半整数かで振る舞いが変わる。トポロジカル項の寄与をわかりやすくするために、分配関数をトポロジカルセクターごとの寄与の和に書き直す。

$$\mathcal{Z} = \sum_{W \in \mathbb{Z}} \int D\mathbf{n}_W e^{2\pi i S W} e^{-S_0(\mathbf{n}_W)} \quad (1.75)$$

ここで、 $\mathbf{n}_W$  は巻き付き数  $W$  をもつ場の配位を表す。 $e^{2\pi i S W}$  のトポロジカルな寄与の部分に注目する。整数スピンの場合  $e^{2\pi i S W} = 1$  となるためトポロジカル項は irrelevant な寄与しかしない。その結果、系は相関関数が指数関数減衰するスピングャップのある系になる。一方、半整数スピンの場合  $e^{2\pi i S W} = (-1)^W$  となり、隣り合う2つのトポロジカルセクターはお互いに逆符号の重みを持って分配関数に寄与する。整数スピンのときは平均場周りでの量子揺らぎはすべて同じ符号で分配関数に加算されるため、小さいスピンでは平均場の性質を覆い隠す (その結果、系はスピングャップをもつ)。しかし、半整数スピンのときは量子揺らぎはトポロジカルセクターごとに逆符号で分配関数に寄与するので、部分的に相殺すると考えられ、このときは平均場の性質が生き残る (その結果、スピン波理論の平均場的な扱いと一致する線形分散モードをもつ系になる)。以上が有名な Haldane 予想の考え方の概要である。<sup>57, 59, 60)</sup>

ランダムに入る不純物はランダムなトポロジカル項によるデコヒーレンスの効果として導入される。反強磁性長距離秩序はトポロジカルベリー位相項が回復することによって現れる (トポロジカル

項は量子揺らぎを抑制し、古典的な反強磁性長距離秩序を誘発する)。また、このときの磁化率は通常の  $S = 1/2$  反強磁性ハイゼンベルクモデルの磁化率よりも強い発散を示し、ゆえにごく少量の不純物でも系のユニバーサリティクラスを変えてしまう。ゆえに不純物誘起反強磁性は不純物によるトポロジカルデコヒーレンスの結果として生じる。<sup>55)</sup>

### 1.5.3 ソリトン (スピノン) 描像に基づく解析

また、ソリトン (スピノン) 描像に基づくスピン・パイエルス転移の不純物効果の研究も数多くある。<sup>48,53)</sup> ソリトン描像に基づく議論は、視覚的にわかりやすいので以下で簡単にまとめる。

反強磁性な系の素励起はスピン 1 のマグノンである。これは、ボソンの性質を持ち、ある電子のスピンが局所的に反転することに対応している。これは動的構造因子に明確なピークを生じ、中性子散乱実験で観測される。1次元反強磁性体ではこの描像が壊れ、そのスペクトルを説明するために近年、分数励起の概念が提案されている。1次元反強磁性ハイゼンベルクモデルの励起スペクトルは、分数量子状態の典型例である。その素励起はスピン 1/2 のスピノンで、これは量子ドメインウォールであるトポロジカル励起である。2つのスピノンの励起に対応するスペクトルは明確な 1 粒子ピークのない非常に分散の大きい連続帯となる。

スピン・パイエルス系でも、このような励起スペクトルが現れる。その素励起は前節で説明したようにソリトンで、ダイマー秩序の2つのことなる相を分けるトポロジカル欠陥である。これは磁気的なものと構造的なものが混ざった励起で、スピン 1/2 を運ぶ。ゆえに、純粋なスピン-フォノン系の動的な応答はスピンギャップの上にある 2 スピノン連続帯によって支配されるはずである。

#### 1.5.3.1 スピン・パイエルス状態とソリトン

ダイマー状態の素励起はソリトン・アンチソリトンのペアであることは前に述べた。そして、鎖外の影響 (以下で繰り返してでくる鎖間相互作用は前章で触れた鎖外の Ge の影響と考える) も考慮するとこのソリトン・アンチソリトンのペアは自由なトポロジカル励起ではなくなり、それらの間に線形の束縛ポテンシャルが出現する。その機構は Khomskii らによって簡潔に議論されている<sup>25)</sup> ので、簡単にまとめる。厳密にダイマーをなした格子では励起状態はダイマーのどれかに局在したトリプレットであり、エネルギーギャップ  $\Delta$  によって基底状態と離れている。隣接するダイマー間の相互作用はこの励起にある種の分散を与え、よくあるマグノンに似たものにする。

しかし、もし格子がスピントリプルに順応できたら、局在したトリプレットはトポロジカル励起 (ソリトン (キック)) のペアになる。同様のことがスピン・パイエルス系についても正しい。実際、スピン・パイエルス鎖中には前章で述べたように2つの縮退した基底状態が存在する:  $|\alpha\rangle$  と  $|\beta\rangle$ 。オーダーパラメータ  $\phi_n$  によってそれらの特徴付けることができ、最初の状態に対しては  $\phi_n = 0$  で、2つめの状態に対しては  $\phi_n = \pi$  である。式 (1.54)(式 (1.55)) で表されるソリトンは励起状態で、その秩序変数は 0 から  $\pi$  あるいは  $\pi$  から 0 までを動く。強結合極限では、このような状態は…[12][34]↑[67][89]…のように見える。実際、ソリトンは有限の幅を持ち、それは (BCS 理論の相関長のように)

$$\xi \left( = \frac{\hbar v_F}{\Delta_0} \right) \sim \frac{J}{\Delta} \sim \frac{J}{E_s} a \quad (1.76)$$

となる。 $2\Delta$  はエネルギーギャップで  $a$  は格子定数は以下 1 とする。ソリトンの励起エネルギー  $E_s$  は XY モデルに対しては簡単に決めることができる。そのとき、上のスピン・パイエルスハミルトニアンは Jordan-Wigner 変換により電子パイエルス物質に対する Su-Schrieffer-Heeger ハミルトニアンの形になり、 $E_s = \frac{2}{\pi}\Delta$  となる。<sup>54)</sup> ソリトンは分散  $\sim E_s$  を持った動く励起である。CuGeO<sub>3</sub> では  $\xi_0$  は 8 つ分の格子間隔のオーダーで評価される。

ここまでは、孤立したスピン・パイエルス鎖中の励起を考えている。今、鎖間相互作用の影響を平均場で取り入れる。この（鎖外の Ge による）相互作用により、隣り合う鎖のスピン・パイエルス鎖の歪みは鎖間でコヒーレンスを作ろうとする。大きさ  $r$  のソリトンとアンチソリトンのペアが鎖の一方で作られるとき、ソリトンとアンチソリトンの間のダイマーの位相は、ソリトン・アンチソリトンペアが作られる前のものとも逆になる。そして、エネルギー  $E(r) = Z\sigma r$  の損をする。ここで、 $\sigma$  は異なる鎖のパイエルス相間の 1 リンクあたりの有効相互作用で、 $Z$  は隣接鎖数である。したがって、鎖間相互作用があるときソリトン・アンチソリトンのペアはストリングを形成する。 $Z\sigma$  はストリング張力と呼ばれる。ストリングの線形なポテンシャルはソリトンの動きを制限し、ある秩序相中のソリトンとアンチソリトンを互いに遠くに離れることができなくする。

### 1.5.3.2 不純物置換系のソリトン

上では単純なソリトン励起について議論した。CuGeO<sub>3</sub> で最もよく研究されている不純物 Zn や Si がさらに加わるとスピン鎖を有効的に有限長さの部分に切断する。偶数個の Cu イオンがある部分はダイマー秩序を持つが、奇数個の Cu イオンでできた部分は異なる振る舞いをする：1 つのスピンがペアを組まないまま残り、これは奇数個の部分鎖は基底状態にソリトンを含むことを意味する。孤立した奇数個のイオンでできた部分鎖では図 1.15 のようになっている：第一励起状態はソリトンが 1 つのみできた状態なので、部分鎖の両端はダイマーを形成し、スピン 1/2 を運ぶソリトンが部分鎖の中央に位置しようとする（箱の中に閉じ込められた粒子のように）。この結果は不純物置換によって誘起される磁気モーメントが不純物付近に局在するという斎藤・福山によって示された過程と異なる（図 1.9 参照）。この場合は式 (1.56) のモデルで言うと  $\delta = 0$  の場合に相当する。

しかし、この状況は鎖間相互作用を考慮すると変わる。この場合は式 (1.56) のモデルで言うと  $\delta \neq 0$  の場合に相当する。鎖間でコヒーレンスが生まれるため 2 重縮退したダイマー状態のどちらか一方を好むハミルトニアンになる。上で述べたように鎖に沿ってソリトンが動くと距離に比例してエネルギーコストが増える。図 1.13 のように、これはソリトンを不純物に引っ張る力を生む。ゆえに、ソリトンは図 1.13 で示されたようなポテンシャル中を動く：ソリトンはポテンシャル  $V_{\text{imp}}(r) \sim J\exp(-r/\xi_0)$  により不純物から反発力を受け、ポテンシャル  $V_{\text{conf}}(r) \sim Z\sigma r$  により引力を受ける。その結果、ソリトンは不純物から距離  $\xi_0$  のあたりに局在し、ソリトンが不純物付近に局在するという描像に戻る。しかし、弱い鎖間相互作用に対しては全ポテンシャル  $V_{\text{imp}} + V_{\text{conf}}$  の深さは浅く、有限温度ではソリトンは不純物からかなり遠くまで行ける。図 1.14 はその様子を表したものである。ソリトンが不純物から束縛されるものの、ある程度の距離はなれた位置にあるとき、不純物とソリトンの間に周りどダイマー位相が異なる領域が現れる（図の位相  $\beta$  の領域）この領域ではダイマーが大きく乱されてお



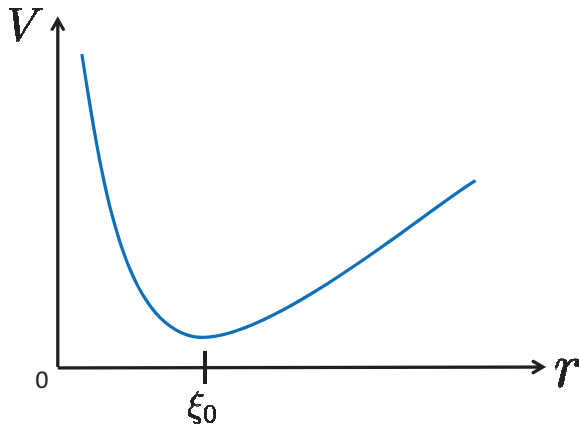


図 1.13 不純物によって生まれるシングレット・ペアを組めない有効自由スピンの不純物束縛ポテンシャルの様子。横軸は不純物からの距離を表す。

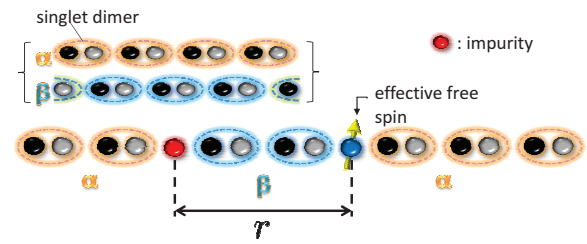


図 1.14 非磁性不純物をダイマー状態を導入したときの様子。ダイマーには図の  $\alpha$  のようなものと  $\beta$  の様なものの2つが作れる。あるサイトが非磁性不純物に置き換えられると、それと元々スピン・シングレットのペアを組んでいたスピンのダイマーを組めずに余ってしまう(有効自由スピン)。このスピンの不純物のすぐ隣ではなく、有限の距離  $r$  離れると非磁性不純物と有効自由スピンの間に周りとは逆の位相  $\beta$  のダイマーが生じる。

り、大きな磁気モーメントが生じる。ソリトン描像は鎖間結合が比較的弱く、ソリトンが閉じ込められるものの、短距離では準独立に振る舞うと考えられるときのみ、成り立つ。もし鎖間結合が強いとソリトンとアンチソリトンがコンプトン波長以上に離れなくなり、1つのマグノンとして有効的に振る舞う。その結果、ソリトン描像はその有用性を失う。

以上 Khomskii らによる解析をまとめると、不純物はスピン鎖をいくつかの有限部分に切断する。その有限スピン鎖が奇数サイトで構成されていると必ず、ダイマーのペアを組めない有効自由スピン(ソリトン、スピノン)が出現する。そのソリトンは基本的には有限鎖内を自由に動けるが、Geのような鎖外の影響を考慮すると不純物に線形なポテンシャルで束縛される。この不純物付近に束縛されるスピン  $1/2$  をもつソリトンがダイマー秩序を破壊し、磁気モーメントが生じる結果、反強磁性相間が生まれる。これらの相関とスピン・パイエルの歪みは長さスケール  $\xi_0$  を変える。こうして、スピン・パイエルと反強磁性の秩序が共存する状態が得られる(コヒーレンスの破壊の結果反強磁性が成長することは前に述べた非線形  $\sigma$  モデルによる議論の方が直感的にわかりやすいかもしれない)。

Khomskii らによる解析は鎖外の影響を丁寧に扱っているが、これは結局式 (1.56) における  $\delta$  の役割を丁寧に扱ったということになる。以下で説明するように、 $\delta$  の有無が不純物とスピノンの束縛の有無に対応する。<sup>42)</sup>  $\text{CuGeO}_3$  における不純物効果を考えるため、式 (1.56) のモデルを考える。Sørensen らによる議論ではダイマー相を代表して、 $J_2 = \frac{1}{2}$  の Majumdar-Ghosh(MG) 点付近を考えている。この点では最小の有限サイズ補正が期待される。さらに大きいサイズで  $J_2/J_1 = 0.35$  について計算した先行研究も行われている。<sup>88)</sup>

孤立したソリトンの振る舞いは  $S_{\text{tot}} = 1/2$  の基底状態を持つ奇数長の系(サイト数が奇数の系)を

考えることによって調べることができる。図 1.15(a) で、MG 点の 23 サイト鎖の  $S_{\text{tot}}^z = 1/2, 3/2$  の最低エネルギー状態を示している（白丸と黒丸）。 $J_2 = 1/2$  で開放端境界条件の場合、偶数長の系の 1 スピンあたりの基底状態エネルギーは  $-3J/8$  で、このエネルギーを奇数長の系のゼロエネルギーとして定義する。ソリトンの分散に対応する  $S = 1/2$  モードは  $k = \pi/2$  の周りにはっきり見える。ソリトンを 2 つのダイマー基底状態間のペアを組んでいないスピンとして近似すると、ソリトン分散関係の厳密な上端  $E = (J/2)(5/4 + \cos 2k)$  を与える。<sup>34)</sup> これは図 1.15(a) の実線で示されており、数値解とよく一致している。図 1.15 (b) では  $S_{\text{tot}}^z = 1/2$  基底状態の 101 サイト系に対する  $\langle S_i^z \rangle$  を示している。明らかに、ソリトンは開放端な鎖の端で跳ね返されており、近似的にはこの中の粒子のような状態になる： $\langle S_i^z \rangle \simeq \text{const} + (-1)^i \sin^2[\pi i/(L+1)]$ 。  $\Delta_{\text{sol}} = \lim_{L \rightarrow \infty} E(L+1) - [E(L) + E(L+2)]/2, (L: \text{even})$  で定義されるソリトンギャップを  $J_2$  の関数として計算した結果を図 1.16 に示す。 $J_{2c} = \alpha_c$  から  $J_2$  が大きくなるにつれてソリトンギャップは指数関数的に増加する： $\Delta_{\text{sol}} = \exp[-b/(J_2 - J_{2c})]$ 。図 1.16 の挿入図を見ると、数値データはこの振る舞いに一致していることがわかる。

次に、ダイマリゼーション  $\delta \neq 0$  が加わった交換相互作用のある場合を考える。 $\alpha_c$  に近づくとつれて相間距離  $\xi$  が指数関数的に発散し、 $\delta \rightarrow 0$  になるにつれてソリトン  $s$  とアンチソリトン  $\bar{s}$  束縛状態の大きさ  $l_{s\bar{s}}$  が発散するため、数値計算的にはより困難な計算になる。束縛状態のエネルギーが大きくなるにつれて  $l_{s\bar{s}}$  大きくなる。 $L \gg \xi, l_{s\bar{s}}$  とする。図 1.17 (a)-(e) は最低エネルギーの 2 つのソリトンがある状態のオンサイト磁化  $\langle S_i^z \rangle$  の様子を示す。 $\delta = 0$  のときは  $L/2$  だけはなれた明確な  $\langle S_i^z \rangle$  の 2 つのピークがあることがわかる。 $\delta$  が大きくなっていくとソリトン束縛状態が形成されていく様子が分かり、励起がよりマグノンのものになっていく。この図では鎖の 2 つの端はともに強いボンドになっている。もし鎖の端が弱いボンドで終わっていたら、エッジ状態のような励起が出現する。その様子は図 1.17(f) に示される。これは  $L = 51$  の奇数鎖の全スピンの  $z$  成分が  $S_{\text{tot}}^z = 1/2$  の基底状態の  $\langle S_i^z \rangle$  を示したものである。 $i = 1$  の鎖の端は弱いボンドでつながっている。明らかにソリトンが鎖端に束縛されている様子が分かる。しかし、 $\delta$  が小さくなるにつれて  $\langle S_i^z \rangle$  のピークが鎖の中に移動していく。この図の場合、 $\delta = 0.1$  のときのみ、そのピークが鎖端のサイト上に存在し、他の場合は鎖端から離れたところに存在している。

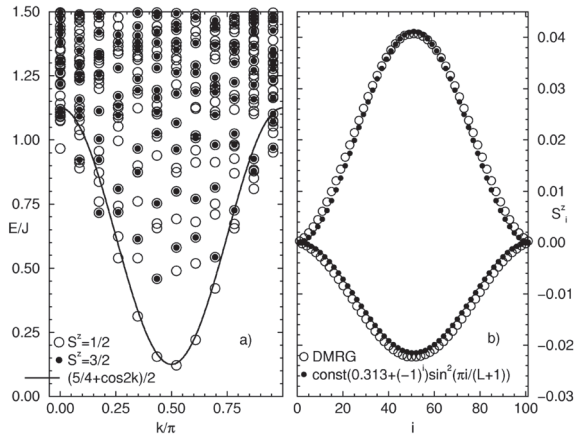


図 1.15 (a)23 サイトの系で計算した MG 点でのソリトン分散の様子 [E. Sørensen らによる論文より<sup>42)</sup>]. 実線は Shastry と Sutherland によって求められたソリトン分散の厳密解。(b) 全スピンの期待値  $\langle S_{\text{tot}}^z \rangle = 1/2$  をもつ 101 サイトの系に対する  $\langle S_i^z \rangle$  の様子 [E. Sørensen らによる論文より<sup>42)</sup>].

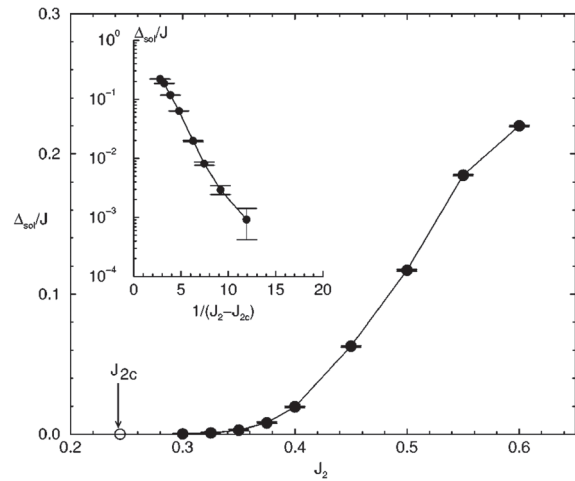


図 1.16  $J_2$  の関数としてのソリトンギャップの大きさ [E. Sørensen らによる論文より<sup>42)</sup>].  $J_2/J_1 < 0.4$  あたりはギャップは存在するが非常に小さいことがわかる。

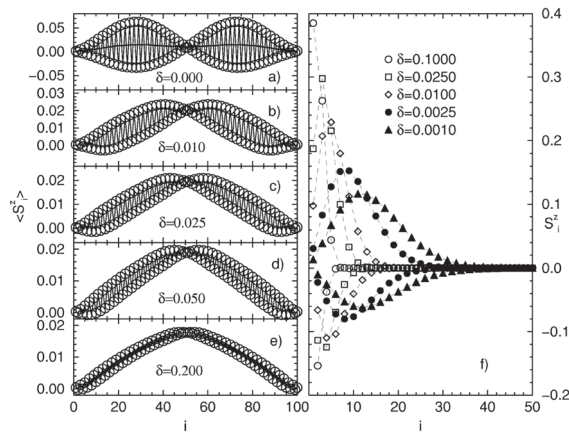


図 1.17 (a)-(e)MG 点で 100 サイトの系について開放端境界条件で計算した  $\langle S_i^z \rangle$  の様子 [E. Sørensen らによる論文より<sup>42)</sup>].  $S_{\text{tot}}^z = 1$  の下の計算で、2つのソリトンがある。ダイマリゼーション  $\delta$  を変化させたときの様子が示されている。(f)MG 点で奇数のサイト数 51 の系について開放端境界条件で計算した  $\langle S_i^z \rangle$  の様子 [E. Sørensen らによる論文より<sup>42)</sup>].  $i = 1$  側の端が弱いボンドで終わっている。 $\delta$  を変化させるとソリトンの束縛位置が変化する。

## 1.6 CuGeO<sub>3</sub> の不純物置換実験

CuGeO<sub>3</sub> に対する不純物置換効果はこれまで2通りの方法で調べられている。第1の方法はスピンを担う Cu サイトの一部を非磁性不純物 Zn, Mg など置き換える方法で、その位置ではスピン鎖が切断される。第2の方法は Ge サイトの一部を Si で置き換える方法である。この場合には Ge と Si の原子半径の違いにより CuO<sub>2</sub> 面の Cu-O-Cu 結合角が変化し、Si に隣接する Cu 間のダイマリゼーションが弱くなる。実験的には Cu サイト置換の場合と同等の相図が得られるので、実効的にはスピン鎖を切断する効果があると考えられている。しかし、Ge サイト置換の方が置換効果が大きい理由はわかっていない(組成にしておよそ3倍)。Ge 原子は2本のスピン鎖の間に位置するので、1個の置換でより2本の鎖を切断することができるという説明がよくあるが、単純にそうとも考えることはできない。

不純物置換実験の研究は多く存在するが以下では我々の研究に関連する2つの実験(非弾性中性子散乱実験と NMR 実験)を紹介する。

### 1.6.1 非弾性中性子散乱実験

CuGeO<sub>3</sub> の不純物置換実験は非弾性中性子散乱実験だけでも数多く行われているので、ここで簡単にその結果をレビューする。<sup>61)</sup> 詳しい解説は既に数多く出版されている<sup>62-64)</sup>。CuGeO<sub>3</sub> の不純物効果は長谷らによって初めて行われ<sup>22)</sup>、その後多くの実験が続いた。その結果、不純物が増えるとスピン・パイエルズ転移温度  $T_{SP}$  が単調減少すること、低濃度置換試料では低温域で不純物誘起の反強磁性長距離秩序が出現することがわかった。このとき反強磁性長距離秩序とダイマーの長距離秩序が共存しており、これら2つの相はそれまで互いに排他的であると考えられていたため興味深い現象として注目を集めた。

Cu を Zn で置換した試料では 14K 近傍でスピン・パイエルズ転移による帯磁率の落ち込みが観測され、さらに低温では Zn 置換によって生じたスピン 1/2 によるキュリー項が観測されている。図 1.18 はスピン・パイエルズと反強磁性の超格子ピークの温度変化を観測した結果である。(a) は 3.2 %、(b) は 0.42 % の Cu を Zn で置換した試料に対する結果である。(a) を見ると、 $T = T_{SP}$  でスピン・パイエルズ転移し、さらに  $T = T_N$  で反強磁性秩序が現れ、これら2つの秩序が共存する様子がわかる。また、(b) から 0.42 % という少量の Zn 置換でも長距離ネール秩序が誘起されていることがわかる。これに対し、前に述べたように理論的には齋藤・福山による位相ハミルトニアンを用いた議論で、任意の小さい不純物濃度でも反強磁性長距離秩序が生じることが主張されていた。図 1.19 は  $b^*$  軸、 $c^*$  軸に沿ったスピン・パイエルズモードの分散関係である。 $a^*$  軸、 $b^*$  軸、 $c^*$  軸はそれぞれ運動量  $q = (h, k, l)$  の3成分の方向を表す。 $c^*$  方向の分散は  $b^*$  方向のものよりかなり抑えられたものになっている。図 1.20 は  $T_N < T < T_{SP}$  での不純物濃度  $x = 0, 0.009, 0.032$  のそれぞれのスピン・パイエルズモードのスペクトル強度の様子である。齋藤・福山の議論<sup>49)</sup> では、不純物置換系ではスピン・パイエルズギャップが減少すると主張されているが、この生の実験のプロットデータを見る限り非常に微妙であり、必ずしもギャップが小さくなっているとは言えない。図 1.21 は反強磁性モードのスペクトル強度の運動量依存性の測定結果である。(a) は  $b^*$  方向のスペクトル強度の運動量依存性

で、(b)は $a^*$ 方向のスペクトル強度の運動量依存性の様子である。反強磁性励起モードは運動量変化に伴い、ピーク位置が変化し、強度が変化する様子がわかる。図 1.22 はスピン・パイエルズモードと反強磁性モードの分散関係の観測結果である。(a)は $b^*$ 軸方向と $c^*$ 軸方向に対する結果で、(b)は $a^*$ 軸方向に対する結果である。

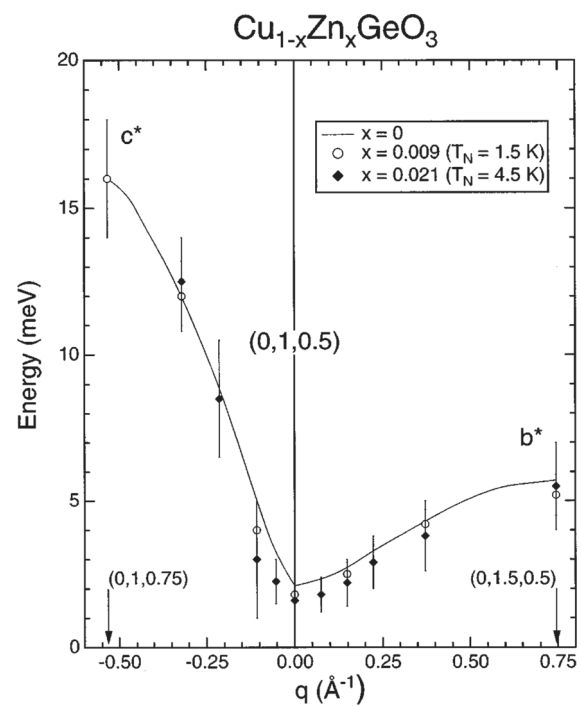
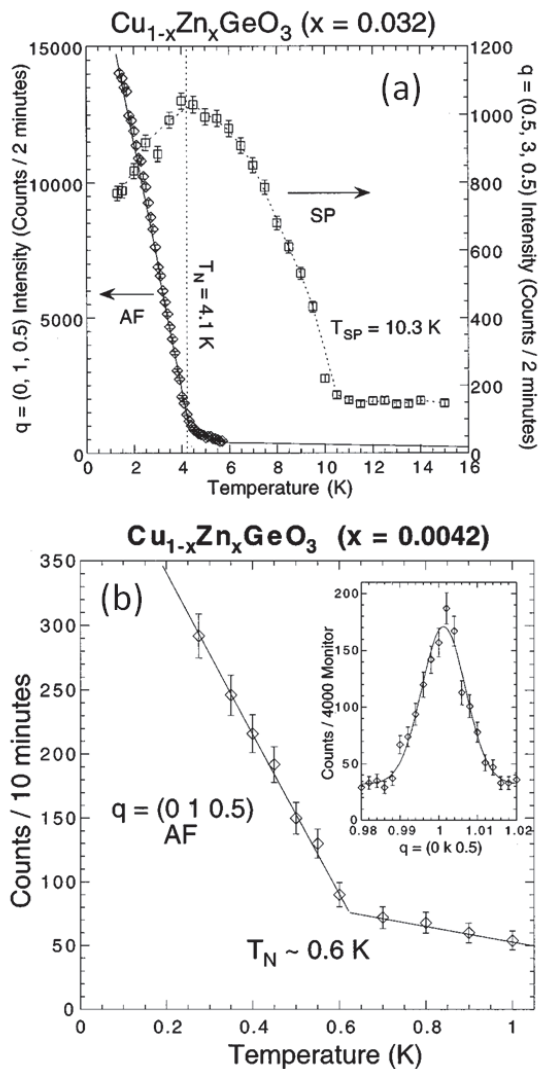


図 1.18 (a)3.2 %の Zn 置換結晶のスピンの・パイエルス (SP) と反強磁性 (AF) の超格子ピークの温度変化 [Martin らによる論文<sup>61)</sup> より]。  $T = T_{SP}$  でスピンの・パイエルス転移し、さらに  $T = T_N$  で反強磁性秩序が現れ、これら 2 つの秩序が共存する。(b)0.42 % Zn 置換結晶の反強磁性 (AF) の超格子ピークの温度変化 [Martin らによる論文<sup>61)</sup> より]。

図 1.19 スピンの・パイエルスモードの  $b^*$  軸と  $c^*$  軸方向の分散関係 [Martin らによる論文<sup>61)</sup> より]。

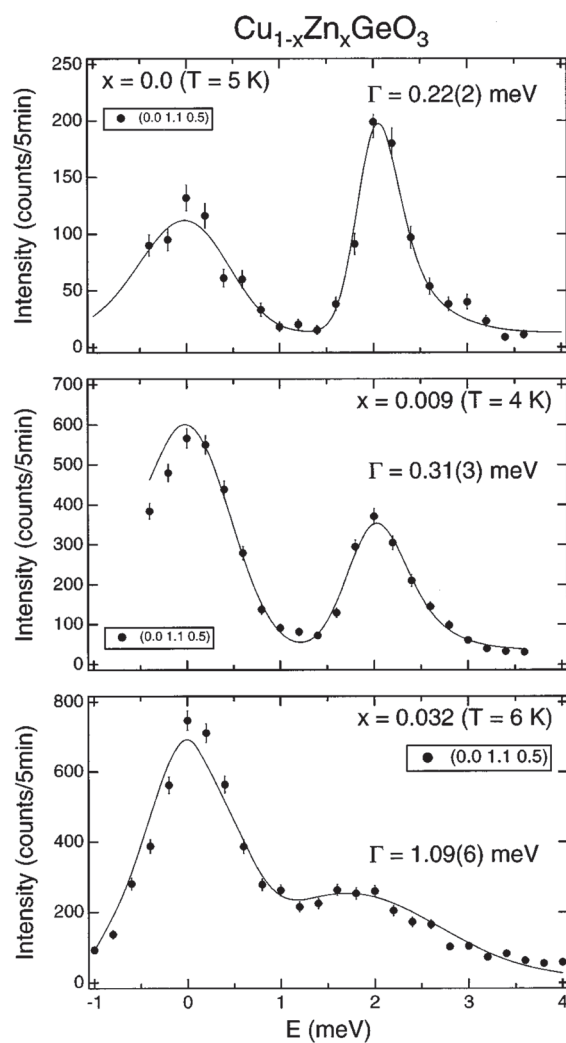


図 1.20  $T_N < T < T_{\text{SP}}$  での不純物濃度  $x = 0, 0.009, 0.032$  のそれぞれのスピン・パイエルスモードのスペクトル強度の様子 [Martin らによる論文<sup>61)</sup> より]。

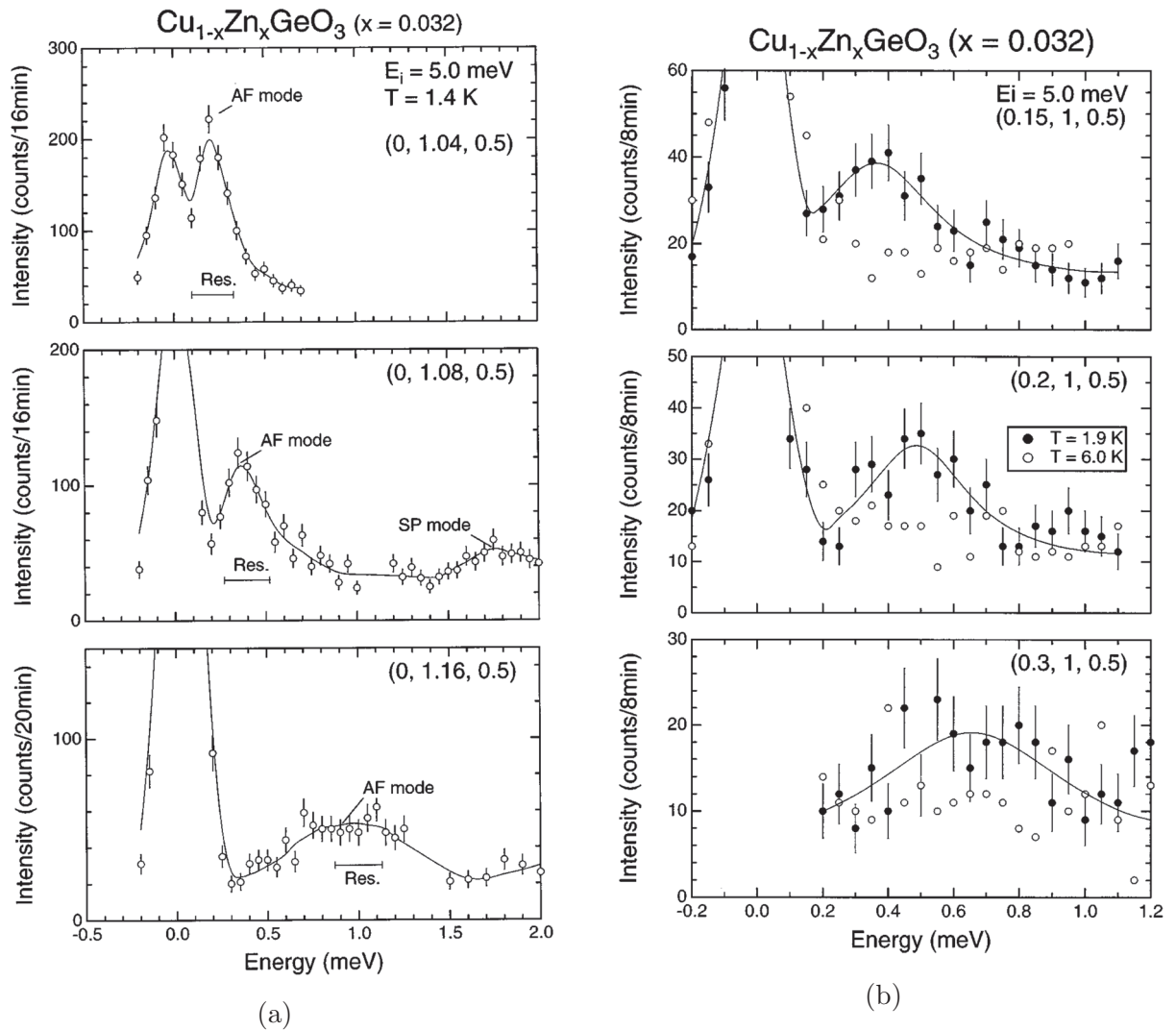


図 1.21 反強磁性モードのスペクトル強度の運動量依存性 [Martin らによる論文<sup>61)</sup> より]。(a) $b^*$  方向のスペクトル強度の運動量依存性。(b) $a^*$  方向のスペクトル強度の運動量依存性。



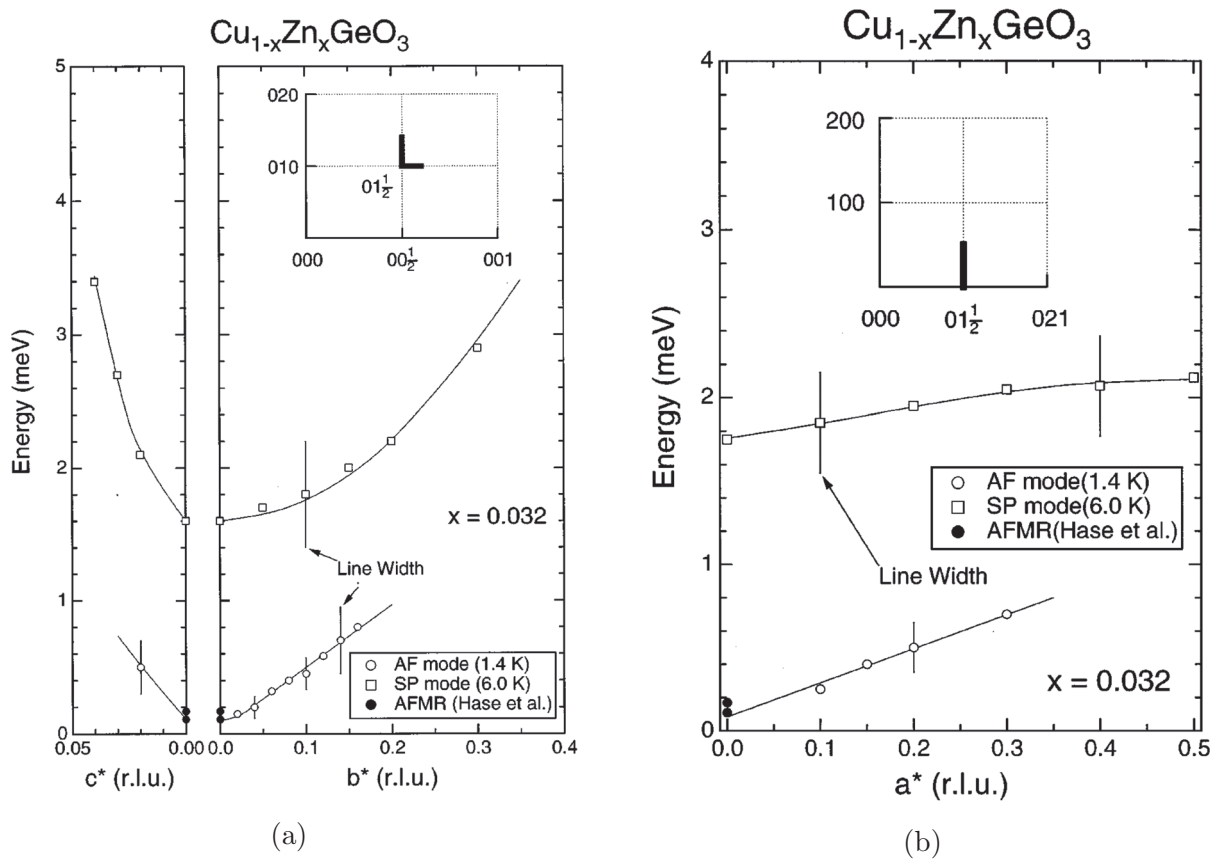


図 1.22  $a^*, b^*, c^*$  方向のスピル・パイエルスと反強磁性の磁気励起の分散関係 [Martin らによる論文<sup>61)</sup>より]。(a)  $b^*, c^*$  方向の分散関係。(b)  $a^*$  方向の分散関係。

### 1.6.2 NMR・NQR によるスピン・パイエルス転移の不純物効果

ここでは、菊池らによって行われた Si をドーピングした  $\text{CuGeO}_3$  の NMR の実験を紹介する<sup>65-67)</sup>。上で紹介した位相ハミルトニアンによる不純物効果の研究やソリトン描像による研究では、ドーピングした不純物付近にスタグガードモーメントが現れる。しかし、菊池らによる NMR や NQR(核四重極共鳴)では不純物から離れて、むしろ不純物から離れた位置に現れることがわかったと報告している。以下、この実験で分かった事実を紹介する。

#### 1.6.2.1 NQR スペクトル

図 1.23 は  $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  の Cu サイトの NQR スペクトルである。<sup>65)</sup>  $x = 0.006, 0.010, 0.012$  の試料がスピン・パイエルス転移と反強磁性転移の両方を示し、 $x = 0.02, 0.05$  の試料は反強磁性転移のみを示した。純粋な  $\text{CuGeO}_3$  ではすべての Cu サイトが等価であるので、2種類の同位体  $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{65}\text{Cu}$  の存在に対応して2本の共鳴線(主線 M とよぶ)が現れる。Ge を Si に置換していくと主線 M の低周波数側の裾野に新たな共鳴線(サテライト線 S1 とよぶ)が現れる。置換量をさらに増やすとさらに低周波数域に共鳴線が出現する(サテライト線 S2)。これは純粋系とは環境の異なる Cu サイトが Si 系に複数存在することを意味する。Cu の NQR 周波数は隣接する Si 原子数により定まると仮定すると主線 M は Si に隣接しない、つまり純粋な  $\text{CuGeO}_3$  と同等の環境にある Cu サイト(以下 Cu(M) サイトと呼ぶ)からの信号であると同定できる。また、サテライト線 S1(S2) は1個(2個)の Si に隣接する Cu サイト(Cu(S1)(Cu(S2)))からの信号と同定できる。

Cu サイトを非磁性不純物 Mg で置換した系についても NQR の測定が行われているが、Si 置換系とは対照的に共鳴線幅が増大するのみでサテライト線は出現しない。

また、共鳴線の全積分強度は観測された Cu 核の総数を表すが、この Si 濃度依存性も興味深い。Si 置換系では Ge サイトの置換を行っているので、Cu 原子数は変わっていないはずである。それにもかかわらず、全体の積分強度が減少する。これは Si 置換によって一部の Cu サイトからの信号が観測できなくなったことを意味する(NMR・NQR の用語で「ワイプアウト」という)。このワイプアウトの原因として2つの可能性がある。1つ目は原子置換に伴う構造の乱れである。2つ目は磁氣的構造の変化つまり磁気モーメントの発生である。

不純物濃度が増えると主線 M の積分強度が急激に減少している。Cu(M) サイトは不純物から遠いので、構造が大きく乱されると考えにくい。このワイプアウトは磁気モーメントの発生によると考えられる。また、不純物近傍に磁気モーメントが発生するのなら Cu(S1)、Cu(S2) サイトの信号(サテライト線)は観測されないはずで、主線 M の強度もそれほど減少しないはずである。ゆえに、Si から遠い(少なくとも至近距離にはない) Cu サイトに磁気モーメントが誘起されていると考えるのが自然である。

#### 1.6.2.2 核磁気緩和率 $1/T_1$

$^{63}\text{Cu}$  核の緩和率を Cu(M) サイト、Cu(S1) サイトに対して測定した結果<sup>65)</sup> を図 1.24 に示す。図には緩和率  $1/T_1$  を温度 T で割ったものがプロットしてある。 $1/T_1 T \propto \sum_q \text{Im}\chi(q, \omega_n)$  が成り立つ。 $\omega_n$  は NMR 周波数である。これを見ると、Cu(S1) サイトの緩和率  $1/T_1 T(\text{S1})$  が Cu(M) サイトの緩

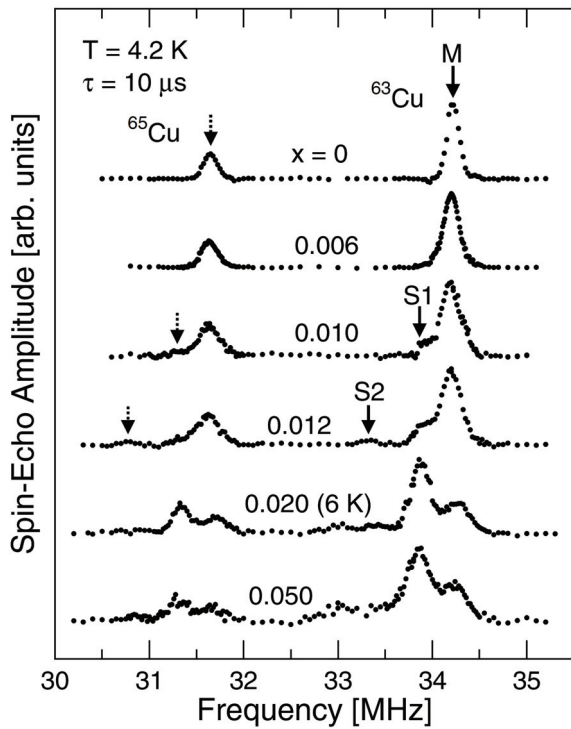


図 1.23 4.2K ( $x = 0.02$  のときは 6K) での  $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  の Cu サイトの NQR スペクトル [菊池らによる論文<sup>65)</sup> より]。

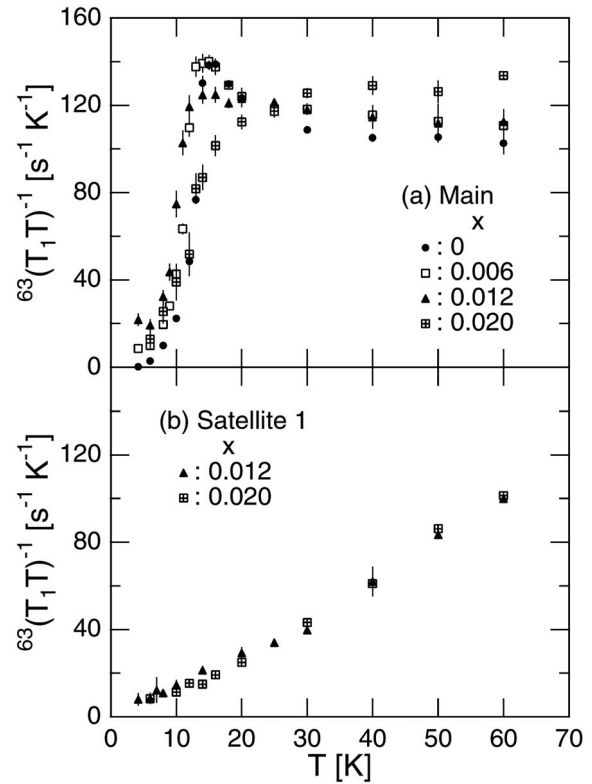


図 1.24  $\text{CuGe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$  の  $^{63}\text{Cu}$  核の  $1/T_1T$  の温度依存性 [菊池らによる論文<sup>65)</sup> より]。

和率  $1/T_1T(M)$  に比べて著しく抑制されていることがわかる。これは Cu(S1) サイトにおけるスピン揺らぎが不純物置換によって抑制されていることを示している。また、 $1/T_1T(S1)$  は組成に対して鈍感で、スピン・パイエルズ転移の前後でほとんど変化しない。

一方、 $\text{CuGeO}_3$  の  $1/T_1T(M)$  の振る舞いは  $S = 1/2$  反強磁性ハイゼンベルクモデルと同様に温度依存の弱い一様モード  $\text{Im}\chi(q = 0, \omega_n)$  と  $T^{-1}$  に比例して低温で発散する反強磁性モード  $\text{Im}\chi(q = \pi, \omega_n)$  の寄与からなるとして定性的には理解でき、特に  $T < J$  では  $q = \pi$  の反強磁性モードが系の磁氣的性質を支配する。 $1/T_1T(M)$  は組成に依存し、不純物濃度が大きくなると反強磁性モードが抑制される。

## 1.7 本研究の動機・目的

以上のように、第1章では我々の研究に関連する先行研究をまとめた。それをふまえて我々の研究の動機と目的を述べる。スピン・パイエルス転移は1次元性に伴う強い量子効果によって現れる現象で、大きな注目を集めてきた。特に、無機スピン・パイエルス物質  $\text{CuGeO}_3$  の発見はスピン・パイエルス転移の研究に更なる発展をもたらした。 $\text{CuGeO}_3$  はそれまで見つかっていた有機スピン・パイエルス物質と異なる性質を多く持ち、スピン・パイエルス転移の機構そのものもはっきりとわかっておらず、今でも多くの理論的・実験的研究がなされている。さらに非常に興味深いのが  $\text{CuGeO}_3$  では不純物置換実験が可能であるという点である。実際、CuをZnやMgで置き換える実験やGeをSiで置き換える実験が行われており、その結果ダイマーと反強磁性の長距離秩序が共存するという新規な現象が発見された。それ以降、理論・実験の両面から乱れたスピン・パイエルス状態の研究が盛んに行われてきた。特に、J-PARCで不純物置換した  $\text{CuGeO}_3$  の非弾性中性子散乱実験が行われようとしており、スピン励起を励起強度も含めて正確に測定できるようになる。これにより、スピン・パイエルス状態の不純物効果のミクロなメカニズムの理解する試みが行われようとしている。<sup>68)</sup> しかし、現在のところ励起強度を計算した理論的研究はない。そこで本研究では、乱れたスピン・パイエルス状態の動的相関関数を計算し、実験をリードする研究を行うことを目的とした。そのために、1次元量子系の励起状態を高精度で扱うことができる動的密度行列繰り込み群法(動的DMRG)を用い、動的スピン相関関数を幅広い運動量・エネルギー領域で計算する。こうして得られる動的スピン相関関数は実際に非弾性中性子散乱実験を行う上で有用な指針になると期待される。

## 2 計算手法

高温超伝導体、低次元磁性体（スピン鎖やスピン梯子系）、低次元伝導体などのような凝縮系物理の様々な分野ではハバードモデルやハイゼンベルクモデルによって物理の本質をとらえようとするところが行われている。これらのモデルは非常に簡単な式で表されるが、非自明な性質を持っており、それに焦点を当てた理論的研究が行われている。最近の冷却原子系の実験では相互作用が制御可能なボソン系が実現しており、多くの固体物理学者の興味を引いている。また、概念的には量子力学のトポロジカルな効果、量子相転移、量子効果によって安定化する新規な秩序形成のような問題が強相関量子系の中心トピックになっている。凝縮系物理で問題になるハミルトニアンには、正確な摂動展開の手段がない場合が多くあり、強相関系の複雑な性質を説明できないことがよくある。これがベータ仮説法のような厳密な方法以外の解析計算では、あまり信頼性のある計算ができない理由である。確かに、このような解析的なアプローチは物理現象の本質をとらえるには非常に重要であるが、解析的な計算の妥当性を保つためにも数値計算によるアプローチが重要になる。

この分野では小さな系の厳密対角化や様々な量子モンテカルロ法がこの分野での標準的な数値計算手法である。そして、1992年にSteve Whiteが密度行列繰り込み群法 (density-matrix renormalization group (DMRG))<sup>69-72)</sup> を生み出して以来、この手法も正確な計算手法として広く用いられるようになった。この手法の長所は非常に大きな系を正確に扱え、ゼロ温度付近の計算も行える点である。また、不符号問題を回避できるため、量子モンテカルロ法では扱いにくかったフラストレートした系やフェルミオン系を扱うことが可能である。しかし、1次元系でしか正確な計算ができないという欠点が存在する（1次元でうまく計算できる理由はあとで量子情報と絡めて説明する）。ただし、最近の様々な研究により2次元系でも比較的正確な計算が可能になってきている。

DMRGの核心となるアイデアは繰り込み群のフローを適当に選ばれた密度行列空間で構成するというものである。これは非常に一般性のある考え方である。実際、量子情報理論によって非常に一般的にDMRGの概念が考えられている。DMRGの概念の理解が進むにつれて、非平衡現象や量子化学の分野にも応用されている。

### 2.1 密度行列繰り込み群 (density-matrix renormalization group(DMRG))

歴史的には、DMRGはWhiteとNoackの実空間繰り込み群によって量子多体系の低エネルギーの性質を定量的に得る試みに起源があるため、実空間繰り込み群的なフォーマリゼーションでアルゴリズムが形成されている。DMRGの「繰り込み」については注意が必要である。DMRGにおける繰り込みは自由度を体系的にトレースアウトして有効ハミルトニアンを得るという意味では普通の繰り込みであるが、紫外あるいは赤外エネルギーの自由度のカットオフとは関係ないという意味で、従来の繰り込み群とは異なる。

DMRGでは厳密対角化と同程度の精度を保って、大規模な系の物理的性質を調べることができる。当然、数値計算で扱える情報量には限界があるが、基底状態を特徴づける情報のみを残すという操作により、系の拡大に伴うヒルベルト空間の指数関数的増大を防ぐ。また、取り扱う有限系の端の影響

を取り入れることは重要である。そのために DMRG では系を「システム」と「環境」にわけ、環境の量子揺らぎをシステムに繰り込む操作を行う（このシステムと環境を合わせた系全体をスーパーブロックと呼ぶ）。

DMRG ではまず、スーパーブロックが厳密対角化できるような小さい系を設定するところから始める。その基底状態を  $|\psi\rangle$  とする。このスーパーブロックを半分に分け、左側をシステムブロック、右側を環境ブロックと呼ぶ。ブロックとは DMRG で用いられる言葉で、シングルサイトをいくつかまとめたくりに対してつけた名前である。サイト数  $l$  のシステムブロックは  $M^S$  以下の次元のヒルベルト空間で表現でき、その基底は  $|m_l^S\rangle$  で表す。環境ブロックも同様にその基底は  $|m_l^E\rangle$  で表す。また、サイト数  $l$  で構成された系のハミルトニアンを  $\hat{H}_l$  と表す。それぞれの基底は完全系をなす。システムブロックと環境ブロックに1つずつシングルサイトを追加することによって、系の大きさを拡大する（このとき、ブロック同士をつなげて指数関数的に系の大きさを大きくせずに、敢えてシングルサイトを挿入して大きくすることによって計算精度を上げている）。このとき、2つのシングルサイトはシステムブロックと環境ブロックに挟まれるような配置にした方が境界の影響が出ずらく、計算精度が上がる（開放端境界条件）。 $\hat{H}_{l+1}$  は直積  $|m_l^S\sigma\rangle \equiv |m_l^S\rangle|\sigma^S\rangle$  の基底で構成される。ここで、 $|\sigma\rangle$  は加えた状態数  $N_{\text{site}}$  のシングルサイトの基底を表す。

熱力学的極限はシステムブロックが同じ大きさの環境ブロックに埋め込まれた状態として表現できると考える。環境ブロックはシステムブロックと同じように作れる。こうして  $|m_l^S\sigma\rangle|m_l^E\sigma\rangle$  を基底にとって  $H_{2l+2}$  が作られ、それを対角化することにより基底状態が得られる。

$$|\psi\rangle = \sum_{m^S=1}^{M^S} \sum_{\sigma^S=1}^{N_{\text{site}}} \sum_{\sigma^E=1}^{N_{\text{site}}} \sum_{m^E=1}^{M^E} \psi_{m^S\sigma^S\sigma^Em^E} |m^S\sigma^S\rangle |m^E\sigma^E\rangle \quad (2.1)$$

$$\equiv \sum_i^{N^S} \sum_j^{N^E} \psi_{ij} |i\rangle |j\rangle \quad (2.2)$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \quad (2.3)$$

ここで、 $\psi_{m^S\sigma^S\sigma^Em^E} = \langle m^S\sigma^S; \sigma^Em^E | \psi \rangle$  で、 $|i\rangle \equiv |m^S\sigma^S\rangle$  と  $|j\rangle \equiv |m^E\sigma^E\rangle$  はシングルサイトを加えたシステムブロックと環境ブロックの基底であり、それぞれの次元は  $N^S = M^S N_{\text{site}}$ 、 $N^E = M^E N_{\text{site}}$  である。この次元は以下で述べるように基底状態の密度行列を用いることにより  $M^S < N^S$  に truncate することができる。

スーパーブロックの状態が  $|\psi\rangle$  のとき、システムブロックの物理状態は還元密度行列 (reduced density-matrix)

$$\hat{\rho} = \text{Tr}_E |\psi\rangle\langle\psi| \quad (2.4)$$

で記述される。ここで、環境ブロックの情報はトレースアウトされており

$$\langle i | \hat{\rho} | i' \rangle = \sum_j \psi_{ij} \psi_{i'j}^* \quad (2.5)$$

$\hat{\rho}$  は  $N^S$  個の固有値  $w_\alpha$ 、固有状態  $\hat{\rho}|w_\alpha\rangle = w_\alpha|w_\alpha\rangle$  ( $\sum_\alpha w_\alpha = 1, w_\alpha \geq 0$ ) を持つ。  $w_1 \geq w_2 \geq w_3 \geq \dots$  と仮定する。システムブロックの基底状態を表す際に重要でない情報を切り捨てるには、この密度行

列の固有値の大きい方から  $M^S$  個の状態だけを残すようにすれば良い ( $M^S \leq N^S$ )。システムブロック中のある演算子  $\hat{A}$  の期待値は

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \text{Tr}_S \hat{\rho} \hat{A} \quad (2.6)$$

$$= \text{Tr}_S \left( \sum_{\alpha=1}^{N^S} w_{\alpha} |w_{\alpha}\rangle \langle w_{\alpha}| \right) \hat{A} \quad (2.7)$$

$$= \sum_{\beta=1}^{N^S} \langle w_{\beta} | \left( \sum_{\alpha=1}^{N^S} w_{\alpha} |w_{\alpha}\rangle \langle w_{\alpha}| \hat{A} \right) | w_{\beta} \rangle \quad (2.8)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N^S} w_{\alpha} \langle w_{\alpha} | \hat{A} | w_{\alpha} \rangle \quad (2.9)$$

となる。上で述べたような情報の圧縮をすると、つまり固有値の大きい方から  $M^S$  個の固有状態のみ残すという近似を行うと

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{approx}} = \sum_{\alpha=1}^{M^S} w_{\alpha} \langle w_{\alpha} | \hat{A} | w_{\alpha} \rangle \quad (2.10)$$

と表現でき、その際の誤差は

$$|\langle \hat{A} \rangle_{\text{approx}} - \langle \hat{A} \rangle| \sim 1 - \sum_{\alpha=1}^{M^S} w_{\alpha} \quad (2.11)$$

と評価できる。以上の期待値を主軸に置いた説明は DMRG の情報圧縮を直感的に分かりやすく説明している。次に、同じ話を White が元々述べた波動関数に主軸を置いた方向から説明する。

スーパーブロックの基底状態  $\psi$

$$|\psi\rangle = \sum_i^{N^S} \sum_j^{N^E} \psi_{ij} |i\rangle |j\rangle \quad (2.12)$$

をシステムブロックの基底を  $N^S$  個より少ない  $M^S$  個だけを使って近似することを考える。 $|u^{\alpha}\rangle$  ( $\alpha = 1, \dots, M^S$ ) をシステムブロックの基底で展開すると

$$|u^{\alpha}\rangle = \sum_i u_i^{\alpha} |i\rangle \quad (u_i^{\alpha} = \langle i | u^{\alpha} \rangle) \quad (2.13)$$

と書けるので、基底状態は

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{M^S} \sum_{j=1}^{N^E} a_{\alpha,j} |u^{\alpha}\rangle |j\rangle \quad (2.14)$$

と近似して表現できる ( $M^S \leq N^S$ )。そして、

$$S = \|\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle\|^2 \quad (2.15)$$

を最小にする問題を考える (変分原理)。今、 $|\tilde{\psi}\rangle$  は

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{M^S} |u^\alpha\rangle \left( \sum_{j=1}^{N^S} a_{\alpha,j} |j\rangle \right) \quad (2.16)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N^S} a_\alpha |u^\alpha\rangle |v^\alpha\rangle \quad (\text{ここで、} a_{\alpha,j} = a_\alpha v_j^\alpha, \quad |v^\alpha\rangle = \sum_{j=1}^{N^S} v_j^\alpha |j\rangle \text{ を導入した}) \quad (2.17)$$

$$= \sum_{i=1}^{N^S} \sum_{j=1}^{N^E} \sum_{\alpha=1}^{M^S} a_\alpha u_i^\alpha u_j^\alpha |i\rangle |j\rangle \quad (2.18)$$

と書けるので、 $S$  は

$$S = \sum_{i=1}^{N^S} \sum_{j=1}^{N^E} \left( \psi_{ij} - \sum_{\alpha=1}^{M^S} a_\alpha u_i^\alpha v_j^\alpha \right) \quad (2.19)$$

と表される。この最小化問題は特異値分解と密接な関係がある。というのは、厳密な基底状態の波動関数の係数を  $N^S \times N^E$  行列の  $(i, j)$  成分とすると行列  $\psi = \{\psi_{ij}\}$  は

$$\psi = UDV^* \quad (2.20)$$

と特異値分解できるからである。ここで、 $U$  は  $N^S \times N^S$  のユニタリ行列、 $V$  は  $N^S \times N^E$  の列直交行列、 $D$  は  $N^S \times N^S$  の対角行列である。 $D$  の対角成分が  $\psi$  の特異値となる。このように特異値分解すると、 $D$  の対角成分のうち値の大きな  $m$  個を  $a_\alpha$  とし、対応する  $U$  と  $V$  を  $u$  と  $v$  とすることが最適な近似であることがわかる。この特異値は密度行列と密接な関係があり

$$\rho = \psi\psi^* = UD(V^*V)DU^* = UD^2U^* \quad (2.21)$$

が成り立つ。つまり、ユニタリ行列  $U$  が  $\rho$  を対角化し、その固有値の正の平方根が  $D$  の成分となる。この式からわかるように、実際の計算では特異値分解を行う代わりに密度行列の対角化を行えば良い。今の場合、密度行列として基底状態の純粋状態を用いているので、密度行列に基底状態  $\psi$  を「ターゲット」したことになる。この密度行列の対角和を取ると

$$\text{Tr}\rho = \sum_i \sum_j \psi_{ij}\psi_{ij} = 1 \quad (2.22)$$

$$= \text{Tr}(UD^2U^*) = \text{Tr}(D^2) \quad (2.23)$$

と書けるので、近似の精度は

$$P_m = 1 - \sum_{i=1}^m (D^2)_{ii} \quad (2.24)$$

によって評価できる (truncation error と呼ぶ)。

## 2.2 DMRG のアルゴリズム

DMRG には無限系の方法と有限系の方法がある。まずは無限系の方法を説明する。



## 2.2.1 無限系の方法

## Step 1.

サイト数  $l$  のシステムブロックハミルトニアンを作る (計算を始めるときは  $l=1$  のような非常に小さいシステムブロックからスタートする)。このシステムブロックのヒルベルト空間の状態数は  $M^S$  であり、 $M^S$  より状態数が少ないときはハミルトニアンは厳密で、 $M^S$  を超えると近似になる。環境ブロックのハミルトニアンも同様にして作る。

## Step 2.

システムブロックと環境ブロックにそれぞれ1サイトずつ加える (図 2.1 の黄色いサイト)。つまりスーパーブロックの大きさは2サイト分大きくなる。このとき、加えた2サイトはシステムブロックと環境ブロックで挟むようにする。すると、この新しいシステムブロックのヒルベルト空間の大きさは  $N^S = M^S N_{\text{site}}$  であり、基底  $|M^S \sigma\rangle = |M^S\rangle |\sigma\rangle$  で表される。新しい環境ブロックも同様にヒルベルト空間の大きさは  $N^E = M^E N_{\text{site}}$  で、基底  $|m^E \sigma\rangle = |m^E\rangle |\sigma\rangle$  で表される。

## Step 3.

スーパーブロックを構成する (この時点でスーパーブロックの大きさは  $2l+1$  サイト)。このスーパーブロックのヒルベルト空間の大きさは  $N^S N^E$  であり、そのハミルトニアンは  $\hat{H}_{2l+2}$  と表せる。

## Step 4.

$\hat{H}_{2l+2}$  を対角化して基底状態  $|\psi\rangle$  を求める。この処理に最も計算コストがかかる。

## Step 5.

Step 4. で求めた基底状態から還元密度行列  $\hat{\rho} = \text{Tr}_E |\psi\rangle \langle \psi|$  を求め、対角化して固有値が大きい方から並べる。そして、固有値が大きい方から  $M^S < N^S$  個の固有状態  $w^\alpha$  をシステムブロックの新しい基底とする。この固有状態から変換の長方形行列が作れる  $u_{m^S \sigma}^\alpha = \langle m^S \sigma | O | w^\alpha \rangle$ 。環境ブロックについても同様に行う。

## Step 6.

ヒルベルト空間が  $M^S$  を超えた状態を truncate したハミルトニアンを変換  $\hat{H}_{l+1}^{tr} = (u_{m^S \sigma}^\alpha)^\dagger \hat{H}_{l+1} (u_{m^S \sigma}^\alpha)$  によって得る。環境ブロックに対しても同様のことを行い、Step 2. に行き同様のことを繰り返す。

## Step 7.

スーパーブロックを欲しい大きさまで拡大したら、その時点での波動関数を用いてエネルギーや相関関数などの物理量を計算する。

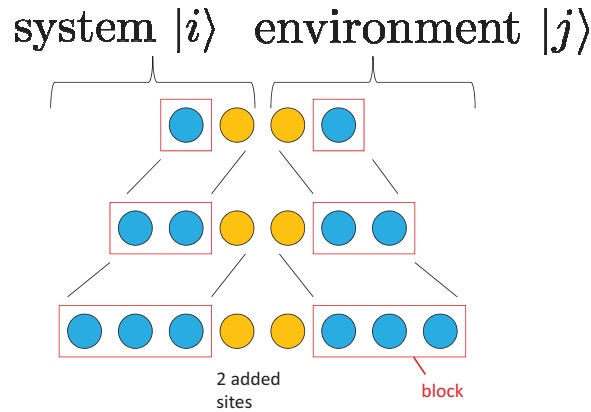


図 2.1 DMRG の無限系の方法でスーパーブロックが大きくなっていく様子。

### 2.2.2 有限系の方法

上で述べた無限系の方法により大規模な系を、ある大きさのヒルベルト空間に情報を圧縮して計算できることがわかった。しかし、この方法では不十分な場合が存在する。主に問題が2点ある。1つ目は無限系の方法では、 $l$ サイトの基底状態を最適化するシステム・環境ブロックのハミルトニアンを使って $l+1$ サイトの基底状態を求めるようなことを行っているということである。このようなことが許される理由はスーパーブロックが十分大きければ、 $l$ サイトの基底状態を最適化する密度行列も $l+1$ サイトの基底状態を最適化する密度行列もあまり変わらないという考えが背後にあるからである。この考えはスーパーブロックが大きければ正しいかもしれないが、DMRGのステップの初期のスーパーブロックがまだ小さい段階では成り立たないと考えられる。ゆえに、スーパーブロックをあまり大きくしないような計算では、以下に述べる有限系の方法を用いる。有限系の方法ではスーパーブロックの大きさを一定に保ちながら DMRG のステップを繰り返すので、この問題は回避される。2つ目は（1つ目と無関係ではないが）DMRGのステップの初期の段階では最終的に得られる系の状態が捕捉されていないということがある。特に、不純物の効果などは DMRG の途中のステップでは考慮されないので無限系で正しく取り扱うことはできない。

有限系の方法ではまず無限系の方法でスーパーブロックの大きさがある大きさ  $L$  になるまで行い、それを固定しながら DMRG のステップを行う。ただし、有限系の方法ではシステムブロックと環境ブロックの両方を同時に大きくするのではなく、一方を大きくしながら他方は小さくしていく。これにより、スーパーブロックの大きさは保ちながら繰り込み変換を繰り返す。繰り込み変換は大きくする方のブロックに対してのみ行う。例えば、システムブロックを小さくしながら環境ブロックを大きくするとき、環境ブロックの方のみが繰り込み変換されるので、大きくなっていく様々な大きさの環境ブロックのハミルトニアンの情報が更新されていく。このとき、システムブロックを繰り込むときに備えて、得られるすべての環境ブロックのハミルトニアンの情報を保存しておく。それに対して、システムブロックの情報は新しく得られないので、あらかじめ用意した小さい大きさのシステムブロックのハミルトニアンの情報を用いなければならない。この小さいブロックのハミルトニアンの情

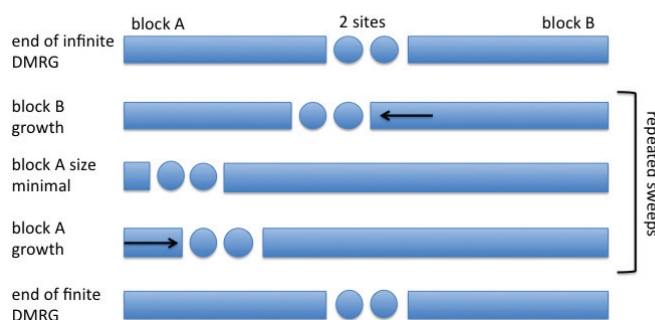


図 2.2 DMRG の有限系の方法におけるスイープの様子。

報は最初は無限系の方法のときに得られる小さいブロックの情報を保存しておいて用いる。そしてシステムブロックが最も小さくなったとき、今度はシステムブロックを大きくしながら、環境ブロックを小さくしていく。このとき、必要な環境ブロックの情報は有限系の方法で得られたものがあればそれを使い、なければ無限系の方法のときに保存した情報を用いる。そして、環境ブロックが最小になったら、再びシステムブロックを大きくしながら環境ブロックを小さくしていく。以下、同様のことを繰り返す操作が有限系の方法である。このとき、図 2.2 のようにシステムブロックと環境ブロックの間に挟まれた 2 つのシングルサイトが、スーパーブロック上を右から左へ、左から右へと移動していく。この 2 つのシングルサイトがスーパーブロック中を 1 回掃くことを「1 スイープする」と呼ぶ。有限系の方法では、得られるすべての大きさのブロックのハミルトニアンを保存しなければならないことに注意が必要である（無限系の方法では途中のステップでのブロックの情報はいらなかった）。ここで重要なのは、無限系の方法で得られる最終的な系のハミルトニアンを知った上で、システムブロックと環境ブロックがその中に埋め込まれながら繰り返し変換されるということである。

### 2.3 動的密度行列繰り返し込み群 (dynamical DMRG)

基底状態を求める DMRG では、環境ブロックが縮約されたシステムブロックの密度行列（あるいはシステムブロックが縮約された環境ブロックの密度行列）を用いて基底状態を最適に表現した。この密度行列は基底状態の波動関数から構成されるので、励起状態の情報は含まない。そこで、励起状態を考えるためには基底状態に加え、励起状態も密度行列にターゲットする。つまり、混合状態の密度行列の固有状態を用いて繰り返し変換を繰り返す。この方法を動的密度行列繰り返し込み群法（動的 DMRG）<sup>74,75)</sup> と呼ぶ。

DMRG ではある特定の状態をターゲットして、それに関して正確な計算を行うので基底状態やある特定の選択した励起状態の計算はうまくいく。しかし、励起状態の時間発展は広大なヒルベルト空間の中にあるので、動的性質の計算は困難である。そこで考えだされたのが以下に述べる動的 DMRG である。

ある演算子  $\hat{A}$  に対してハイゼンベルク描像で

$$iG(t' - t) = \langle 0 | \hat{A}^\dagger(t') \hat{A}(t) | 0 \rangle \quad (2.25)$$

と書ける ( $t' \geq t$ )  $|0\rangle$  は基底状態を表す。周波数表示すると

$$G(\omega + i\gamma) = \langle 0 | \hat{A}^\dagger \frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma} \hat{A} | 0 \rangle \quad (2.26)$$

と表せる。<sup>76)</sup> ここで、 $\gamma > 0$  は小さい実数で相関関数の極を複素平面上にずらすのに使われる。また、動的相関関数のレーマン表示は

$$C(\omega) = \sum_n |\langle n | \hat{A} | 0 \rangle|^2 \delta(\omega + E_0 - E_n) \quad (2.27)$$

であり、

$$C(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\omega + i\gamma) \quad (2.28)$$

なる関係が成り立つ。DMRGにおいて $\gamma$ の役割は2つある。1つ目は因果関係を満たすようにする役割、2つ目は $\gamma$ によって $C(\omega)$ にローレンチアンの幅を持たせる役割である。この2つ目によって、有限系で求めた不連続なスペクトルを熱力学的極限的なふるまいに見せることができる。

本研究で考える単位格子あたりの動的スピン相関関数は

$$S(q, \omega) = \frac{1}{L} \sum_n |\langle n | \hat{S}_q^z | 0 \rangle|^2 \delta\{\omega - (E_n - E_0)\} \quad (2.29)$$

$$= -\frac{1}{\pi L} \text{Im}G(q, \omega + i\gamma) \quad (2.30)$$

$$G(q, \omega + i\gamma) = \langle 0 | S_{-q}^z \frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma} S_q^z | 0 \rangle \quad (2.31)$$

で表される。ここで、 $L$  は系の大きさを表す。 $S_q^z$  は運動量  $q$  のスピン演算子の  $z$  成分である。開放端境界条件ではスピン演算子のフーリエ変換は運動量  $q$  を

$$q = \frac{\pi}{L+1} j \quad (j = 1, 2, \dots, L) \quad (2.32)$$

で与えて

$$S_q^z = \sqrt{\frac{2}{L+1}} \sum_{j=1}^L S_j^z \sin(jq) \quad (2.33)$$

と書ける。この動的相関関数を計算するために、動的DMRGでは $|0\rangle, S_q^z|0\rangle$ , 補正ベクトル (correction vector)  $(\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma)^{-1} S_q^z|0\rangle$  の3つを密度行列にターゲットする。 $S_q^z|0\rangle$  を作るには基底状態に  $S_q^z$  をかければいいだけだが、補正ベクトル  $(\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma)^{-1} S_q^z|0\rangle$  は

$$(\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma)x = S_q^z|0\rangle \quad (2.34)$$

という方程式を解いて求める。 $\mathcal{H}$  は莫大な次元をもっているので、共役勾配法 (conjugate gradient method) という大規模線形方程式を解く方法を用いて解くことがよく知られている。その結果、動的スピン相関関数  $S(q, \omega)$  は  $S_q^z|0\rangle$  と  $(\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma)^{-1} S_q^z|0\rangle$  の内積を取ることによって与えられる。

動的DMRGではこの共役勾配法が用いられることが多いが、本研究では直交多項式展開法 (kernel polynomial expansion method)<sup>77)</sup> を用いて補正ベクトルを求めた。共役勾配法では $\delta$ 関数が半値半幅 $\gamma$ のローレンチアンの幅をもたせられる。ローレンチアンの裾は幅広いエネルギー領域に広がるため、小さなスペクトル強度を見逃してしまうことがある。しかし、本研究で用いた直交多項式展開法を用いると、 $\delta$ 関数がローレンチアンではなくガウシアン幅を持たせられる。ガウシアンはローレンチアンよりも鋭い関数系なので弱いスペクトル強度が埋もれにくくなる。

この方法を簡単に説明する。

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega + E_0 - \mathcal{H} + i\gamma} S_q^z |0\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\omega + E_0 - x + i\gamma} \delta(x - \mathcal{H}) S_q^z |0\rangle \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} w_l^{-1} \int_{-1}^1 dx \frac{P_l(x)}{\omega' + E'_0 - x + i\gamma} P_l(\mathcal{H}_s) S_q^z |0\rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

ここで、 $w_l = 2/(2l+1)$  は規格化定数であり、 $\omega' = w_H \omega$ 、 $E'_0 = w_H E_0$ 、 $\mathcal{H} = w_H \mathcal{H}$  である。 $w_H$  はエネルギー固有値を $[-1, 1]$ の範囲に再規格化するパラメータである。この範囲ではルジャンドル多項式は実軸上で定義される。

式(2.35)の $x$ についての積分は

$$\int_{-1}^1 dx \frac{P_l(x)}{\omega' + E'_0 - x + i\gamma} = 2Q_l(\omega' + E'_0) + i\pi P_l(\omega' + E'_0) \quad (2.36)$$

と表せる。ここで、 $Q_l(\omega)$  は第二種ルジャンドル多項式である。式(2.35)と式(2.36)から3項間漸化式によってルジャンドル多項式が与えられれば、補正ベクトルが計算できることがわかる。しかし、 $l$ についての無限和は実際には行えないので、上限を $L$ で打ち切る。この $L$ はしばしば数百の値である。 $l$ を打ち切るとギブズ振動という非物理的なものが現れてしまう。そのため、この不要な振動をガウス関数でならすことが行われる。<sup>78-80)</sup>

$$\langle P_l(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{\sigma}^2}} \int_{-1}^1 dx e^{-\frac{(x-\mathcal{H}_s)^2}{2\tilde{\sigma}^2}} P_l(x) \quad (2.37)$$

ここで、 $\tilde{\sigma}$  はガウシアン幅の半値半幅で、 $\tilde{\sigma} = 2\pi/L$  によって与えられる。このならされたルジャンドル多項式は直接式(2.37)をガウス積分しなくても3項間漸化式

$$\begin{aligned} \langle P_{l+1}(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle &= \frac{2l+1}{l+1} \mathcal{H}_s \langle P_l(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle - \frac{l}{l+1} \langle P_{l-1}(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle \\ &\quad + \frac{2l+1}{l+1} \tilde{\sigma}^2 \langle P'_l(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\langle P'_{l+1}(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle = (2l+1) \langle P_l(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle + \langle P'_{l-1}(\mathcal{H}_s) \rangle_{\tilde{\sigma}} S_q^z |0\rangle \quad (2.39)$$

を用いて求められる。ここで、 $P'_l(x) = \frac{dP_l(x)}{dx}$  である。こうして、動的スピン相関関数は、共役勾配法などでは半値半幅 $\gamma$ のローレンチアン幅のスペクトルで与えられたが、直交多項式展開法では半値半幅

$$\sigma = \tilde{\sigma}/w_H \quad (2.40)$$

のガウシアン幅のスペクトルで与えられる。

## 2.4 密度行列繰り込み群と量子情報

DMRG は量子情報と結びつきが強く、その知識を用いると多くの有用な知識が得られる。<sup>73,81-83)</sup> 本論文では深入りはしないが、DMRG が1次元量子系でうまく計算できる理由も、以下のようにエンタングルメントを考えると理解しやすい。基底状態の波動関数は

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N^S} \sum_{j=1}^{N^E} \sum_{\alpha=1}^{N^S} U_{i\alpha} d_{\alpha} V_{j\alpha} |i\rangle |j\rangle \quad (2.41)$$

と書けることは上で既に見た（ここで、 $N^S \leq N^E$  と仮定したがこれは一般性を失わない）。これは

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N^S} d_{\alpha} \left( \sum_{i=1}^{N^S} U_{i\alpha} |i\rangle \right) \left( \sum_{j=1}^{N^E} V_{j\alpha} |j\rangle \right) \quad (2.42)$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N^S} d_{\alpha} |d_{\alpha}^S\rangle |d_{\alpha}^E\rangle \quad (2.43)$$

と表現できる。 $U$  と  $V^*$  の直交性により  $|d_{\alpha}^S\rangle = \sum_i U_{i\alpha} |i\rangle$ 、 $|d_{\alpha}^E\rangle = \sum_j V_{j\alpha} |j\rangle$  はそれぞれシステムブロックと環境ブロックの直交基底を構成する。この表現はシュミット分解と呼ばれる。ここから、基底状態がシステムブロックと環境ブロックの状態の直積では書けないことがわかり、このときシステムブロックと環境ブロックがエンタングルしている（もつれている）と呼ばれる。システムブロックと環境ブロックのもつれ度合いは  $d_{\alpha}$  により表される。また、特異値の2乗  $d_{\alpha}^2$  は状態  $|d_{\alpha}^S\rangle, |d_{\alpha}^E\rangle$  を見いだす確率に相当する。エンタングルメントの強さを定量的に表すのはエンタングルメント・エントロピー（von Neumann エントロピー）である。

$$S_S = -\text{Tr}_S \hat{\rho}_S \log \hat{\rho}_S = -\sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 \log d_{\alpha}^2 \quad (2.44)$$

$$= -\text{Tr}_E \hat{\rho}_E \log \hat{\rho}_E = S_E \quad (2.45)$$

$(\hat{\rho}_S = \text{Tr}_E |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 |d_{\alpha}^S\rangle\langle d_{\alpha}^S|, \hat{\rho}_E = \text{Tr}_S |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{\alpha} d_{\alpha}^2 |d_{\alpha}^E\rangle\langle d_{\alpha}^E|)$  これは、スーパーブロックで状態  $|d_{\alpha}^S\rangle$  または  $|d_{\alpha}^E\rangle$  を見いだす確率  $d_{\alpha}^2$  に対する情報のエントロピーである。今  $d_1 \geq d_2 \geq \dots \geq d_{M^S} \geq \dots \geq d_N$  であるから、エンタングルメント・エントロピーは大きい方から  $M^S$  個の特異値（密度行列の固有値）に対応する状態を取ってくると小さくすることができ、システムブロックと環境ブロックのエンタングルメントを最小にできる。システムブロックと環境ブロックのエンタングルメントが最も強い場合は  $d_1 = d_2 = \dots = d_{M^S} = \frac{1}{\sqrt{M^S}}$  の場合で、このとき

$$S_S = \log M^S \quad (2.46)$$

となる。したがって、 $M^S = e^{S_A}$  はエントロピーの増加に対して指数関数的に増大する。ところが、1次元の場合にはエントロピーが「あまり大きくならない」ことが知られている（これが、DMRG が1次元で精度よく計算できる理由である）。エントロピーは一般にシステムブロックサイズ  $n$  の増

加関数であるが、非臨界系では相関長を超えたあたりのサイズで頭打ちする。また、臨界系であっても共形場理論から

$$S_S = \frac{c}{3} \log n \quad (2.47)$$

であることが導かれる（これは周期境界条件の場合で、開放端境界条件のときは分母は6になり、さらにエントロピーは大きくなる）。 $c$ はセントラルチャージである。ここから、 $M^S = e^{S_S} = n^{c/3}$ となることがわかり、 $M^S$ は $n$ の増加に対してべき関数程度の依存性しかもたない。ゆえに、開放端境界条件の1次元系では比較的小さな $M^S$ でもDMRGで精度の良い計算ができる。

### 3 計算結果

#### 3.1 不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ のモデル化

第1章で述べたように  $\text{CuGeO}_3$  では鎖外の Ge の果たす役割が大きいため、その不純物置換系をモデル化する際にも、 $\text{CuGeO}_3$  特有の効果を取り込む必要がある。有機スピン・パイエルス物質におけるスピンパイエルス転移の様子を図 3.1 に示す。有機スピン・パイエルス物質の場合、鎖方向のソフト・フォノンが存在するので転移温度  $T_{\text{SP}}$  以下で鎖方向の自発的なダイマリゼーションが生じる。その結果、シングレット・ダイマーで構成された基底状態が実現する。 $\text{CuGeO}_3$  におけるスピン・パイエルス転移のメカニズムを単純に従来の有機スピン・パイエルス物質と同じとして扱うなら、非磁性不純物 Zn を入れたときの状態は図 3.2 に示されたようなものになる。この場合はダイマリゼーションが不純物付近で弱められると考えるのが素直で、不純物付近で式 (1.56) のダイマリゼーション  $\delta$  が  $\delta' < \delta$  に弱められるとしてモデル化できる。齋藤・福山の議論ではこのようなモデル化を行っている。

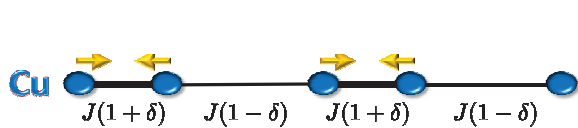


図 3.1 有機スピン・パイエルス物質におけるスピン・パイエルス転移のメカニズムの様子。鎖方向のソフト・フォノンが存在し、転移温度  $T_{\text{SP}}$  以下で自発的なダイマリゼーションが生じる。

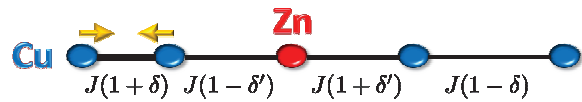


図 3.2  $\text{CuGeO}_3$  のスピン・パイエルス転移が有機スピン・パイエルス物質のものと同じメカニズムで起こると考えたときの非磁性不純物 Zn が入ったときの様子。この場合は、不純物付近で式 (1.56) の  $\delta$  が  $\delta' < \delta$  に弱められるとしてモデル化される。

しかし、第1章で述べたように  $\text{CuGeO}_3$  でのスピン・パイエルス転移は有機物質のものと異なる。つまり、鎖方向にソフト・フォノンは存在せず、鎖外の Ge がスピン・パイエルス転移に重要な役割を果たす。図 3.3 に  $\text{CuGeO}_3$  におけるスピン・パイエルス転移の様子を示す。この場合は鎖方向のフォノンのソフト化がないにも関わらず、Cu 間のダイマリゼーションが生じる。転移温度  $T_{\text{SP}}$  以下では鎖と垂直な  $b$  軸方向で特に大きな構造転移が起こる。このとき、Ge のフォノンが図のように交互に逆方向にソフト化する<sup>84)</sup> (図 1.5 も参照)。Ge は O に強く影響を及ぼし、ゆえに Cu 間ボンドも強く影響を受け、Cu 間のボンド交替が生じてダイマリゼーションが起こる。こうして、Cu 間のダイマリゼーションが従来の有機スピン・パイエルス物質とは少し異なるメカニズムで生じる。図 3.4 は非磁性不純物を  $\text{CuGeO}_3$  に置換したときの様子を示す。有機スピン・パイエルス物質と異なりダイマリゼーションは鎖の外の影響によって駆動される。ゆえに、鎖内で Cu が Zn に置き換えられたとしても、ダイマリゼーションにそれほど影響を及ぼさないと考えられる。つまり、Zn 置換の影響はダイマリゼーション  $\delta$  にはあまり現れず、Zn 周りのボンド (図の赤く塗った2つのボンド) の大きさに影響すると考えてモデル化することができる。以下、非磁性不純物 Zn の置換によって小さくなったボンドの大きさを  $J_{\text{imp}}$  で表す。Ge 置換系も同様に考えてモデル化することができる。なお、



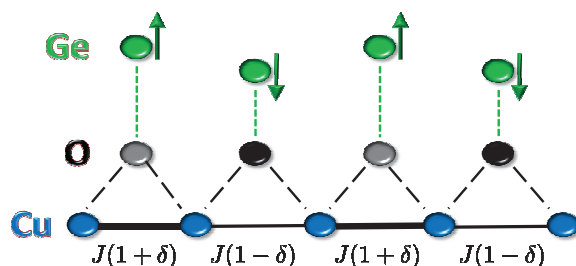


図 3.3 無機スピン・パイエルズ物質  $\text{CuGeO}_3$  におけるスピン・パイエルズ状態の様子。

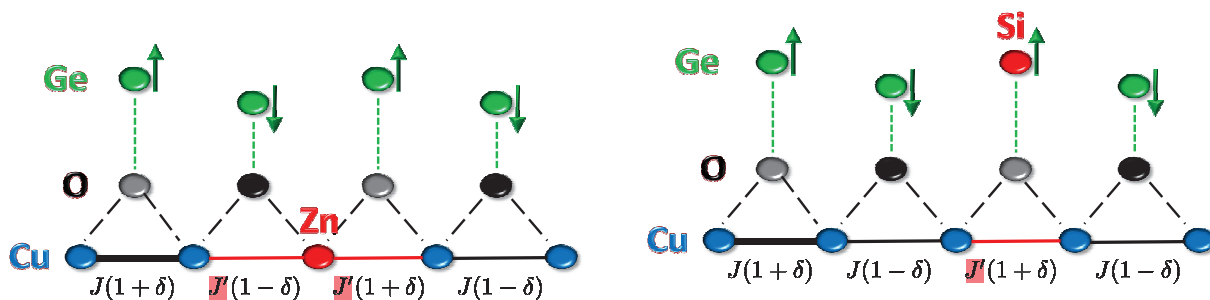


図 3.4  $\text{CuGeO}_3$  における Cu の非磁性不純物 Zn 置換の様子。

図 3.5  $\text{CuGeO}_3$  における Ge の Si 置換の様子。ただし、本論文ではこの不純物の入れ方での計算は行っていない。

本研究では Ge 置換系の計算は行っていない。図 3.5 はその様子を示した図である。Si は 1 つの O に影響を及ぼすので、それに対応するボンドが変化する（図の赤く塗ったボンド）ものとしてモデル化するのが自然である。

以上より、 $\text{CuGeO}_3$  に非磁性不純物を入れた系はあらかじめダイマリゼーションの位置を決めて後から適当に不純物を入れるというモデル化が可能であることがわかる。このとき、不純物は周りのボンドの強さを変化されるという形で導入され、ダイマリゼーションには影響を及ぼさない。ダイマーをなした状態に後から 2 つの不純物を入れた計算を入れる場合、図 3.6 のように不純物の入れ方は 3 つに分けられることがわかる。この 3 つを図 3.6 のように A 型配置、B 型配置、C 型配置と名前を付ける。青い楕円があらかじめ形成されたダイマーを表し、赤色の点は不純物を表す。不純物を導入すると、もともとその不純物サイトのスピンのペアを組んでシングレット状態を作っていたスピンのダイマーを組めずに孤立してしまう。A 型配置の場合 2 つの不純物は両方ともダイマーの左側に入る。ゆえにこの配置では不純物間に 1 つの孤立スピンの存在する。B 型配置の場合、左側の不純物はダイマーの左側に入り、右側の不純物はダイマーの右側に入る。ゆえに、不純物間に 2 つの孤立スピンの存在する。C 型配置の場合、左側の不純物はダイマーの右側に、右側の不純物はダイマーの左側に入る。ゆえに、不純物間には一つも孤立スピンの存在せず、完全にダイマーで占められる。これら 3 つの不純物配置で励起構造が大きく異なることがわかったので、不純物配置をこの 3 つのパターンに分けてそれぞれについて最近接相関関数と動的相関関数を計算した。当然、実際の物質中ではこれ

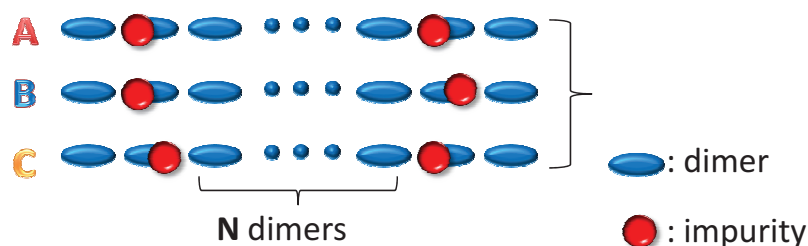


図 3.6 3つに分けた2つの不純物の入れ方。

ら3つのパターンのうち1つが選ばれているのではなく、混合している。また、不純物間距離も様々なはずである。よって、実際の物質の励起スペクトルを考えるためには3つにわけた不純物配置を混合し、かつ、不純物間距離も変えたものの平均を取るべきである。

### 3.2 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の最近接相関関数

$\text{CuGeO}_3$  のスピン・パイエルス秩序相をよく表すモデル式 (1.56) を用いて、60 サイト (または 120 サイト) のスピン鎖に非磁性不純物を2つ入れたときの  $i$  番目のサイトのスピン  $\langle S_i^z \rangle$  と最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を計算した。60 サイトスピン鎖に2つの不純物を入れることは3%の不純物濃度に対応する。この濃度は第1章で紹介した Martin らによる非弾性中性子散乱実験で用いられた試料と同じ濃度である。パラメータは  $\text{CuGeO}_3$  の帯磁率およびスピン・パイエルス転移温度をよく再現する  $J_1 = 166\text{K}$ ,  $J_2/J_1 = 0.36$ ,  $\delta = 0.022$  を用いた。<sup>28)</sup> しかし、このパラメータで計算したスピン・パイエルスギャップの大きさは実験値と一致せず、実際より大きい値になる。<sup>28)</sup> 帯磁率およびスピンギャップの大きさをよく表現するパラメータは少し異なり、 $J_1 = 160\text{K}$ ,  $J_2/J_1 = 0.36$ ,  $\delta = 0.014$  である。<sup>12,13)</sup> ただし、このときはスピン・パイエルス転移温度を実験と一致するように評価することができない。このパラメータでの計算も120サイトの場合で行った。計算手法として開放端境界条件のDMRGの有限系の方法を用いた。

2つの不純物間には  $N$  個のダイマーがある。 $J_{\text{imp}}$  は不純物サイトでの交換相互作用であり、 $J_{\text{imp}}$  の値が小さいほど、不純物の影響が大きくなる。つまり、不純物強度が強くなる。 $J_{\text{imp}}$  が0に近いとき非磁性不純物が入っている状況に対応する。不純物の影響は最近接相互作用、次近接相互作用ともに同じ比率で影響を受けるとした。たとえば、 $J_1 = 1$ ,  $J_2 = 0.36$  というパラメータのスピン鎖で  $J_{\text{imp}} = 0.01$  という不純物を入れたとき、不純物での相互作用は最近接相互作用： $J_1 \times J_{\text{imp}} = 0.01$ 、次近接相互作用： $J_2 \times J_{\text{imp}} = 0.36 \times 0.01 = 0.0036$  のようになる。ただし、 $J_{\text{imp}} = 0$  の場合は完全な非磁性不純物を導入したことに対応するが、この場合は波動関数が縮退するので注意を要した。つまり、非磁性不純物はその不純物サイトと関係する相互作用を完全にカットすれば導入できるが、このとき不純物サイトのスピン自由度が完全に縮退してしまう。よって、基本的には  $J_{\text{imp}} = 0.01$  の場合を非磁性不純物を入れたときの結果と考えることにした。

図 3.7、図 3.8、図 3.9 はそれぞれ A 型、B 型、C 型の不純物配置に対する結果である。赤色のプ

## 第3章 計算結果

48

ロットは  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青色のプロットは  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。各図での (a),(b),(c) では  $J_{\text{imp}}$  の値が異なる。 $J_{\text{imp}}$  は不純物サイトでの結合強度を表すので、 $J_{\text{imp}}$  が小さいほど不純物強度が強い。図に示した緑色の矢印は非磁性不純物のサイトと式 (1.56) の  $\delta$  によって、そのサイトと強いボンドで結びついた隣のサイトとの相関を示し、茶色の矢印はさらにその隣のサイト間の相関を示す。特に断りがない限り、鎖の両端は強いボンドなので、鎖端でペアを組めないスピンは存在しない。したがって、純粋な系では鎖全体がちょうどすべてダイマーで埋め尽くされる。このときのダイマー位相は一意に定まり、これを位相  $\alpha$  と呼ぶ。また、それとは逆の位相を位相  $\beta$  と呼ぶ。

配置 A,B,C によらず、非磁性不純物の導入に伴って現れる有効自由スピン (ソリトン、スピノン)  $\langle S^z \rangle$  がダイマーを乱していることがわかる。そして、その乱れの影響は非磁性不純物に遮蔽される。ゆえに、不純物配置 A,B,C によってダイマーの乱され方は異なる：配置 A では不純物の右側のみでダイマーが乱され、配置 B では2つの不純物間でダイマーが乱され、配置 C では2つの不純物の外側でダイマーが乱される。この遮蔽の様子は先行研究でも研究されている。<sup>88)</sup>

最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  は不純物強度によっても変化する。不純物配置によらず、不純物が強く入れば入るほど、ダイマーがより広い範囲で乱される。しかし、系全体で基本的にはダイマー位相  $\alpha$  が保たれている (これは齋藤・福山による結果と一致する<sup>49)</sup>)。  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のような不純物強度が強い場合は不純物付近に位相  $\beta$  のダイマーが生じていることがわかる。そのとき、それに伴い、比較的大きい磁気モーメントが生じている。この様子は不純物配置 A,B,C によらず、観察できる。これは図 1.14 のように、非磁性不純物の導入に伴って出現したソリトンが不純物からある程度の距離を置いて存在しているということを意味する。不純物の強度が弱くなるとソリトンが不純物サイトに近づいていく。そして、  $J_{\text{imp}}/J_1 \geq 0.25$  の場合には位相  $\beta$  の領域がなくなりソリトンは不純物サイトのすぐ隣に位置するようになる。また、このソリトンと不純物間の距離は式 (1.56) の  $\delta$  の大きさに依存する。第1章でも述べたが、不純物とソリトンの間には線形の束縛ポテンシャルが働く。その束縛具合は  $\delta$  に依存しており、図 1.17 のように  $\delta$  が大きくなるほど束縛が強くなる。したがって、図 3.7、図 3.8、図 3.9 の位相  $\beta$  の領域の大きさは  $\delta$  の大きさに依存することは想像がつく。実際、 $\delta$  を 0.022 から 0.014 に小さくした場合、図 3.13 のように位相  $\beta$  領域が大きくなっていることがわかる。我々の計算はすべて開放端境界条件で行っているので、得られた結果の系サイズ依存性が気になる。そのため、B型配置のみに関してだが、最近接相関関数を 120 サイトでも計算しており、それが図 3.12 と図 3.13 である。前者が図 3.8 と全く同じ条件で最近接相関関数を計算したもので、後者が  $\delta$  を 0.014 に小さくした場合を計算したものである。 $\delta$  が同じなら、最近接相関関数の振る舞いはほとんど変わらない様子が確認できる。

図 3.10 は配置 B の場合で、すべてのサイトの次近接相互作用  $J_2$  を 0 にしたときの  $\langle S_i^z \rangle$ 、 $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のように不純物が強く入ると不純物サイトで鎖は強く分断されるので、ダイマー位相は不純物をまたぐと切り替わる。次近接相互作用があったときは不純物サイトを飛び越えた相互作用が存在したので、各部分鎖は  $J_2$  により相関したが、この場合はその相関が存在しない。不純物が強い場合は基本的に鎖が強く分断されるので、ダイマー位相は切り替わる。しかし、次近接相互作用が存在すると部分鎖間にも相関が生じ、その結果ダイマーの位相が一樣 (今の場合位相  $\alpha$ ) に

## 第3章 計算結果

49

なる傾向が生まれる。

図 3.11 は鎖の両端を弱いボンドにしたスピン鎖の  $\langle S_i^z \rangle$  (赤色のプロット) と  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  (青色のプロット) の様子である。この場合は鎖の両端で鎖が完全に切断されているので図 3.8 とは少し異なるが、鎖の橋付近で局所的に位相  $\beta$  の領域が生じているなど、図 3.8 の不純物間領域に現れる相関関数の様子と類似している。ゆえに、B 型配置の 2 つの不純物の間の領域は両端が弱いボンドの系とほぼ同じ状態になっているとして考えることができる。

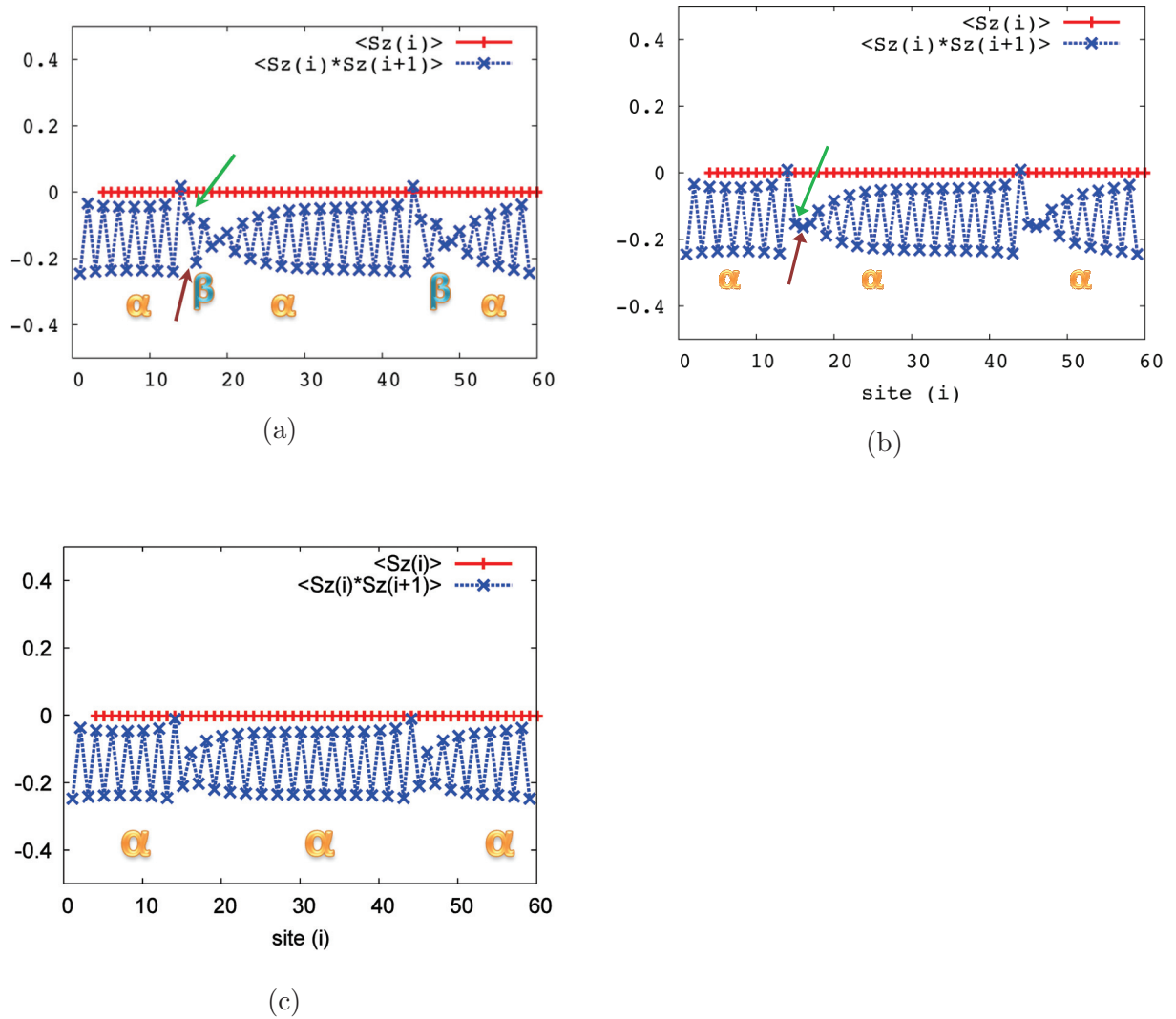


図 3.7 60 サイトスピソ鎖に A 型配置で 2 つの不純物を入れたときの図。不純物は  $i = 15$  と  $i = 45$  のサイトに入っている。赤いプロットはサイト  $i$  でのスピソ  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青いプロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。(a)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  (b)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.25$  (c)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.50$  の場合。

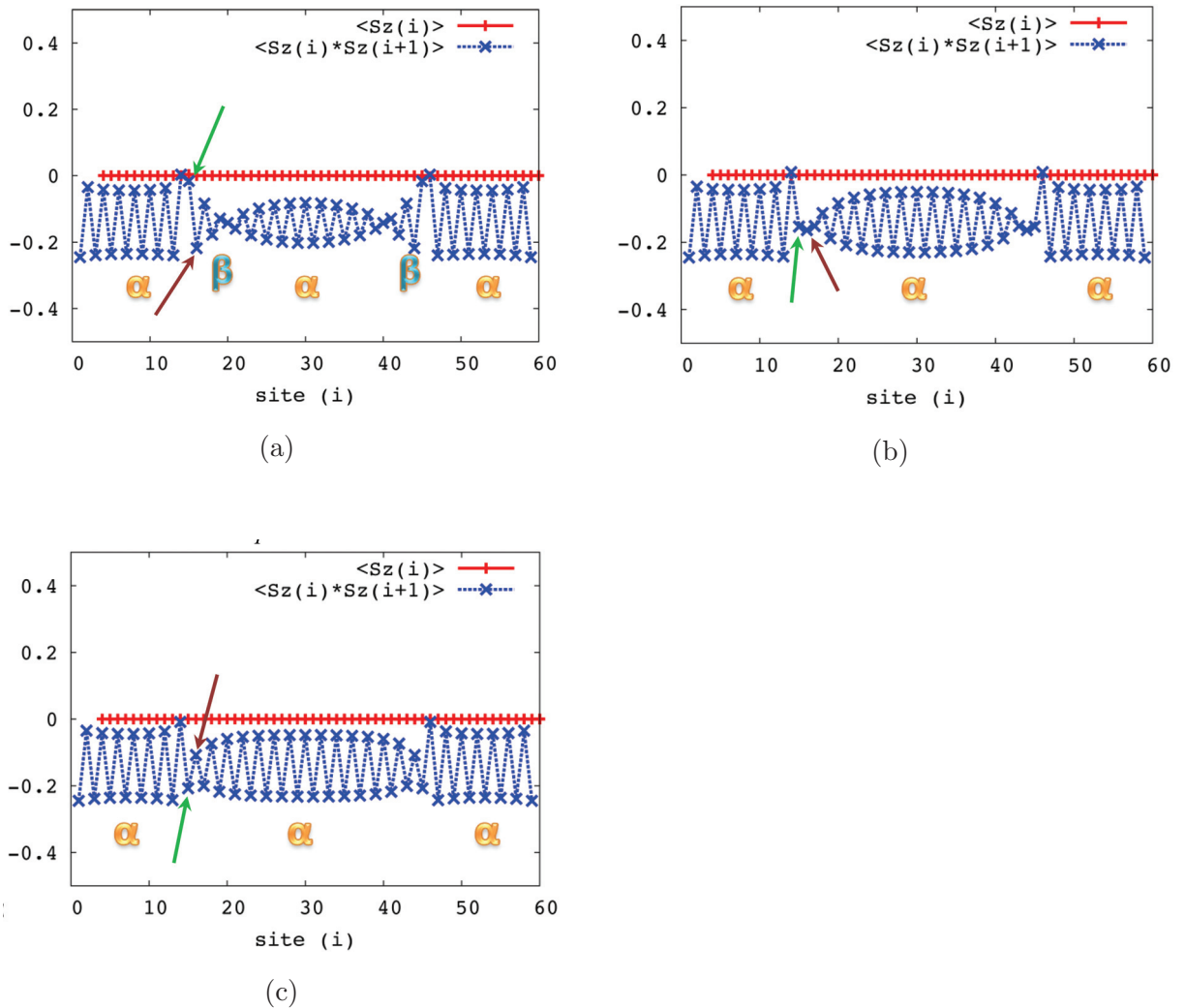


図 3.8 60 サイトスピ鎖に B 型配置で 2 つの不純物を入れたときの図。不純物は  $i = 15$  と  $i = 46$  のサイトに入っている。赤いプロットはサイト  $i$  でのスピン  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青いプロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。(a)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  (b)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.25$  (c)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.50$  の場合。

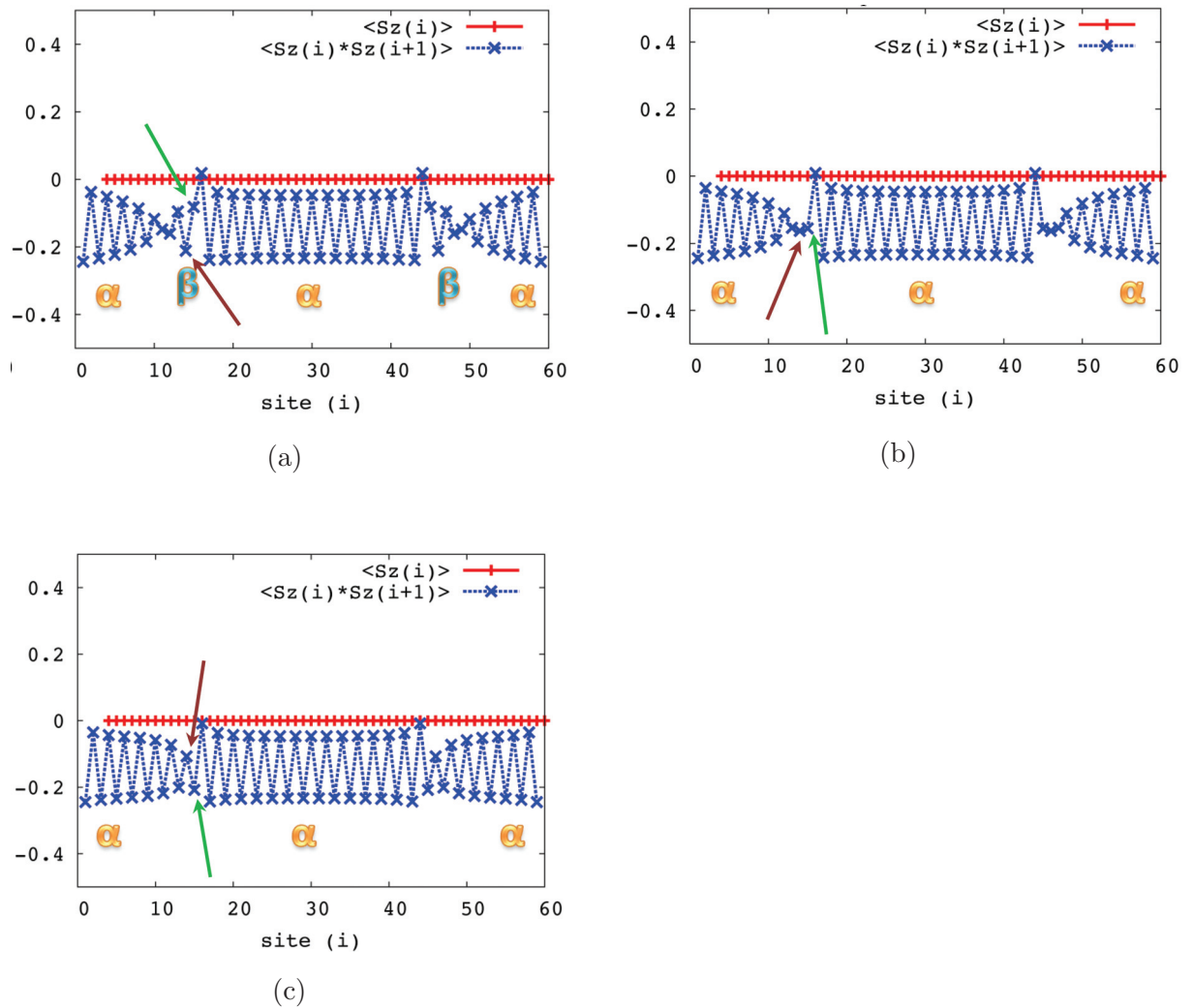


図 3.9 60 サイトスピ鎖に C 型配置で 2 つの不純物を入れたときの図。不純物は  $i = 16$  と  $i = 45$  のサイトに入っている。赤いプロットはサイト  $i$  でのスピン  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青いプロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。(a)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  (b)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.25$  (c)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.50$  の場合。

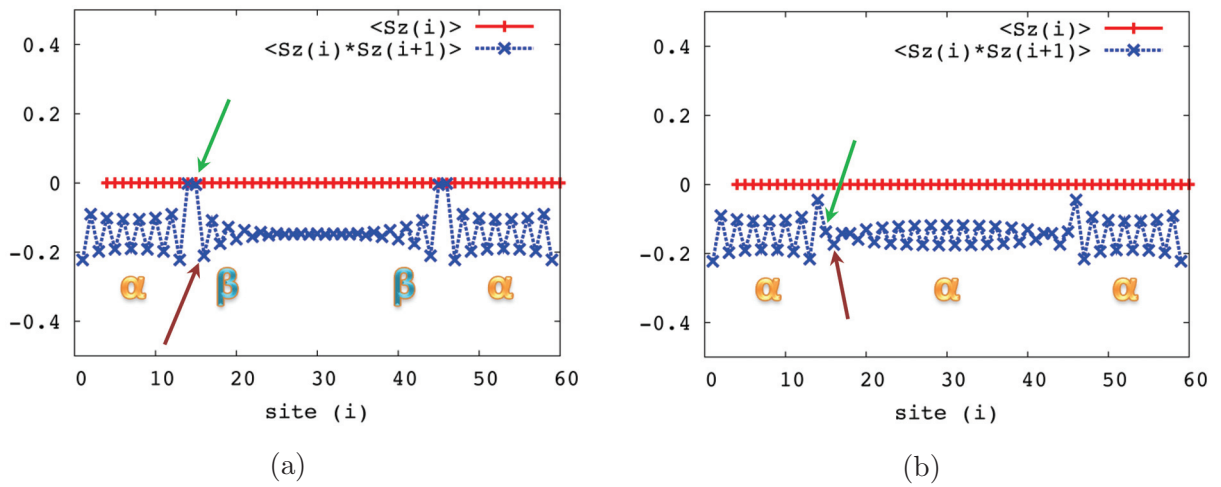


図 3.10 60 サイトスピン鎖に B 型配置で 2 つの不純物を入れ、さらにすべてのサイトで次近接相互作用  $J_2 = 0$  としたときの図。不純物は  $i = 15$  と  $i = 46$  のサイトに入っている。赤いプロットはサイト  $i$  でのスピン  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青いプロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。(a)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  (b)  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.25$  の場合。

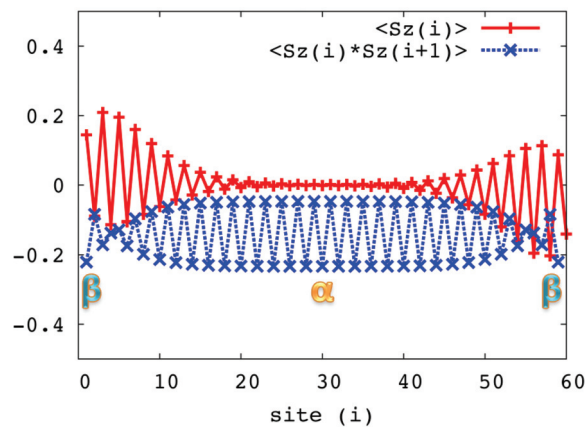


図 3.11 60 サイトスピン鎖の両端を弱いボンドにしたときの図。赤いプロットはサイト  $i$  でのスピン  $\langle S_i^z \rangle$  を示し、青いプロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。



## 第3章 計算結果

54

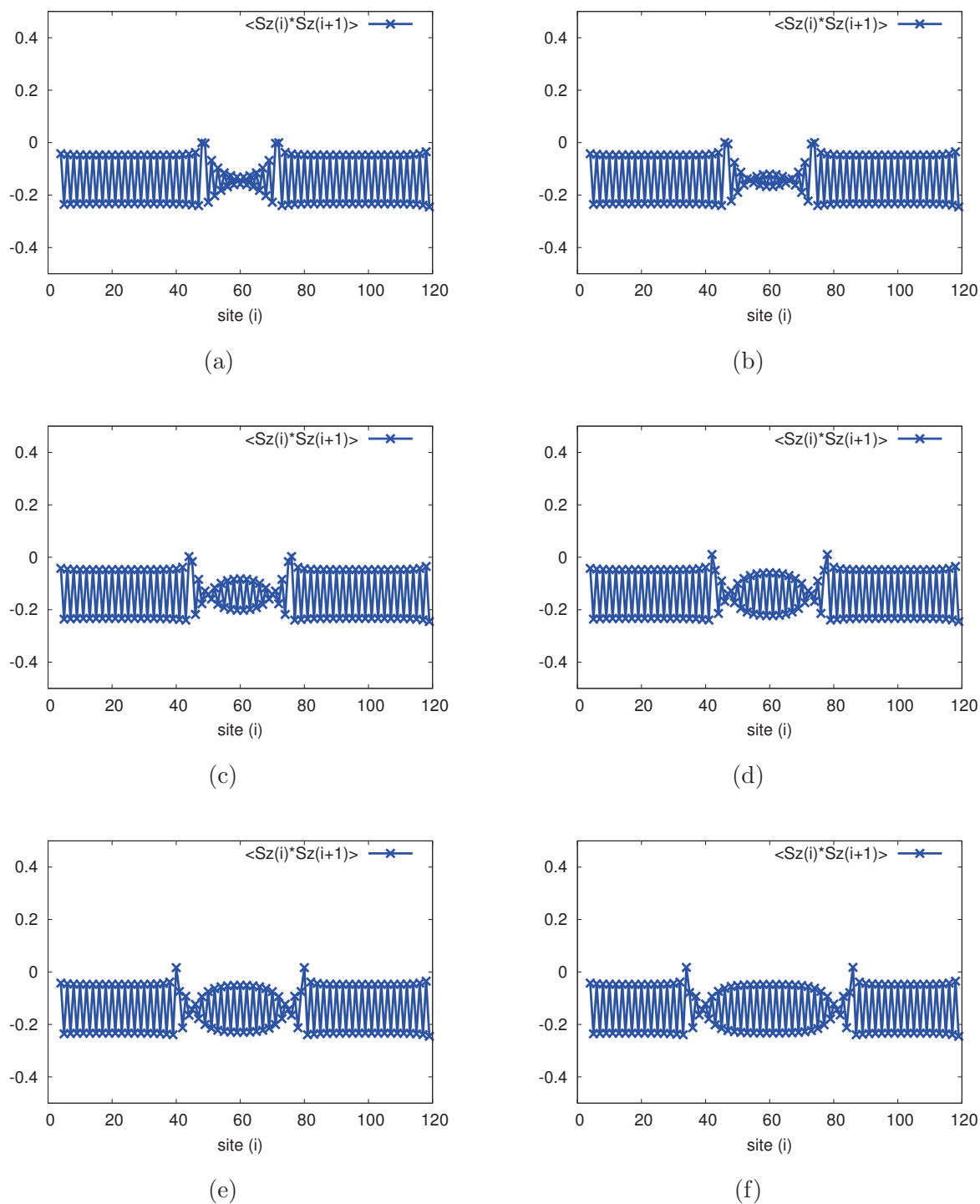


図 3.12 120 サイトスピン鎖に B 型配置で 2 つの不純物を入れたときの最近接相関関数。プロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  と固定して、不純物間距離を変化させた。  $N$  は 2 つの不純物間のダイマー数である。(a)  $N = 10$  (b)  $N = 12$  (c)  $N = 14$  (d)  $N = 16$  (e)  $N = 18$  (f)  $N = 24$  の場合。

## 第3章 計算結果

55

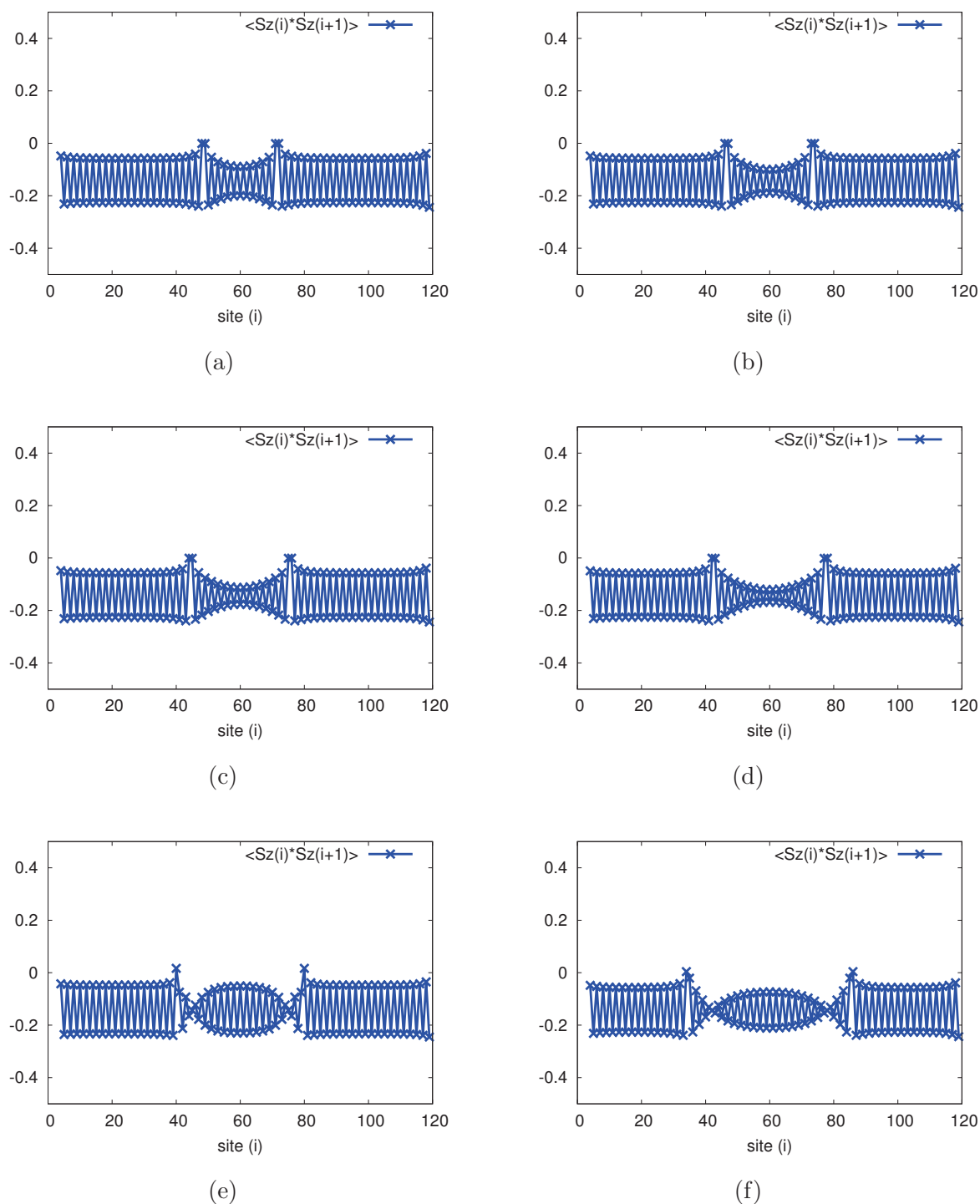


図 3.13 120 サイトスピン鎖に B 型配置で 2 つの不純物を入れたときの最近接相関関数（ただし、 $\delta = 0.014$  としたときの結果で、これ以外の条件は図 3.12 と同じ）。プロットはサイト  $i$  での最近接相関関数  $\langle S_i^z \cdot S_{i+1}^z \rangle$  を示す。 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  と固定して、不純物間距離を変化させた。 $N$  は 2 つの不純物間のダイマー数である。(a)  $N = 10$  (b)  $N = 12$  (c)  $N = 14$  (d)  $N = 16$  (e)  $N = 18$  (f)  $N = 24$  の場合。

### 3.3 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の $q = \pi$ での動的相関関数

A型配置、B型配置、C型配置に対する  $q = \pi$  での動的スピン相関関数の計算結果を説明する。動的スピン相関関数は式 (2.30) で表される。図 3.14 は 60 サイトスピン鎖に 2 つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  (正確には  $q = 3.09$ ) での動的相関関数の結果である。横軸はエネルギーを示し、単位は  $J_1$  にとっている。このスペクトルの分解能 (式 (2.40) のガウシアンの中核半幅) は約 0.1 である。この大きさは以下、特に断らない限りどの図でも共通である。図中の  $J_{\text{imp}}$  の数値は  $J_{\text{imp}}/J_1$  の値を表す。不純物強度は  $J_{\text{imp}}$  が小さくなるほど強くなる。(a),(b),(c) はそれぞれ A 型配置、B 型配置、C 型配置に対する動的相関関数である。不純物間距離は  $N = 14$  であり、不純物強度を変化させたときの様子を調べた。図からわかる通り、配置の仕方によりスペクトルの構造が大きく異なることがわかる。まずは、各配置で共通の性質を説明する。 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.75$  や  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.50$  のように不純物が弱く入るとスピン・パイエルスギャップが低エネルギー側にシフトする。齋藤・福山<sup>49)</sup> も不純物置換系ではスピン・パイエルスギャップが低エネルギー側にシフトすると指摘しているので、この結果とコンシステントである。しかし、このときはギャップレス励起は生じない。

そして、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のように不純物が強く入るとギャップレス励起が生じるようになる。この  $q = \pi$  でのギャップレスモードは反強磁性モード由来のものと考えられる。図 3.7、図 3.8、図 3.9 の最近接相関関数の結果を見ると不純物強度が強い  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のときに不純物近傍に周りと異なる位相  $\beta$  のダイマーが生じることは既に述べた。これはソリトンがより孤立しており、スピノンの励起が強く生じていることによる。ゆえに、位相  $\beta$  ダイマーが生じている  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  の場合は強いギャップレス励起を生み出す。不純物での相互作用の大きさによって、生じる磁気モーメントが定性的に異なることが安田・藤堂・高山らによって研究されている。<sup>85-87)</sup> 不純物強度が弱いときは磁気モーメント間の相関が長距離に及ばず、反強磁性長距離秩序が生じにくい、不純物強度が大きいと生じやすくなる。

さらにこのとき、ギャップレス励起に加えて新たな励起モードが純粋な系のスピン・パイエルスギャップよりも若干高エネルギー側に生じているように見える。ギャップレス励起の強さは不純物配置の仕方によって大きく異なり、強い方から (B 型配置) > (A 型配置) > (C 型配置) の順になっている。このように不純物配置によってギャップレス励起の強さが異なる理由は図 3.7、図 3.8、図 3.9 で示した最近接相関関数の結果を見れば理解できる。反強磁性ギャップレス励起は不純物置換と同時に生まれたペアを組めないソリトンであり、それらが相関することによって反強磁性秩序が生じる。つまり 2 つの不純物を入れた場合、生じる 2 つのソリトンがどのように相互作用するかが、ギャップレスモードの強さに影響する。B 型配置では 2 つのソリトンが 2 つの不純物の中に閉じ込められる。ゆえに、その 2 つのソリトンは互いに強く相関し合うことができる。これが、B 型配置の強いギャップレス励起につながっていると考えられる。一方、C 型配置では B 型配置と対照的に 2 つのソリトンは 2 つの不純物で挟まれた領域の外に追いやられる。すると、2 つのスピンの間には不純物が 2 つ存在するということになる。不純物をまたぐと当然相関は急激に弱められ、C 型配置の場合スピンの間に 2 つも不純物があるので非常に相関しにくい配置だということになる。これが 3 つのパターン中最も

弱いギャップ励起強度につながっている。A型配置は2つのソリトンの間に1つの不純物がある配置で、ギャップ励起強度もB型配置とC型配置の間程度になると容易に想像が付き、実際そうになっている。

反強磁性ギャップモードとともに現れているスピン・パイエルスギャップモードは純粋な系のものに比べて弱くなっているが、これは不純物の導入に伴い、ダイマーが破壊されている領域が生じているからである。

以上より、反強磁性とスピン・パイエルスの長距離秩序の共存が観測されている実際の  $\text{CuGeO}_3$  の不純物置換系は、我々のモデルの不純物が強く入った場合に対応すると考えられる。すると、いくつか疑問が生じる。まず、上でも述べたが不純物が強いとスピン・パイエルスギャップが純粋な系のそれよりも高エネルギー側にシフトするということがある。微妙に見えるスペクトルもあるが、少なくとも低エネルギーにシフトしているようには見えない。この結果は齋藤・福山の結果<sup>49)</sup>と矛盾する。しかし、齋藤・福山のモデルと我々のモデルは同じではないということも考慮すべきである。齋藤・福山のモデルでは次近接相互作用が入っていない。また、非磁性不純物はその付近でダイマリゼーションを弱める（通常のサイトでのダイマリゼーションの半分になる）として導入している（図 3.2 参照）。これは、単純にスピン・パイエルス転移の機構は有機スピン・パイエルス物質のものと同じだと仮定して不純物を入れるという考え方に基づいている。それに対し、我々のモデルでは次近接相互作用を考慮している。また、非磁性不純物は置換されたサイトに関わる相互作用が変化するものとして導入されている。このとき、ダイマリゼーションは鎖外によって誘起されるという考え方なので、その値を変えていない（図 3.5 参照）。このようなモデル化をしたのは  $\text{CuGeO}_3$  という物質のスピン・パイエルス転移の機構を考慮してのことである。このように、齋藤・福山の議論と我々の議論ではこのような相違があるので単純な比較はできない。

では、実験結果はどのようなのだろうか？第1章で  $\text{CuGeO}_3$  の Cu を非磁性不純物 Zn で置き換えた試料の非弾性中性子散乱実験の結果を紹介した。そのときに見た図 1.20 はスピン・パイエルスギャップの不純物濃度依存性を示している。この図を見る限り、スピン・パイエルスギャップは低エネルギー側に移動しているようにも見えるが、フィッティングによってそう見えるだけで、生のプロットを見ると実際は非常に微妙である。よってスピン・パイエルスギャップの位置に関しては我々の計算は実験と矛盾するものではないと考える。さらに詳しい実験を行うとスピンギャップはむしろ高エネルギー側に移動する可能性もあるだろう。

次に、ソリトンの現れる位置に関する疑問がある。第1章で述べたが、齋藤・福山の議論では不純物のあるところで磁気モーメントの振幅が極大を取るという結論が得られた。しかし、菊池らによる NMR・NQR による実験の結果、磁気モーメントはむしろ不純物から離れたところに位置するという観測結果が得られた。これら2つの研究は一見矛盾しており、また我々の研究から何が言えるかが気になるところである。この実験は  $\text{CuGeO}_3$  の Ge を Si に置き換えた系で、齋藤・福山や我々の仮定している Cu を非磁性不純物 Zn で置き換える不純物置換系での結果ではないことには注意が必要である。特に、NQR スペクトルの結果は Ge 置換系と Cu 置換系 (Mg も非磁性不純物) で異なる結果が得られているので、これら2つのタイプの不純物置換系では磁気モーメント発生機構が同じかどうか

かわからない。ここでは、とりあえず Cu 置換系も Ge 置換系とあまり変わらないとして考えていく。我々のモデルでは図 3.7、図 3.8、図 3.9 のように、不純物強度が強いときソリトンが不純物から離れようとしていることがわかる。この傾向は菊池らの実験の結果に近い。ゆえに、実際の Cu 置換した  $\text{CuGeO}_3$  でも不純物が強く効いており、ソリトンも不純物に隣接するのではなく、数サイト離れたところに位置するのではないか。Ge 置換系では Cu 置換系よりも低濃度の不純物で反強磁性秩序が生じることを考えると、Ge 置換系の方が不純物強度が強く、それがさらにソリトンが不純物からはなれる傾向を助長しているのかもしれない。この不純物が強く入ったときにちょうど、反強磁性のギャップ励起モードが生じるので、励起構造の点からも Cu 置換系の不純物強度が強い様子が予想される。

図 3.15 も 60 サイトスピン鎖に 2 つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  での動的相関関数の結果である。(a),(b),(c) はそれぞれ A 型配置、B 型配置、C 型配置に対する動的相関関数である。ただし、この場合は不純物強度を  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  として、不純物間距離を変化させたときの様子を調べた。励起構造は不純物間距離によっても大きく変化することがわかる。基本的に不純物間距離が大きくなるとギャップ励起強度が弱くなる。これは、ギャップ励起の由来が不純物置換によって出現するソリトン間の相関であることを考えると納得できる。だからといって、近づけば近づくほど強くなる訳でもないようだ。とくに B 型配置の場合、最も強くなるのは  $N = 14$  の場合であることがわかる。このような中途半端な距離で最大になるのは、ソリトンと不純物の距離に関係していると考えられる。前にも述べたように、不純物強度が強いとソリトンは不純物から数サイト離れたところに位置する。この距離は不純物強度はもちろん、式 (1.56) のダイマリゼーション  $\delta$  に強く依存する。つまり、 $\delta$  が小さくなるほどソリトンの不純物への束縛は弱まり、その間の距離が大きくなっていく。ゆえに、 $\delta$  の値が小さくなると反強磁性ギャップ励起モード強度が最大となる  $N$  の値も大きくなると予想される。そして、実際にその場合を計算した結果が図 3.17 である。図 3.16 は図 3.15 と同じ計算を 120 サイトで行ったものである。これを見ると、60 サイトの計算と 120 サイトの計算の結果はそれほど変わらないことが確認できる。図 3.17 も 120 サイトで行った計算なので、図 3.16 と図 3.17 が直接比較できる。これらを比較すると、 $\delta = 0.022$  の場合は  $N = 14$  あたりで、 $\delta = 0.014$  の場合は  $N = 22$  あたりで最大になっていることがわかる。これは  $\delta$  が小さくなってソリトンがより不純物から離れて位置したためだと考えられる。

図 3.12 は図 3.8 と同じものを 120 サイトで計算した結果である。図 3.13 は図 3.12 での計算を  $\delta$  を  $\delta = 0.022$  から  $\delta = 0.014$  に変えて行った結果である。つまり、図 3.12 と図 3.13 は 120 サイトに 2 つの非磁性不純物を B 型配置で入れたときの最近接相関関数であるが、前者は  $\delta = 0.022$ 、後者は  $\delta = 0.014$  としたものである。これを見ると、 $\delta = 0.022$  の場合は  $N = 10$  から  $N = 14$  にかけて、 $\delta = 0.014$  の場合は  $N = 16$  から  $N = 18$  にかけて、不純物間の最近接相関関数の形が大きく変化していることがわかる。そして、 $N$  が大きくなって、その形が変化し終わったあたりでギャップ励起強度が最大になり、その後は  $N$  の増大に伴い減少していく。ここからわかるのは、ソリトンの反強磁性相間が強くなるのは  $\delta = 0.022$  のときは  $N \geq 12$ 、 $\delta = 0.014$  のときは  $N \geq 18$  のように 2 つの不純物の中間あたりでダイマーが回復する卵形の領域が出現するとき、ということである（ただし、

$N$ が大きくなりすぎると当然相関は減少していく)。また、 $\delta = 0.014$  のときの方が  $\delta = 0.022$  のときよりも位相  $\beta$  の領域が広く広がっていることがわかる (図 3.12(f) と図 3.13(f) の不純物付近に広がる位相  $\beta$  の広さを比べるのがわかりやすい)。この位相  $\beta$  の領域はソリトンによる磁気モーメントが大きくなっており、この領域が広いと反強磁性ギャップレスモードも強くなると期待される。それは実際に動的相関関数からわかり、図 3.17(b) と図 3.16 を比べるとギャップレス励起強度が  $\delta = 0.014$  のときの方が大きくなっている。この位相  $\beta$  領域の広さと動的相関関数のギャップレス励起の強さの相関はギャップレス励起が反強磁性相間に由来していることもここからわかる。

図 3.15(d) は不純物をランダムに入れたときの励起スペクトルである。実際の物質では当然、1つの結晶中には A 型配置、B 型配置、C 型配置が混ざって入っており、さらに不純物間距離もバラバラである。よって、実験で観測される動的相関関数と比較するには不純物をスピン鎖中にランダムに入れて計算しなければならない。ランダムサンプリングは膨大な計算量になるため、単純に図 3.15(a),(b),(c) のすべてのスペクトルの平均をとって実際の実験で観測される励起構造を得ることを試みた。それが (d) の図である。この平均をとるとき、A 型配置のスペクトルのみ 2 倍にした。これは単純に A 型、B 型、C 型の不純物配置をとるとき、A 型配置になる確率が他の配置の 2 倍になるからである。

以上の結果はすべて、スピン鎖に不純物を 2 つ入れた結果であるが、2 つ以上の数の不純物が入ったときの励起構造は気になる。たとえば、90 サイトの系に 3 つの不純物を A 型配置と B 型配置が並ぶように入れたとき、それは 60 サイトの系で計算した A 型配置と B 型配置のスペクトルを単純に平均したものと同じようになるのだろうか。結論を先に言うと、不純物を複数入れた場合の励起構造は不純物を 2 つ入れた場合の計算の様々な配置の平均を取れば、理解できると考えられる。図 3.18(a) は 90 サイトのスピン鎖に不純物を 3 つ入れたときの  $q = \pi$  (正確には  $q = 3.11$ ) での動的スピン相関関数である。3 つの不純物を左 2 つ、右 2 つに分けたときそれぞれの配置が A 型と A 型、A 型と B 型、B 型と C 型、C 型と A 型のように並ぶ場合を計算した。図 3.18(b) は 60 サイトのスピン鎖に不純物を 2 つ入れたときの  $q = \pi$  (正確には  $q = 3.01$ ) での動的スピン相関関数である。ただし、(a) で得た結果に合わせて、A 型と A 型の平均、A 型と B 型の平均、B 型と C 型の平均、C 型と A 型の平均をそれぞれ計算した結果を載せている。(a)、(b) とともに不純物間距離は  $N = 14$  で、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  とした結果である。この (a) と (b) を見るとこの 2 つは非常に類似した励起構造であることがわかる。ゆえに、60 サイトの系に不純物を 2 つ入れた場合について様々な不純物配置の計算を行い、その平均を取れば現実の物質中のような複数の不純物が入った場合を考えることができる。

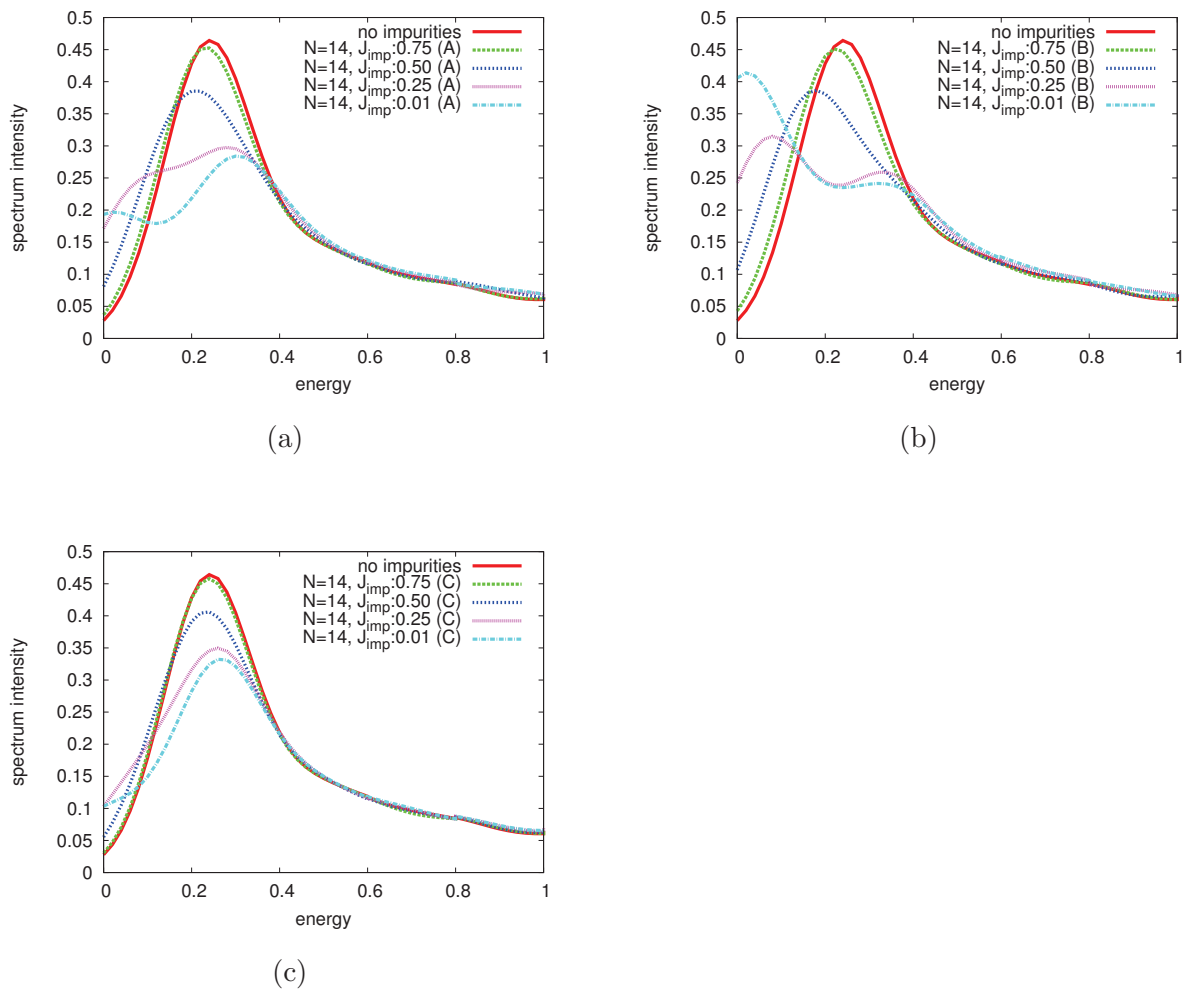


図 3.14 60 サイトスピン鎖に2つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  での動的相関関数。横軸はエネルギーを示す。赤色の線が純粋な系の動的相関関数である。不純物間のダイマーの数は  $N = 14$  で、図の  $J_{\text{imp}}$  の値は  $J_{\text{imp}}/J_1$  を意味する。つまり、スペクトルの不純物強度依存性を示す ( $J_{\text{imp}}$  が小さいほど不純物強度が強い)。(a)A 型配置 (b)B 型配置 (c)C 型配置の場合

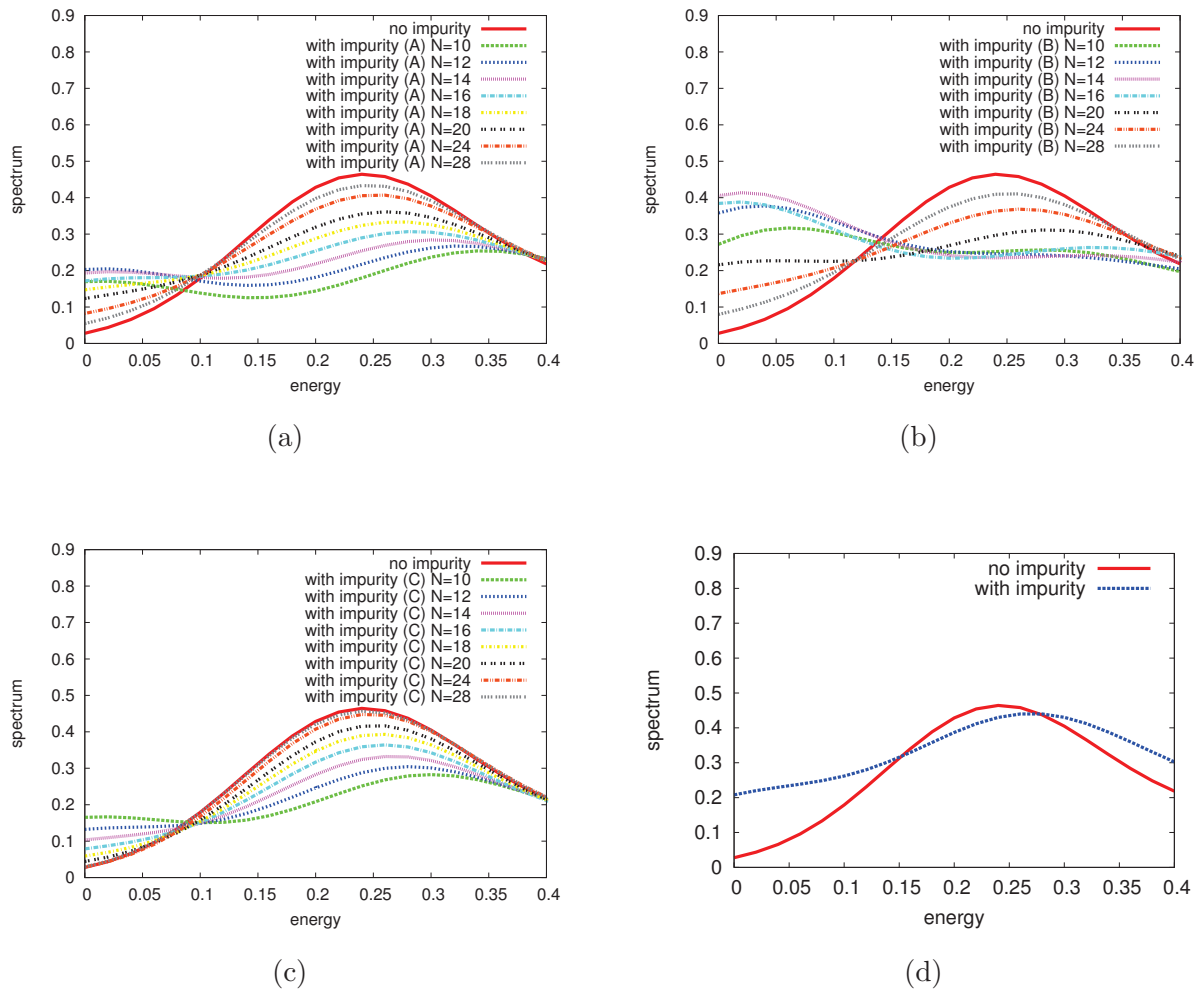


図 3.15 60 サイトスピン鎖に 2 つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  での動的相関関数。横軸はエネルギーを示す。赤色の線が純粋な系の動的相関関数である。  $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のときの不純物間距離依存性を示す。図中の  $N$  は不純物間にあるダイマーの数を表す。ゆえに、  $N$  が大きいほど不純物間距離は大きくなる。(a)A 型配置の場合。(b)B 型配置の場合。(c)C 型配置の場合。(d) すべての配置を平均した場合。



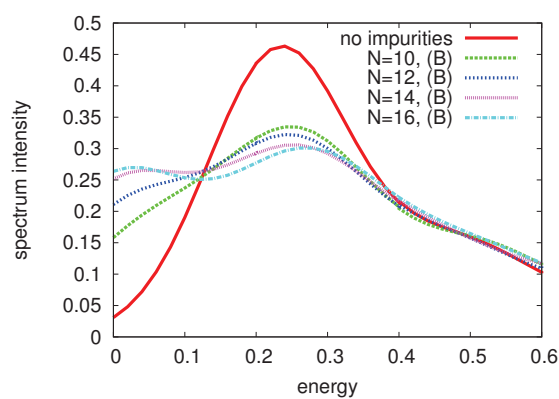


図 3.16 120 サイトスピン鎖に B 型配置で 2 つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  での動的相関関数。横軸はエネルギーを示す。赤色の線が純粋な系の動的相関関数である。 $\delta = 0.022$ 、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のときの不純物間距離依存性を示す。図中の  $N$  は不純物間にあるダイマーの数を表す。図 3.15(b) で行った計算を単に 120 サイトの系で行っただけである。

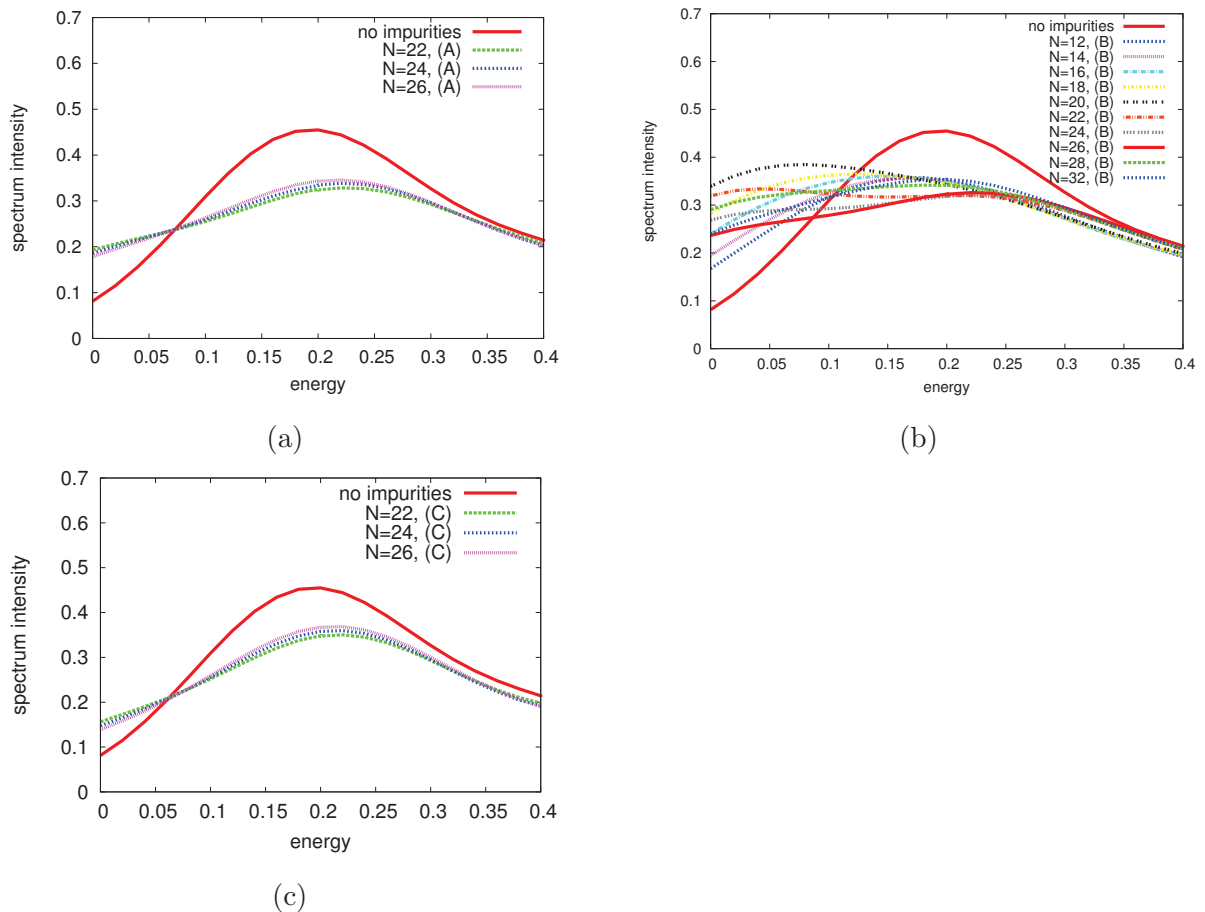


図 3.17 120 サイトスピン鎖に 2 つの不純物を入れたときの運動量  $q = \pi$  での動的相関関数 (ただし、 $\delta = 0.014$  としたもの)。横軸はエネルギーを示す。赤色の線が純粋な系の動的相関関数である。 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  のときの不純物間距離依存性を示す。図中の  $N$  は不純物間にあるダイマーの数を表す。図 3.15 で行った計算を  $\delta$  を 0.014 に変えて 120 サイトの系で行っただけである。(a)A 型配置の場合。(b)B 型配置の場合。(c)C 型配置の場合。

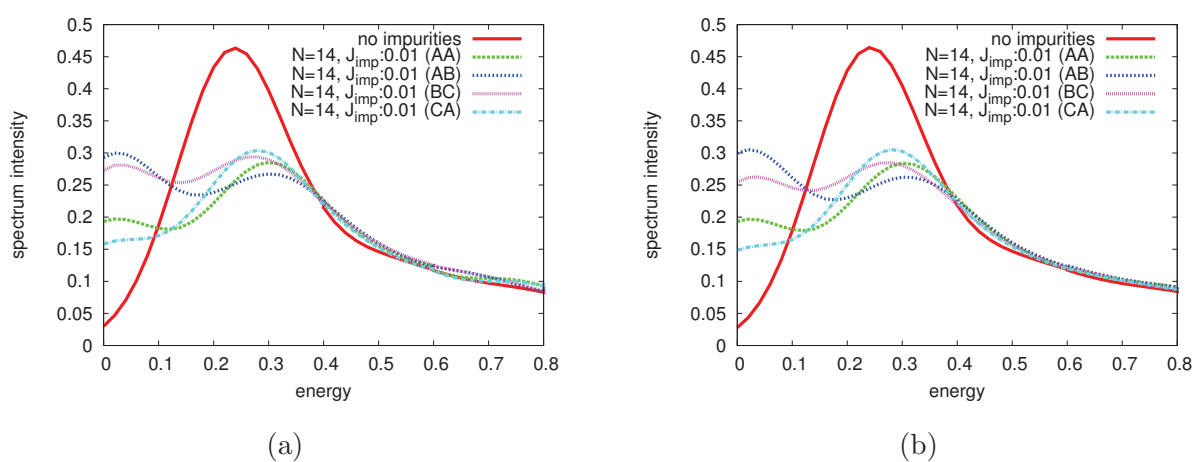


図 3.18 (a)90 サイトのスピンの鎖に不純物を 3 つ入れたときの  $q = \pi$  (正確には  $q = 3.11$ ) での動的スピンの相関関数。3 つの不純物を左 2 つ、右 2 つに分けたときそれぞれの配置が A 型と A 型、A 型と B 型、B 型と C 型、C 型と A 型のように並ぶ場合を計算した。(b)60 サイトのスピンの鎖に不純物を 2 つ入れたときの  $q = \pi$  (正確には  $q = 3.01$ ) での動的スピンの相関関数。ただし、(a) で得た結果に合わせて、A 型と A 型の平均、A 型と B 型の平均、B 型と C 型の平均、C 型と A 型の平均をそれぞれ計算した結果を載せている。(a)、(b) ともに不純物間距離は  $N = 14$  で、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  としている。また、横軸はエネルギーを示す。

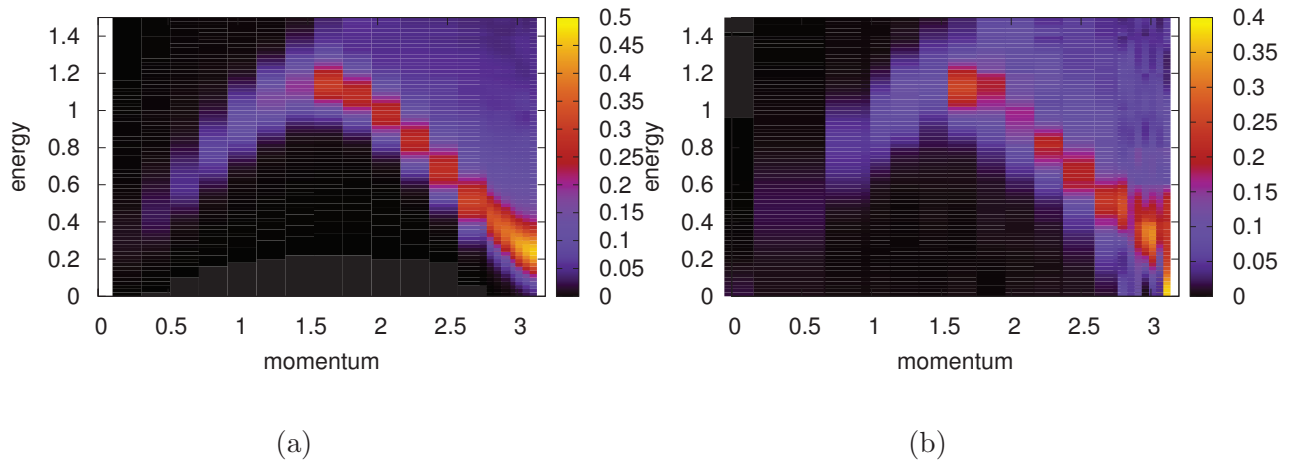
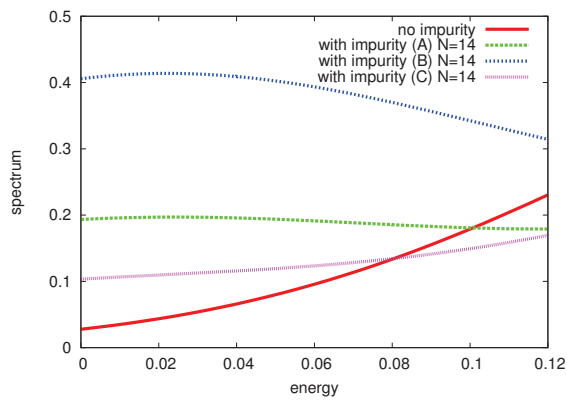


図 3.19  $N = 14$  の B 型配置に対する動的相関関数。横軸が運動量  $q$ 、縦軸がエネルギーである。色の分布により励起の強さを表す。(a) 純粋な系の場合。(b) 不純物置換系の場合。

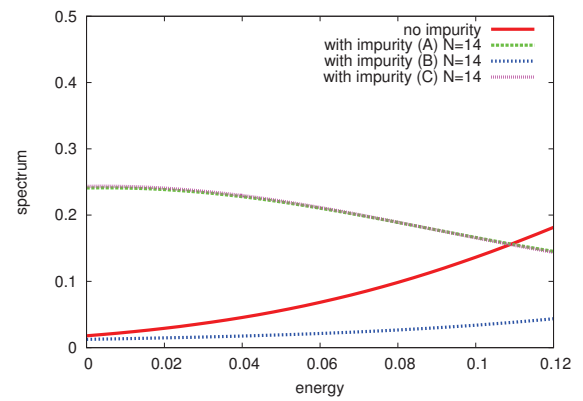
### 3.4 非磁性不純物置換した $\text{CuGeO}_3$ の動的相関関数の運動量依存性

動的スピン相関関数を  $q = \pi$  以外の運動量でも計算した。図 3.19 は最もギャップレス励起が強く現れた  $N = 14$  の B 型配置に対して動的相関関数を計算したものである。(a) が純粋な系の励起スペクトルで、(b) が不純物置換系の励起スペクトルである。 $q = \pi$  付近で低エネルギー励起が生じることがわかる。上で不純物置換のパターンによって励起構造が大きくなることは述べた。これは運動量を  $q = \pi$  からずらしていった場合もそうであり、その様子を図 3.20 に示す。図 3.20、図 3.21、図 ?? のスペクトルの半値半幅式 (2.40) は約 0.1 である。図 3.20 は A 型、B 型、C 型配置のそれぞれの場合の動的相関関数を  $q = \pi$  付近で ( $q = 3.09, 3.04, 2.99, 2.94, 2.88$ ) 計算したものである。 $q = 3.09$  のときはギャップレス励起に B 型配置が最も大きく寄与する。 $q = 3.04$  と少し小さくなると B 型配置の寄与は急に小さくなるが、その代わり A 型と C 型の配置の寄与が大きくなる。このように、不純物配置によって各運動量での励起構造が大きく異なる。実際の物質は不純物配置がきれいに分かれている訳ではないので、この 3 つの配置の平均を取ったものを図 3.21 に示す。 $q = \pi$  から運動量をずらしていくと、ほぼ単調にギャップレス励起強度は小さくなっていく。この様子は非弾性中性子散乱実験でも実際に観測されている。図 1.21 を見ると、運動量の変化に伴い反強磁性励起の強度が (少なくとも今あるデータを見る限り) 単調に減少していることがわかる。それと同時に、この反強磁性励起のエネルギーは高エネルギー側に移動していく (分散をもつ) 様子が読み取れる (図 1.22 も見よ)。この様子は我々の計算結果では分解能が大きすぎて読み取れないため、今後分解能を小さくして反強磁性ギャップレス励起の詳細な分散構造を調べなければならない。

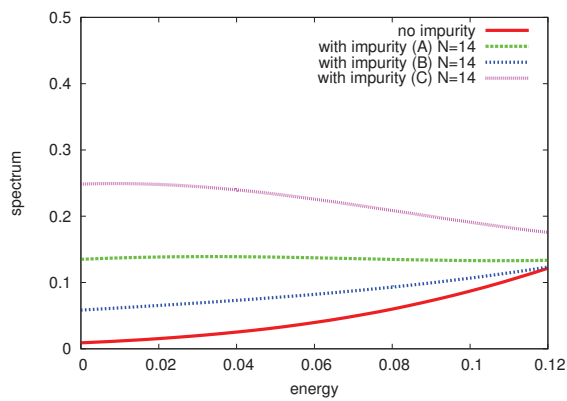
第3章 計算結果



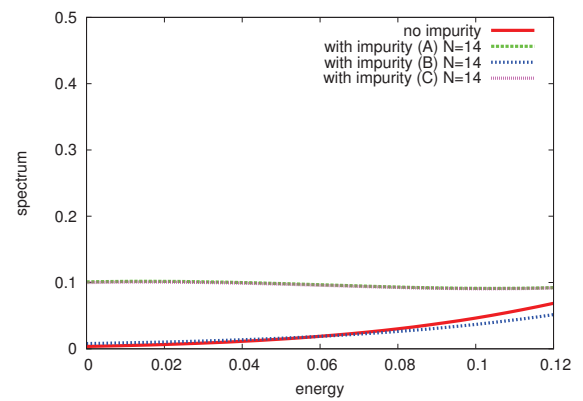
(a)



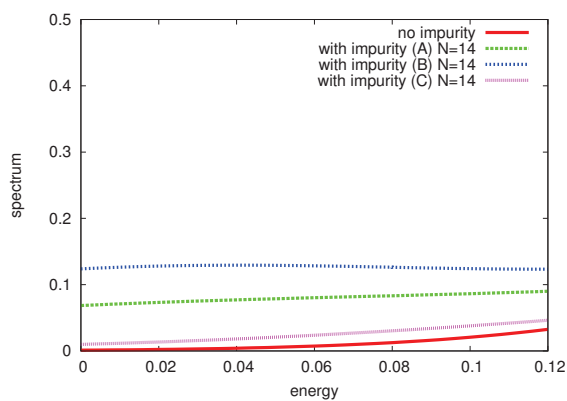
(b)



(c)



(d)

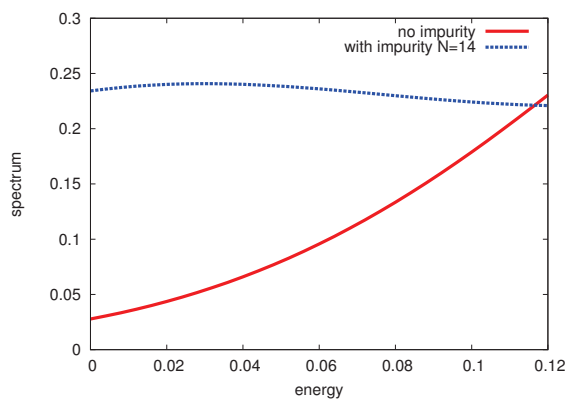


(e)

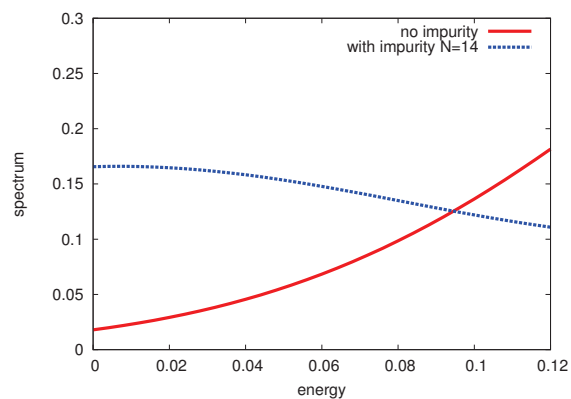
図 3.20 A 型、B 型、C 型配置のそれぞれの場合の動的相関関数を  $q = \pi$  付近 ( $q = 3.09, 3.04, 2.99, 2.94, 2.88$ ) で計算したものである。 $N = 14$  で、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  としている。(a) $q = 3.09$  の場合。(b) $q = 3.04$  の場合。(c) $q = 2.99$  の場合。(d) $q = 2.94$  の場合。(e) $q = 2.88$  の場合。

## 第3章 計算結果

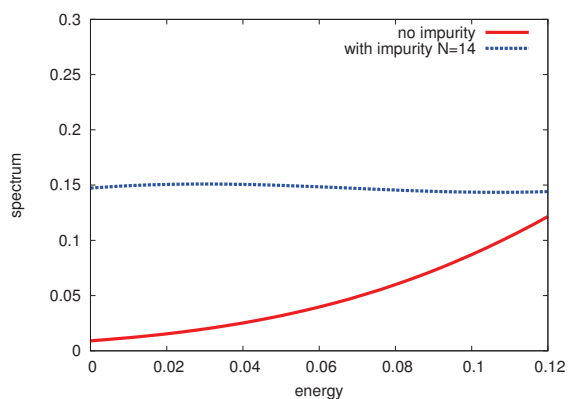
67



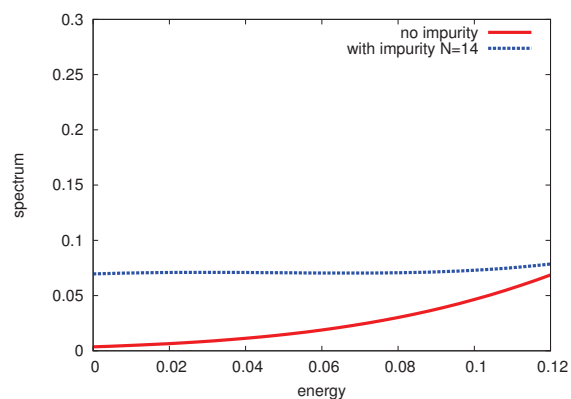
(a)



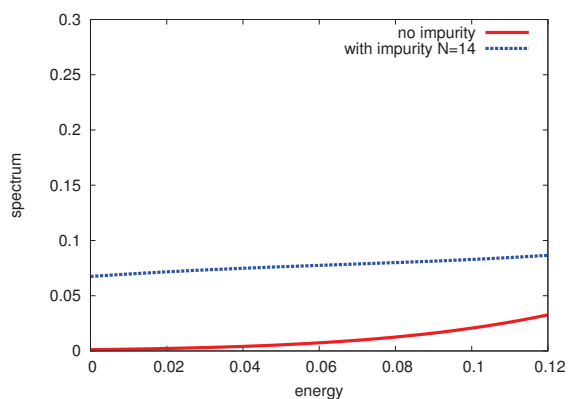
(b)



(c)



(d)



(e)

図 3.21 60 サイトスピン鎖 2 つの不純物を入れたときの動的相関関数。赤色の線が純粋な系のもので、青色の線が不純物置換系のもので、 $N = 14$  で、 $J_{\text{imp}}/J_1 = 0.01$  としている。(a)  $q = 3.09$  の場合。(b)  $q = 3.04$  の場合。(c)  $q = 2.99$  の場合。(d)  $q = 2.94$  の場合。(e)  $q = 2.88$  の場合。

## 4 結論

非磁性不純物によって乱れたスピン・パイエルス状態のスピン励起を動的密度行列繰り込み群法 (DMRG) を用いて研究した。動的 DMRG を用いると、動的スピン相関関数を幅広い運動量・エネルギー領域で計算できる。系として、実際に不純物置換系のスピン励起が J-PARC などで研究されている  $\text{CuGeO}_3$  を考えた。この物質はそれまで発見されていた有機スピン・パイエルス物質とはスピン・パイエルス転移のメカニズムが異なる。そのため、我々は  $\text{CuGeO}_3$  という物質のスピン・パイエルス状態の特徴に注意を払って、その不純物置換系のモデル化を行った。つまり、 $\text{CuGeO}_3$  でのスピン・パイエルス状態はスピン鎖の外の Ge の影響が強く、ダイマリゼーションは不純物の有無によらず位置が固定されていると考えられる。すると、あらかじめダイマリゼーションが形成されたスピン鎖に後から不純物を入れるという形で、不純物を導入する方法が自然になる。具体的には、1次元の最近接相互作用と次近接相互作用の間にフラストレーションがあるダイマライズしたハイゼンベルクモデルに非磁性不純物を導入した。このモデルは  $\text{CuGeO}_3$  の研究でよく用いられるもので、最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  の比は  $J_2/J_1 = 0.36$  で、ダイマリゼーションは  $J_1$  のボンド交替によって導入される。スピン鎖に2つの不純物を入れる場合、不純物の配置の仕方を A 型、B 型、C 型の3つに分けることができ、そのそれぞれに対してスピン励起を計算した。その結果、運動量  $q = \pi$  付近でスピン・パイエルスギャップ励起と反強磁性ギャップ励起が両方現れることがわかった。これは、先行の解析的な研究や実験的研究の結果と一致する。ただし、励起構造は不純物配置の仕方・不純物間距離・不純物による相互作用の変化 (不純物強度) によって大きく異なり、ギャップ励起は不純物が強くないと現れないことがわかった。実際の実験ではギャップ励起が現れていることから、不純物は現実の物質中でも強く入っていると考えられる。最近接スピン相関関数の計算から、不純物が強く入るほど有効自由スピン (ソリトン、スピノン) が不純物から離れた位置で拘束されることがわかった。これは、解析計算の結果得られていた磁気モーメントが不純物サイトのすぐ近くに現れるという主張と異なる。これに対し、NMR による研究で、ソリトンが不純物から離れた位置にあることが観測された。ゆえに、我々のモデルの不純物が強い場合が現実の物質に即した状態と考えられ、この不純物が強い場合についてさらに計算を進めた。その結果、ギャップ励起強度は (B 型配置) > (A 型配置) > (C 型配置) の順になっており、B 型配置の場合に他の配置に比べて非常に大きなギャップ励起が生じることがわかった。この B 型配置の場合は、不純物に邪魔されずに2つの有効自由スピンの相関が強く、それが強い反強磁性相間につながっているためである。これら3つの不純物配置に対して、不純物間距離を変えて動的スピン相関関数を計算し、得られた励起スペクトルの平均を求めた。これが実際の非弾性中性子散乱実験の結果と直接比較できる。また、スピン・パイエルスギャップは不純物を入れると大きくなる傾向が我々の計算では得られた。これは解析計算の主張と逆の結果である。それに対して、非弾性中性子散乱実験の結果をみると、フィッティングによって、不純物置換系のスピン・パイエルスギャップが小さくなっているようにも見えるが、生のデータを見るとそのような結果が明確には読み取れない。よって、我々はさらに詳しい実験を行えば、スピン・パイエルスギャップが不純物によって大きくなる可能性も残されていると考えている。

動的相スピン関関数の運動量依存性も研究した。運動量  $q$  を  $\pi$  からずらしていったときも励起構造は不純物配置によって大きく異なる。それら不純物配置で平均を取った動的スピン相関関数の運動量依存性を求めた。その結果、ギャップレス励起強度は  $q = \pi$  からずれるに従ってほぼ単調に減少することがわかった。この振る舞いは非弾性中性子散乱実験の結果と一致する。今後の課題になるが、この様々な運動量  $q$  での計算は不純物配置のバリエーションが少ないため、さらに多様な不純物配置で励起スペクトルを求めなければならない。その際、ギャップレス励起の分散関係のエネルギー位置をより細かく明らかにするため、必要に応じてさらに分解能を上げた計算を行うべきであろう。

こうして本研究で計算した動的スピン相関関数は J-PARC などで行われる不純物置換した  $\text{CuGeO}_3$  の非弾性中性子散乱実験を行う上で有用な指針になると期待される。



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方にご指導いただきました。指導教官の遠山貴己教授には興味深い研究課題を与えていただき、研究結果に対して多くの議論をさせていただきました。理化学研究所の曾田繁利さんには計算機の使い方から、研究結果の吟味まで細かいところを頻繁に相談に乗っていただきました。日本原子力研究開発機構の杉本貴則さんには僕が研究を始めた初期の段階で計算手法についていろいろ教えていただき、研究会でも有益な議論をさせていただきました。また、戸塚圭介准教授、段下一平助教には研究室セミナーなどで有益な議論をさせていただきました。京都大学人間・環境学研究科の森成隆夫准教授にも研究室セミナーや輪講でお世話になりました。普段の研究生生活で Hantao Lu さん、Zhi Li さん、吉井涼輔さん、仲田光樹さん、杉本高大さん、金澤輝代士さん、伊藤創祐さん、佐野友彦くん、高田智史くん、松井楽徳くん、谷本和彦くん、一岡優里さん、渡邊航太くんら基研物性グループの方々にお世話になりました。おかげで、充実した楽しい研究生生活を送ることができました。基研や物理学教室の職員の方々にも日常的な事務手続きや基研研究会などでお世話になりました。ほかにも大学を超えて多くの方々にお世話になりました。大変感謝しております。

本研究を行う上では東京大学物性研究所のスーパーコンピュータを利用させていただきました。この場を借りてお礼を申し上げます。

最後に、うれしいときもつらいときもいつも暖かく見守っていただいた両親、妹に感謝を申し上げます。

## 参考文献

- 1) 田崎 晴明, 物性研究, **58-2**, 121 (1992).
- 2) J. C. Bonner and H. W. J. Blöte, Phys. Rev. B **25**, 6959 (1982).
- 3) K. Hirota, G. Shirane, Q.J. Harris, Q. Feng, R.J. Birgeneau, M. Hase, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **52**, 15 412 (1995).
- 4) T. Nakano and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2489 (1981).
- 5) 稲垣 睿, 福山 秀敏, 固体物理, **20**, 369 (1985).
- 6) M. C. Cross and D. S. Fisher, Phys. Rev. B **19**, 402 (1979).
- 7) A. Luther and I. Peschel, Phys. Rev. B **12**, 3908 (1975).
- 8) F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **45**, 1358(1980).
- 9) J. des Cloizeaux and M. Gaudin, J. Math. Phys. **7**, 1384 (1966).
- 10) R. F. Dashen, B. Hasslacher and A. Neveu, Phys. Rev. D **10**, 4114 (1974).
- 11) M. Nishi, O. Fujita and J. Akimitsu, Phys. Rev. B **50**, 6508 (1994).
- 12) G. Castilla, S. Chakravarty and V Emery, Phys. Rev. Lett. **75**, 1823 (1995).
- 13) J. Riera and A Dobry, Phys. Rev. B **51**, 16098 (1995).
- 14) Y. Tanaka, N. Satoh and K. Nagasaka, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 319 (1990).
- 15) H. Kuroe, t. Sekine, M. Hase, Y. Sasago, K. Uchinokura, h. Kojima, I. Tanaka and Y. Shibuya, Phys. Rev. B **50**, 16468 (1994).
- 16) S. Sugai, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 3829 (1993).
- 17) M. Udagawa, H. Aoki, N. Ogita, O. Dujita, A. Sohma, A. Ogihara and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 4060 (1994).
- 18) H. Yamaguchi, M. Yamaguchi and T. Yagi, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 1055 (1995).
- 19) M. Poirier, M. Castonguay, A. Revcolevschi and G. Dhalenne, Phys. Rev. B **51**, 6147 (1995).
- 20) J. E. Lorenzo, K. Hirota, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase K. Uchinokura, H. Kojima, I. Tanaka, and Y. Shibuya, Phys. Rev. B **50**, 1278 (1994).

- 21) H. Winkelmann, E. Gamper, B. Buechner, M. Braden, A. Revcolevschi and G. Dhalenne, Phys. Rev. B **51**, 12884 (1995).
- 22) M. Hase, I. terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- 23) L. P. Regnault, J. P. Renard, G. Dhalenne and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **32**, 579 (1995).
- 24) R. Werner, Ph.D. thesis, Technical University of Dortmund, 1999
- 25) D. Khomskii, W. Geertsma, and M. Mostovoy, Czech. J. Phys. **46** Suppl. S6, 3239 (1996).
- 26) Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. B **57**, 5326 (1997).
- 27) W. Geertsma and D. Khomskii, Phys. Rev. B **54**, 3011(1996).
- 28) G. Kamieniarz, M. Bielski, J. P. Renard, Phys. Rev. B **60**, 14521 (1999).
- 29) K. Hirota, D. E. Cox, J. E. Lorenzo, G. Shirane, J. M. Tranquada, M. Hase K. Uchinokura, H. Kojima, Y. Shibuya, and I. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **73**, 736 (1994).
- 30) N. D. Mermin, Rev. Mod. Phys. **51**, 591 (1979).
- 31) R. Rajaraman, *Solitons and Instantons* (North Holland 1989).
- 32) I. Affleck, in *Dynamical Properties of Unconventional Magnetic Systems*, Vol. 349 of NATO Advanced Studies Institute, Series E : Applied Sciences, edited by A. T. Skjeltorp and D. Sherrington (Kluwer Academic, Dordrecht, 1998), pp. 123-131; cond-mat/9705127 (unpublished).
- 33) A. Dobry and D. Ibaceta, Phys. Rev. B **58**, 3124 (1998).
- 34) B. S. Shastry and B. Sutherland, Phys. Rev. Lett. **47**, 964 (1981).
- 35) I. Affleck, in *Fields Strings and Critical Phenomena*, edited by E. Brézin and J. Zinn-Justin (North-Holland, Amsterdam, 1990), p. 563.
- 36) R. Dashen, B. Hasslacher, and A. Neveu, Phys. Rev. D **11**, 3424 (1975).
- 37) A. Dobry and D. Ibaceta, Phys. Rev. B **59**, 8660 (1999).
- 38) R. Chitra, S. Pati, H. R. Krishnamurthy, D. Sen, and S. Ramasesha, Phys. Rev. B **52**, 6581 (1995).
- 39) S. Pati, R. Chitra, D. Sen, S. Ramasesha, and H. R. Krishnamurthy, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 219 (1997).

- 40) K. Okamoto and K. Nomura, Phys. Lett. A **169**, 433 (1992).
- 41) C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).
- 42) E. Sørensen, I. Affleck, D. Augier, and D. Poilblanc, Phys. Rev. B **58**, R14701 (1998).
- 43) M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1178 (1996).
- 44) A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales, and T. Barnes, Phys. Rev. Lett. **79**, 745 (1997).
- 45) G. Xu, C. Broholm, D.H. Reich, and M.A. Adams, Phys. Rev. Lett. **84**, 4465 (2000).
- 46) D.A. Tennant, C. Broholm, D.H. Reich, S.E. Nagler, G.E. Granroth, T. Barnes, K. Damle, G. Xu, Y. Chen and B.C. Sales, Phys. Rev. B **67**, 054414
- 47) G. Chaboussant, P.A. Crowell, L.P. Lévy, O. Piovesana, A. Madouri and D. Mailly, Phys. Rev. B **55**, 3046 (1997).
- 48) R. L. Doretto and Matthias Vojta, Phys. Rev. B **80**, 024411 (2009).
- 49) M. Saito and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3259 (1997).
- 50) 谷本 哲浩, 齋藤 雅子, 福山 秀敏, 固体物理, **31**, 783 (1996).
- 51) J. L. Black and V. J. Emery, Phys. Rev. B **23**, 429 (1981).
- 52) M. P. M. den Nijs, Phys. Rev. B **23**, 6111 (1981).
- 53) G. S. Uhrig, F. Schönfeld, M. Laukamp, and E. Dagotto, Eur. Phys. J. B **7**, 67 (1999).
- 54) A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W. P. Su, rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988).
- 55) N. Nagaosa, A. Furusaki, M. Sigrist and H. Fukuyama, in *Non-magnetic Impurities in Spin Gap Systems*, cond-mat/9609016 (unpublished).
- 56) E. Fradkin, *Field Theories of Condensed Matter Systems*, (Addison-Wesley, Redwood City, 1991).
- 57) A. Altland and B. Simons, *Condensed Matter Field Theory*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- 58) S. Takayoshi and M. Oshikawa, Phys. Rev. B **86**, 144408 (2012).
- 59) F. D. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- 60) I. Affleck and F. D. Haldane, Phys. Rev. B **36**, 5291 (1987).

- 61) Michael C. Martin, M. Hase, K. Hirota, G. Shirane, Y. Sasago, N. Koide, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56**, 3173 (1997).
- 62) K. Uchinokura, J. Phys.: Condens. Matter, **14** p. R195 (2002).
- 63) 長谷 正司, 固体物理, **30**, 1021 (1995).
- 64) 益田 隆嗣, 内野倉 國光, 物性研究, **76-4**, 469 (2001).
- 65) J. Kikuchi, T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **88**, 037603 (2002).
- 66) J. Kikuchi, S. Ishiguro, T. Matsuoka, K. Motoya, T. Yamauchi and Y. Ueda, Prog. Theor. Phys. Suppl. **145**, 345 (2002).
- 67) 菊池 淳, 固体物理, **40**, 431 (2005).
- 68) T. Haku and T. Masuda, private communications
- 69) S. R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2893 (1992).
- 70) S. R. White, Phys. Rev. B **48**, 10345 (1993).
- 71) U. Schollwöck, Rev. Mod. Phys. **77**, 259 (2005).
- 72) 成島 毅, 物性研究, **69-5**, 702 (1998).
- 73) U. Schollwöck, Ann. Phys. (NY) **326**, 96 (2011).
- 74) E. Jeckelmann, Phys. Rev. B **66**, 045114 (2002).
- 75) 松枝 宏明, 物性研究, **88-6**, 812 (2007).
- 76) A. L. Fetter and J. D. WaLecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, (Dover, New York, 1971).
- 77) S. Sota and T. Tohyama, Phys. Rev. B **82**, 195130 (2010).
- 78) A. Weiße, G. Wellein, A. Alvermann, and H. Fehske, Rev. Mod. Phys. **78**, 275 (2006).
- 79) T. Iitaka and T. Ebisuzaki, Phys. Rev. Lett. **90**, 047203 (2003).
- 80) S. Sota and M. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 054004 (2007).
- 81) 松枝 宏明, 日本物理学会誌, **65**, 409 (2010).
- 82) 松枝 宏明, 物性研究, **96**, 383 (2011).

- 83) 西野 友年, 奥西 巧一, 引原 俊哉, 物性研究, **68-2**, 133 (1997).
- 84) M. Braden, G. Wilkendorf, J. Lorenzana, M. Ain, G. J. McIntyre, M. Behruzi, G. Heger, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **54**, 1105 (1996).
- 85) C. Yasuda, S. Todo, M. Matsumoto and H. Takayama, Phys. Rev. B **64**, 092405 (2001).
- 86) C. Yasuda, S. Todo, M. Matsumoto and H. Takayama, J. Phys. Chem. Solids **63** 1607 (2002).
- 87) C. Yasuda, S. Todo and H. Takayama, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 124704 (2006).
- 88) S. Watanabe and H. Yokoyama, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2073 (1999).