博士論文

フラストレートスピン系の数値的および厳密解による解析とその新奇相

森田克洋

平成 28 年 2 月 11 日

目 次

第 1 章　序論 **5**
1.1　研究の背景と目的 5
1.2　フラストレーションとは？ 6
1.3　フラストレートスピン系の特徴 6
1.3.1　基底状態の縮退と order by fluctuation 6
1.3.2　量子スピン固体と量子スピン液体 8
1.3.3　負符号問題などの困難 10
1.3.4　本節のまとめ 11
1.4　フラストレートスピン系の先行研究 12
1.4.1　三角格子 13
1.4.2　籠目格子 14
1.4.3　Shastry-Sutherland 格子 16
1.4.4　J_1-J_2 正方格子 18
1.4.5　チェッカーボード格子 25
1.5　本研究の目的と内容 28

第 2 章　数値計算法 **29**
2.1　古典スピン系のモンテカルロシミュレーション法 29
2.1.1　一般的な MCS の手順 29
2.1.2　球面一様分布作成法 29
2.1.3　メトロポリス法 30
2.1.4　熱浴法 30
2.1.5　レプリカ交換法 33
2.1.6　本研究の MCS 法について 34
2.2　対角化法 35
2.2.1　ダビッドソン法 35
2.2.2　LOBPCG 法 38
2.2.3　新しい対角化の手法 41
2.2.4　ダビットソン法と LOBPCG 法と新手法の数値計算比較 . 42
2.3　DMRG 法 45
2.3.1　DMRG 法の基本原理 45

2.3.2 密度行列と特異値分解の関係 47
2.3.3 DMRG 法の計算手順 48
2.3.4 二次元 DMRG 法と SSD 法 50
2.3.5 本研究で開発した DMRG のプログラムについて 52

第 3 章 J_1-J_2 正方格子の解析 53
3.1 DMRG+SSD 法による数値解析 53
3.1.1 シリンダー法による磁化計算 53
3.1.2 SSD 法による磁化計算 54
3.1.3 Neel 相と Stripe 相 60
3.1.4 零磁場，非磁性相 61
3.1.5 1/2 プラトー相 (up-up-up-down 相) とその前後の相 . . . 64
3.1.6 Ψ相 66
3.1.7 スピンフロップ転移 67
3.1.8 相図と本節のまとめ 68
3.2 MCS による古典スピン系の解析 69
3.2.1 オーダーパラメータによる解析 69
3.2.2 スナップショットによる解析 75
3.2.3 Y-like，uuud，V-like 相について 81
3.2.4 本節のまとめ 82
3.3 本章のまとめ 82

第 4 章 $S = 1/2$ チェッカーボード格子の磁化過程解析 83
4.1 シリンダー法による磁化計算 84
4.2 DMRG+SSD 法による磁化計算 85
4.2.1 0, 1/4, 1/2, 3/4 磁化プラトー相 86
4.2.2 3/8 磁化プラトー相 87
4.2.3 プラトー相のまとめ 88
4.3 他モデルとの比較 88
4.3.1 籠目格子との類似性と差異 88
4.3.2 J_1-J_2 正方格子との類似性と差異 89
4.4 本章のまとめ 90

第 5 章 厳密解を持つ新奇 $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデル 91
5.1 格子とハミルトニアン 92
5.2 基底エネルギーと基底状態 93
5.2.1 基底エネルギーのまとめ 97
5.3 励起エネルギーと励起状態 98
5.3.1 励起エネルギーのまとめ 100

5.4 残留エントロピー 101
5.4.1 Square diamond lattice 102
5.4.2 Hexagonal diamond lattice 103
5.5 本モデルの今後の理論的研究課題 104
5.6 モデル物質の提案 105
5.7 本モデルについての補足 106
5.8 本章のまとめ 107

第 6 章 本論文と研究のまとめ **108**

References 111

第1章　序論

1.1　研究の背景と目的

フラストレートスピン系は，磁性研究において最も盛んに研究されてきた多体系の一つであり，現在もなお注目を集めている物質群である [1,2]．特に 1973 年に P. W. Anderson によって提案された Resonance Valence Bond (RVB) と呼ばれる量子スピン液体は新しい磁性体の基底状態として注目され [3]，その量子スピン液体状態の探索は現在もなお実験理論問わず盛んに研究されている課題の一つである．また磁場中においては磁化プラトー，カスプ，ジャンプなどの異常が存在することでも知られ，注目されている．しかしながら，フラストレート格子は籠目格子，チェッカーボード格子など様々な格子が存在するが，その低温物性のほとんどは未解明である．その理由の一つとして，多体量子系を取り扱う非常に強力な手法である量子モンテカルロシミュレーション法などが負符号問題により適用できないことが挙げられる．本研究目的はこの未開拓のフラストレートスピン系において，負符号問題や人為的なバイアスが一切ないことで知られる密度行列繰り込み群とサイン二乗変形法を組み合わせた数値的な手法や古典モンテカルロシミュレーション法，厳密な解析法を駆使し，新奇相や新現象を発見すること及びその磁気特性を明らかにすることである．

本博士論文はフラストレーション系の代表格である J_1-J_2 正方格子，チェッカーボード格子，そして今回新しく発見した無限に縮退した厳密な非磁性基底状態を持つ新しいフラストレーション格子についての理論的な研究についてまとめたものである．本研究で扱うハミルトニアンは全て式 (1.1) で表される．

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - h \sum_i S_i^z \tag{1.1}$$

ここで $\mathbf{S}_i$ はスピン演算子（スピンベクトル）を，J_{ij} は i サイトと j サイト間の交換相互作用を，h は外部磁場を表す．このスピンの内積で表される交換相互作用は磁性体において最も自然な相互作用であり実在する物質の磁性を記述するのに最も適したハミルトニアンと考えられる．このハミルトニアンで記述されるモデルは一般的にハイゼンベルグモデルと呼ばれている．なお本論文では全て $J_{i,j} > 0$ であり，反強磁性的相互作用のみを扱う．

1.2　フラストレーションとは？

図 1.1 のように反強磁性相互作用した 2 つのイジングモデルを考える．(a) では全てのスピンがお互いに up-down の構造をとることができるのに対し，(b) では全てのスピンがお互いに up-down の構造をとることができない．このように全てエネルギーを下げるようにとることができない（うまくいかない），このことをフラストレーションという．特に (b) のように，格子の幾何学的な構造に起因する場合，幾何学的フラストレーションとも呼ばれている．

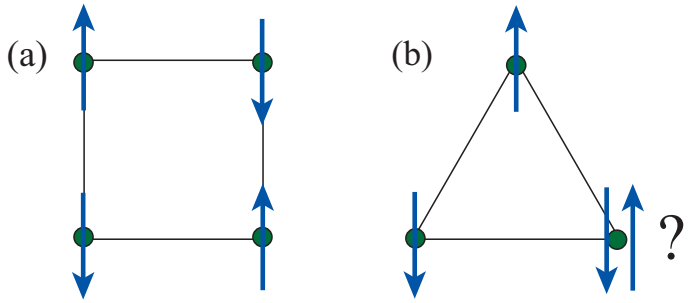


図 1.1: フラストレーションの有無．(a) 有り，(b) 無し．

1.3　フラストレートスピン系の特徴

フラストレートスピン系は極めて多彩な特徴を持つが，ここでは本研究に関連する重要な特徴についてのみ紹介する．

1.3.1　基底状態の縮退と order by fluctuation

最も有名なフラストレーション系である三角格子のイジングモデルでは基底状態は無限に縮退しており，その残留エントロピーは高温極限のエントロピーの 47%にも達することが厳密に求まっている [4–6]．また同様に三角格子の古典ハイゼンベルグモデルの零磁場基底状態はフラストレーションのため up-down 構造になれずお互い妥協した構造になり，図 1.2 のような 120° 構造になる．また磁場中においては図 1.3 のような様々な基底状態になることが簡単な計算によって示されている．またこれらの基底状態は同じく三角形により構成されるその他の格子（例えば籠目格子）においても同様である．このようにフラストレートスピン系の特徴として，基底状態の多様性と縮退の存在を挙げることができる．

ではこの縮退はどのように解けるのだろうか？ 熱揺らぎや量子揺らぎを導入することによって前者はエントロピーの利得により，後者はエネルギーの利

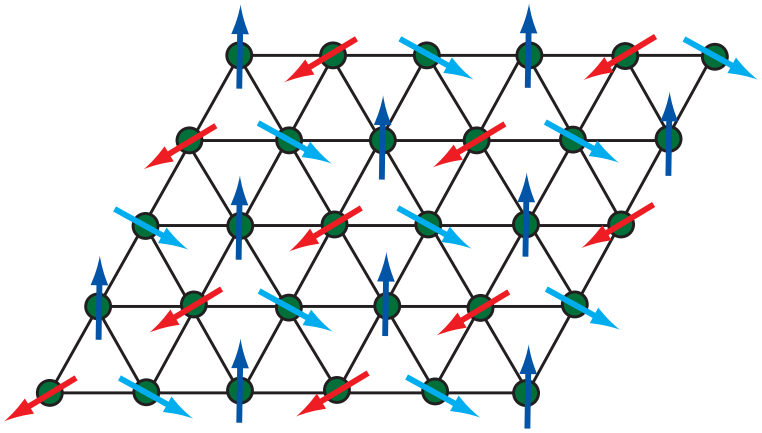


図 1.2: 三角格子ハイゼンベルグモデルの零磁場基底状態

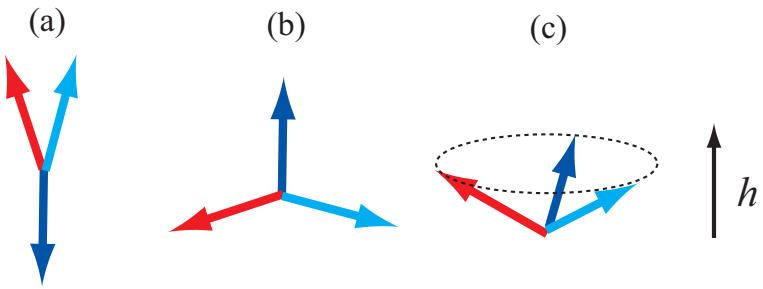


図 1.3: 磁場中の三角格子の基底状態の例．(a)Y 構造．(b) 逆 Y 構造．(c) アンブレラ構造．

得により，秩序化する場合がある．これが order by fluctuation と呼ばれる現象である (order by disorder とも呼ばれるが，本博士論文においては order by fluctuation で統一する) [7,8]．次節でも紹介するが，三角格子で古くから知られている現象であり，低磁場領域では古典，量子系共に図 1.3(a) の Y 構造が安定化することで知られている．通常『揺らぎ』を導入することによって無秩序状態になるのが一般的であり，例えば固体に熱揺らぎを導入していくと液体や気体といった無秩序状態に相転移する．このことからもフラストレーション系は『揺らぎ』が通常とは逆の働きをする興味深い対象であり，古くから多くの研究がされてきた．

1.3.2 量子スピン固体と量子スピン液体

フラストレーションがあると古典スピン系ではお互いに妥協した構造をとり，エネルギー的に不安定になることを前節で紹介した．このことから量子スピン系の基底状態は量子揺らぎの利得により量子系特有の量子基底状態になることが期待される．

量子スピン固体

ここで 1 次元フラストレーション系の可解モデルである Majumdar-Ghosh model について紹介する [9]．ハミルトニアンは式 (1.2) であり，第一隣接の交換相互作用を J_1，第二隣接を J_2 とする (図 1.4(a))．

$$H = \sum_i (J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2}) \tag{1.2}$$

ここでは周期的境界条件を課すことにする．$J_2/J_1 = 0.5$ のとき，基底状態は量子スピン系特有の量子固体である Valence Bond Solid(VBS) になることが厳密に Majumdar と Ghosh によって示されている．次にこれを証明する．式 (1.2) を以下のように書き換える．

$$H = \sum_i h_i^{tri} \tag{1.3}$$

$$h_i^{tri} = J_1/2(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+1} \cdot \mathbf{S}_{i+2}) + J_2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} \tag{1.4}$$

式 (1.3) の $\sum_i$ は全ての三角形について和をとることになり，そのため J_1 は 2 重にカウントされるため，式 (1.4) は $J_1/2$ となる．このとき変分原理として以下のエネルギーに対する不等式が成り立つ．

$$E_{min} \geq \sum_k e_{min}^{tri} \tag{1.5}$$

ここで $J_2/J_1 = 0.5$ のとき三角形一つ一つの基底状態は図 1.4(c) のようになり，この状態を (d) や (e) のように当てはめることが可能である．このことから式 (1.5) の等号が成り立ち，基底状態とエネルギーを厳密に求めることができる．また次節で紹介するが 2 次元フラストレーション系である Shastry-Sutherland model も同様にあるパラメータ領域で基底状態は厳密な VBS になる [10, 11]．このように VB あるいはそれに類似した状態が長距離秩序した量子スピン固体状態は VBS あるいは Valence Bond Crystal (VBC) と呼ばれている．

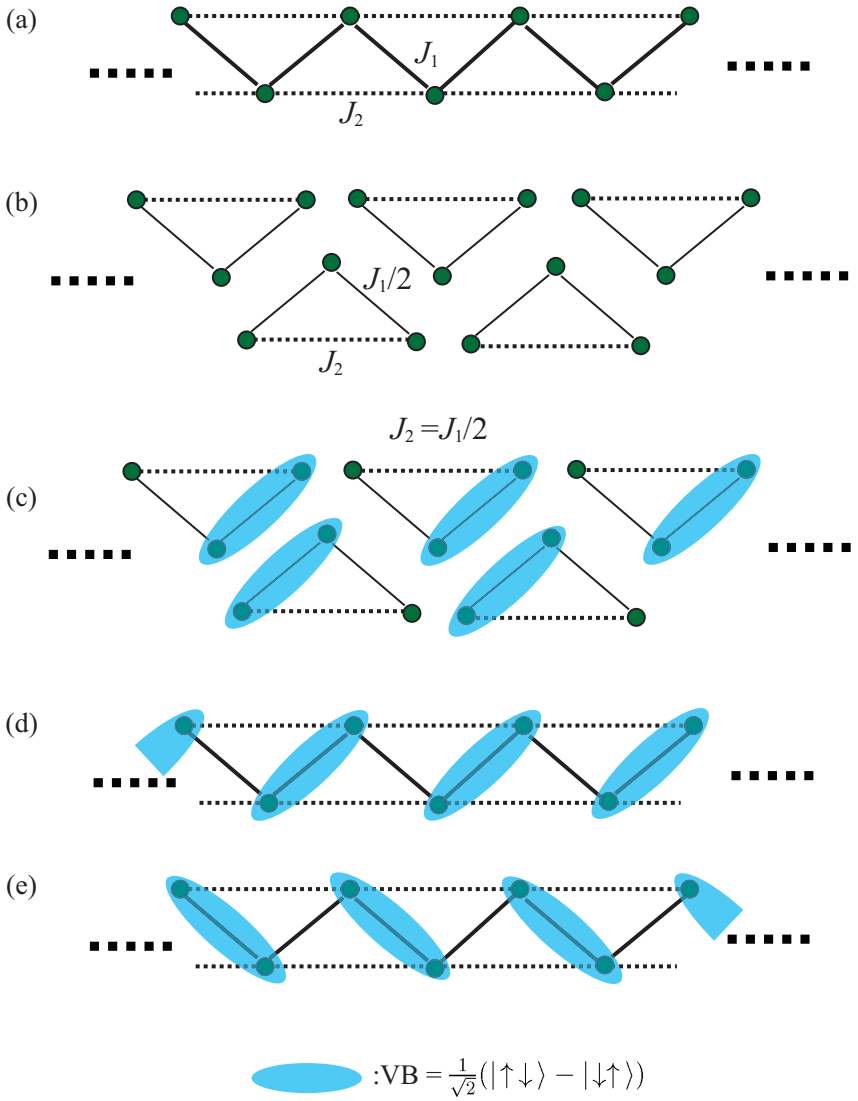


図 1.4: (a)Majumdar-Ghosh model．(b) 三角形に分解．(c) 三角形の基底状態．(d),(e)2 重縮退の VBS．

量子スピン液体

1973 年にアンダーソンによってフラストレート量子スピン系の基底状態は Resonance Valence Bond (RVB) 状態になるのではないか？という提案がされた [3]．この RVB 状態は先ほどの VBS 状態とは異なり，図 (1.5) のような無数にある VB カバリング状態を等価な重みで線形結合した状態である．この状態は空間的に VB が秩序しておらず，さらに近距離の反強磁性的な相関は強く，VB が共鳴した状態になっている．そのため固体ではなく液体のような状態である．このような古典的な状態でもなく，量子スピン固体でもない状態は量子スピン液体と呼ばれており，新しい磁性体の量子状態として大変注目を集めている．４０年以上前に考案されたにも関わらず，物性物理学において量子スピン液体状態の探索は，現在もなお実験理論問わず最も盛んに研究されている課題の一つである．

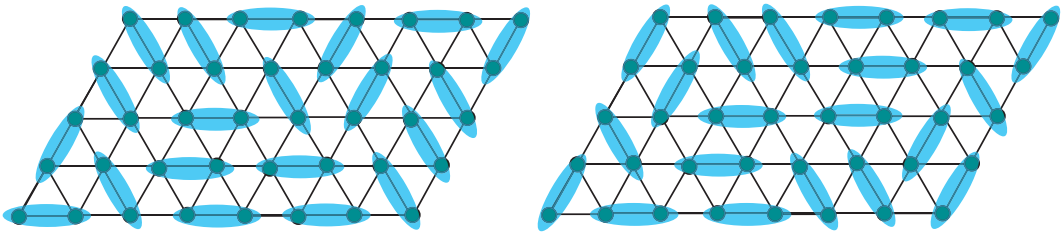


図 1.5: 三角格子の RVB 状態のスナップショットの例.

1.3.3　負符号問題などの困難

非常に多くの研究がなされてきたにも関わらず，フラストレート量子スピン系の多くは絶対零度を含む低温特性のほとんどが未解明である．この理由の一つとして，多体量子系を取り扱う非常に強力な手法である量子モンテカルロシミュレーション法（QMCS）などが適用できないことが挙げられる．フラストレーションが存在すると遷移確率が負符号になり，シミュレーションが破綻してしまう．この困難は負符号問題と呼ばれている．また前述の通り量子揺らぎが強く残るために，スピン波近似や平均場近似といったポピュラーな近似方法の適用が必ずしも良い結果を与えるわけではない．そのため多体量子系を真正面から取り扱わなければならず，非常に難しい．

1.3.4　本節のまとめ

本節で述べたフラストレーション系の特徴をまとめると以下のようになる．

1. 基底状態が縮退し，熱力学第三法則を満たさない場合がある．
2. order by fluctuation と呼ばれる通常とは逆の揺らぎの効果が表れる．
3. 量子スピン系において量子スピン固体や量子スピン液体などの量子系特有の基底状態になる場合がある．
4. 負符号問題などの困難があり，多くのモデルの基底状態や低温物性が未解明である．
5. 今までに無い新奇相が埋没している可能性がある．

1.4　フラストレートスピン系の先行研究

図 1.6 に様々な 2 次元フラストレート格子を載せた．本研究では J_1-J_2 正方格子 (d) とチェッカーボード格子 (e) と新しいフラストレート格子 (f),(g) について解析を行うが，ここでは代表的なフラストレーション格子である三角格子 (a)，籠目格子 (b)，Shastry-Sutherland 格子 (c) についても簡単に紹介する．

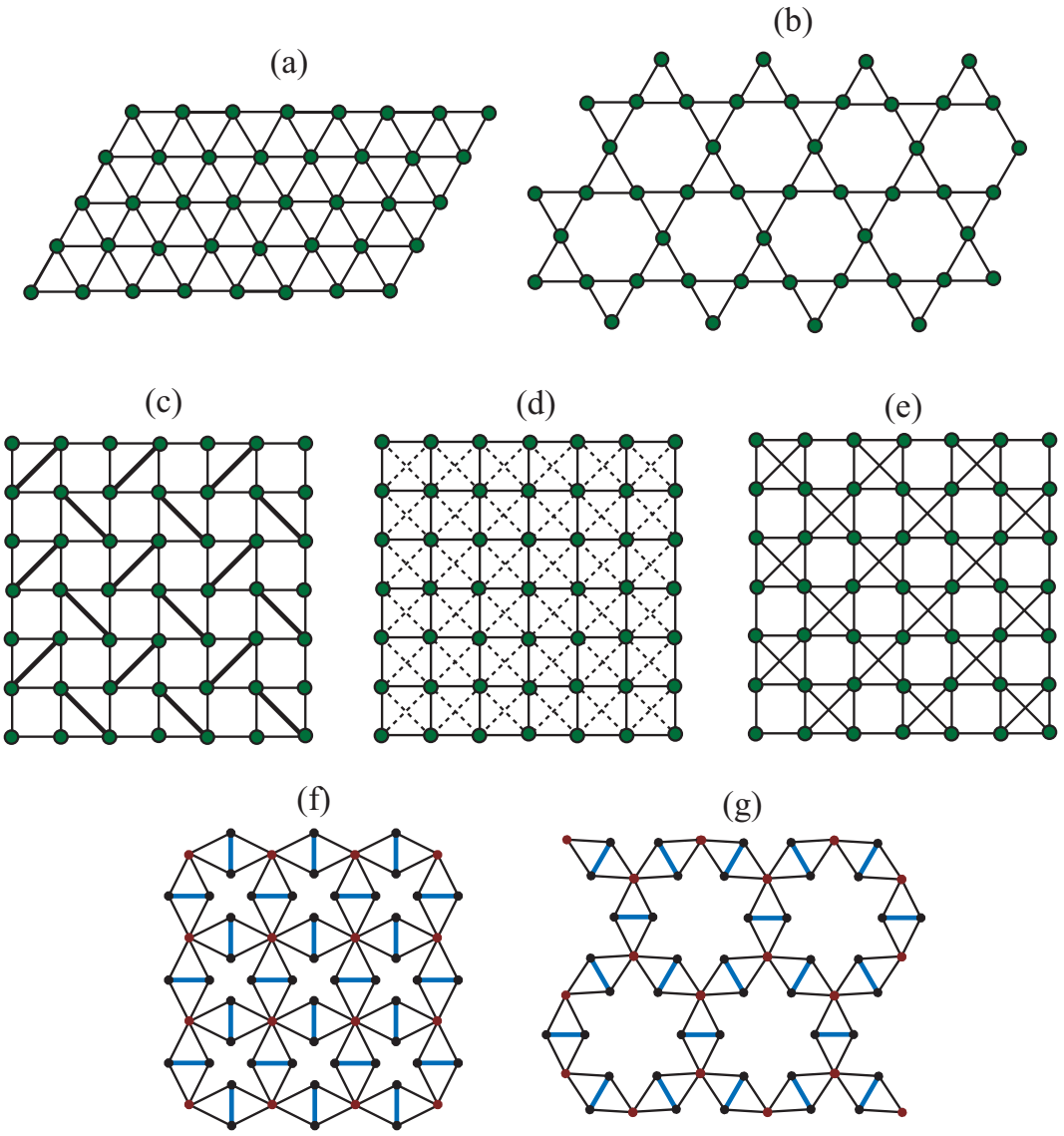


図 1.6: 様々なフラストレーション格子，(a) 三角格子，(b) 籠目格子，(c)Shastry-Sutherland 格子，(d) J_1-J_2 正方格子，(e) チェッカーボード格子，(g)Square diamond lattice，(f)Hexagonal diamond lattice.

1.4.1　三角格子

古典スピン系

SO(3) 対称性を持つために有限温度で長距離秩序は存在しないことをワーミンワグナーの定理から証明できる．しかし，有限温度においてトポロジカル相転移があることが示唆されている [12]．また磁場中においても相転移があり，order by fluctuation により Z_3 対称性の破れた Y 相，up-up-down(uud) 相，V 相の 3 つの存在が確認されている (図 1.7) [13, 14]．

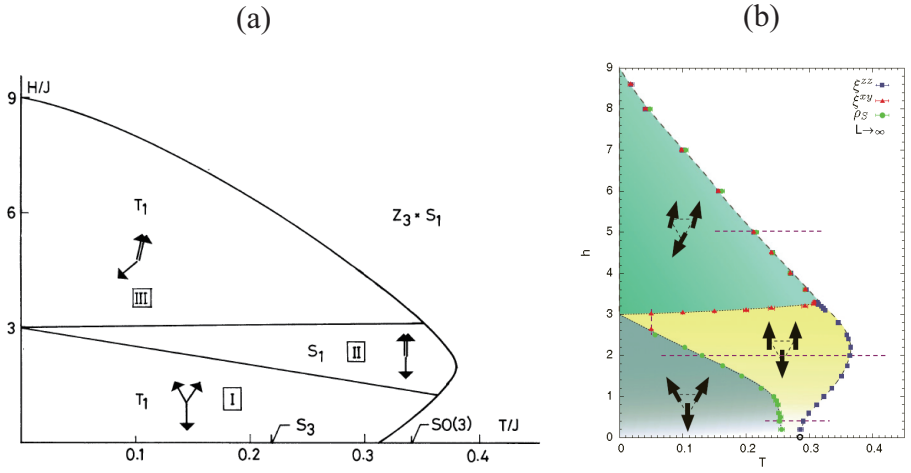


図 1.7: 古典スピン三角格子の温度磁場相図．(a) [13]，(b) [14]，低温で磁場を加えていくと Y → uud → V 相に相転移する．

量子スピン（$S = 1/2$）系

零磁場基底状態は古典スピン系と同様の 120° 構造が理論的に示唆されている [15–17]．この結果は前節で紹介したアンダーソンよって提案された RVB 状態とは異なる．また磁場中においても有限温度の古典スピン系と同様に Y 相，uud 相，V 相の 3 相存在し，uud 相は有限の磁化プラトー（飽和磁化の 1/3 のプラトー）を持つことが確認されている [8, 18]．実験的にも二等辺三角格子を持つ Cs_2CuBr_4 [19] や正三角格子を持つ $Ba_3CoSb_2O_9$ [20, 21] で明瞭な 1/3 プラトーが観測さている．また近年，弱い第二隣接相互作用 J_2 を持つ三角格子も理論的に研究されており，零磁場で $J_2/J_1 \approx 0.1$ で量子スピン液体になるという予測もある [22, 23]．

1.4.2 籠目格子

古典スピン系の基底状態の縮退度は三角格子に比べ籠目格子の方が高く，強いフラストレーションの効果から $S = 1/2$ では三角格子に比べ量子性の強い基底状態になることが期待できる．

量子スピン（$S = 1/2$）系の零磁場基底状態

$S = 1/2$ 籠目格子は零磁場において，磁気的状態 (triplet) との間に有限のギャップ（スピンギャップ）を持つ非磁性状態 (singlet) になることが理論的に予測されている [24–31]．その非磁性基底状態は Valence bond crystal(VBC) [27] や Z_2 スピン液体になるという予測があり [29–31]，またそのスピンギャップの大きさも様々であるが，$\Delta \approx 0.05J$ 程度とする予測が比較的多い [24,25,28,29,31]．しかしここ最近，大規模な数値計算からギャップレスであるという予測もあり [32–34]，未だ統一見解は無い．またごく最近，パーフェクトな籠目格子を持つ $ZnCu_3OH_6Cl_2$ の NMR 測定によりスピンギャップは $0.03 \sim 0.07J$ と見積もられ，上記の値と良く一致をしている [35]．しかし，通常の磁化測定や比熱測定ではスピンギャップの傾向が無く，また長年 $ZnCu_3OH_6Cl_2$ は Cu^{2+}(磁性イオン) が Zn^{+2} と数%程度入れ替わっていると指摘されてきたこともあり [36,37]，スピンギャップや量子スピン液体の有無については未だ決着はついていない．

量子スピン（$S = 1/2$）系の磁場中基底状態

本研究でも用いる手法である，密度行列繰り込み群法 (DMRG) + Sin Square Deformation (SSD) 法により絶対零度の磁化過程が堀田氏らによって計算された（図 1.8(a)）[31]．また同様に，Thibaut Picot 氏らによってテンソルネットワーク法により計算された (b) [38]．細かい磁気構造の差はあるが，両手法とも 1/9, 1/3, 5/9, 7/9 にプラトーが確認された．また大規模な数値対角化法による計算によっても 1/3, 5/9, 7/9 のプラトーが確認されている [39]．さらに 7/9 プラトー相は厳密に固有状態を計算することができる．磁場方向に完全偏極したスピンと $S^z_{\rm tot} = 2$ の六角形スピンクラスターで構成される 3 重縮退した量子スピン固体状態になる [40]．この状態はチェッカーボード格子の 3/4 プラトー相と全く同じ手順で計算できるため詳しくはそちらで紹介する．また DMRG+SSD 法による計算によると，7/9 のプラトー相は上記の状態とほぼ同じであり，1/3, 5/9 プラトー相も上記の 7/9 相と類似した量子スピン固体状態になることも確認されている (図 1.9)．

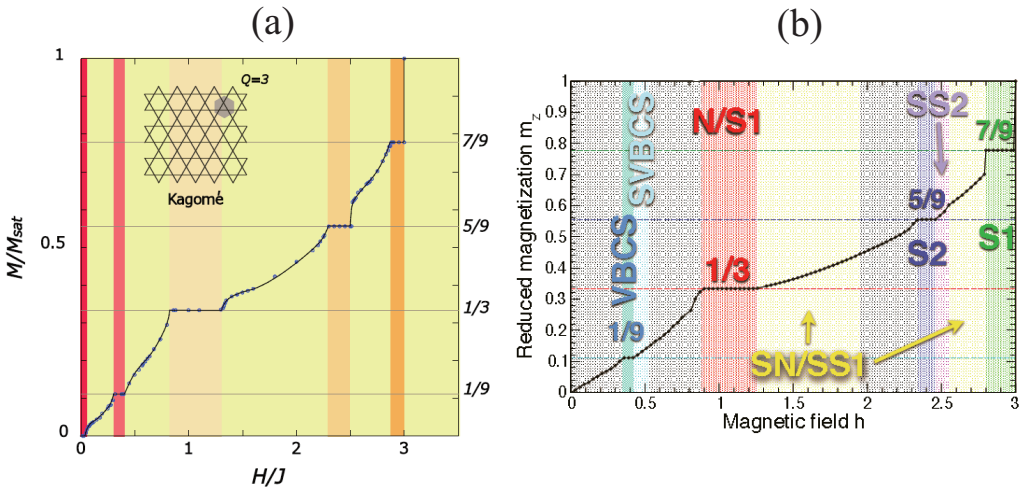


図 1.8: S=1/2 籠目格子の磁化過程の数値計算結果．(a) DMRG+SSD 法 [31]．(b) テンソルネットワーク法 [38]．

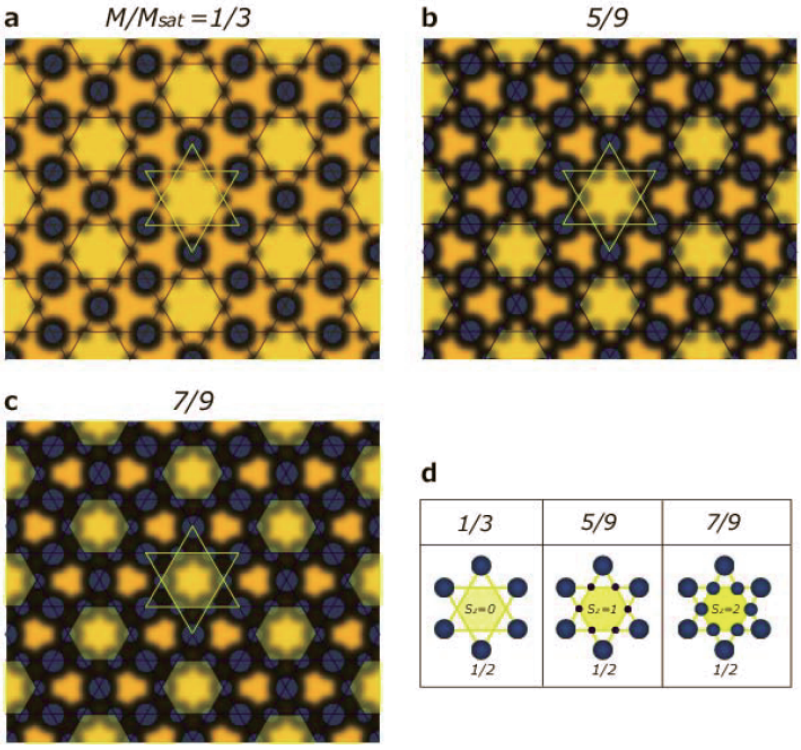


図 1.9: DMRG+SSD 法によって得られた 1/3, 5/9, 7/9 プラトー相の磁気構造 [31]．

1.4.3 Shastry-Sutherland 格子

量子スピン（$S = 1/2$）系

二次元の $S = 1/2$ スピン系において厳密に基底状態を求めることが可能な珍しいモデルである．図 1.10 のように交換相互作用を定義すると，$J'/J \leq 0.5$ の範囲で Majumdar-Ghosh model と同様の手法により基底状態は完全な VBS であることが証明できる [41]．また $SrCu_2(BO_3)_2$ というモデル物質が存在し，理論実験共に数多く研究されている [10,11,41–44]．磁場中においても様々な手法により解析されており，多彩な量子相が予測及び観測されている（図 1.11）．

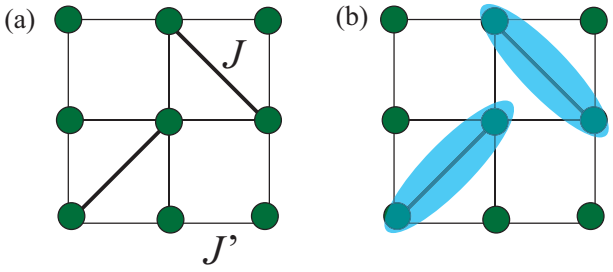


図 1.10: (a)Shastry-Sutherland 格子の交換相互作用．(b)VBS 基底状態．

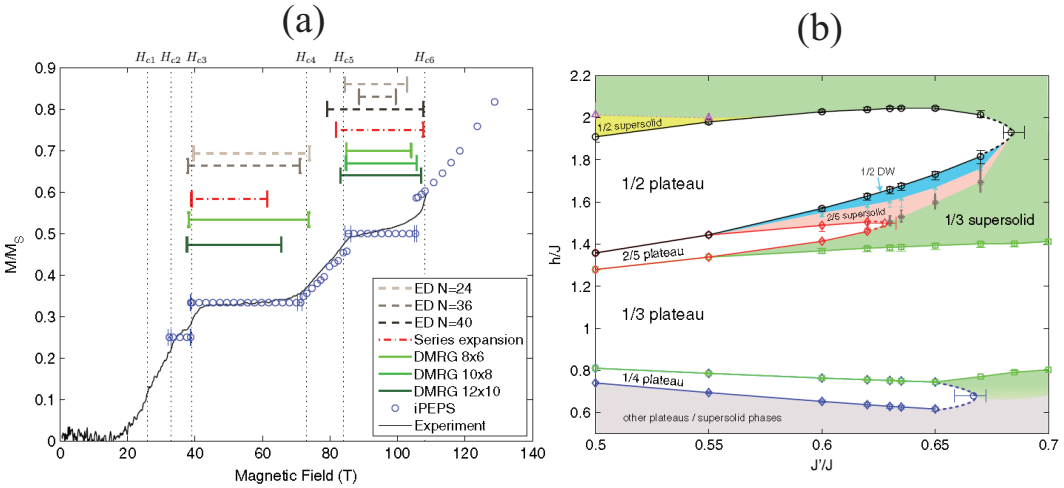


図 1.11: (a)$SrCu_2(BO_3)_2$ の磁化過程と数値計算結果．(b) テンソルネットワーク法によって求められた磁場中相図 [44]．

古典スピン系

古典スピン系は MCS による数値解析によると，$J'/J = 0.5$ 周辺で有限温度の磁場中において三角格子同様 order by fluctuation により，Y 相，uud 相，V 相が確認されている [45].

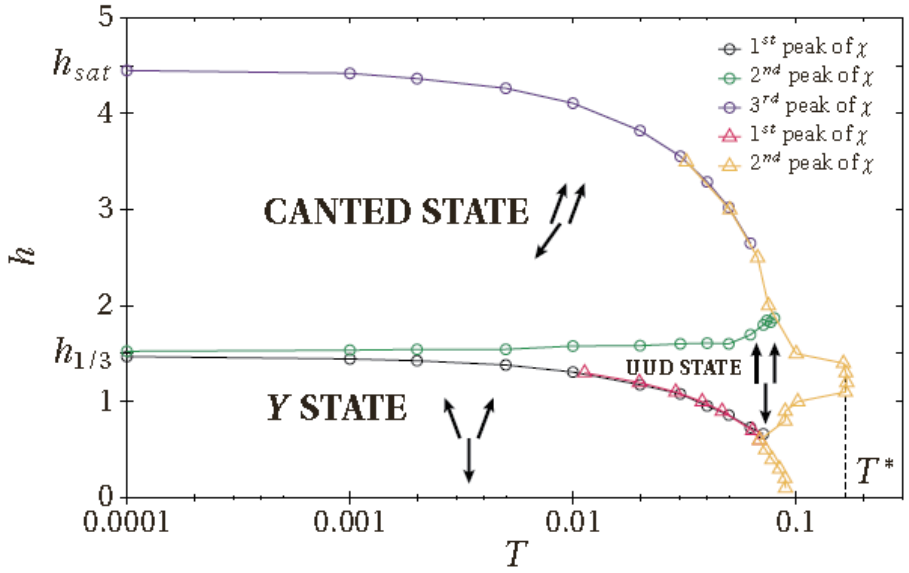


図 1.12: MCS により求められた古典スピン系の温度磁場相図 ($J'/J = 0.5$) [45].

1.4.4 J_1-J_2 正方格子

本研究で扱うモデルの一つであり，前述のフラストレーション系同様に大変注目を集めている．交換相互作用は図 1.13 のように第一隣接を J_1，第二隣接を J_2 とする．

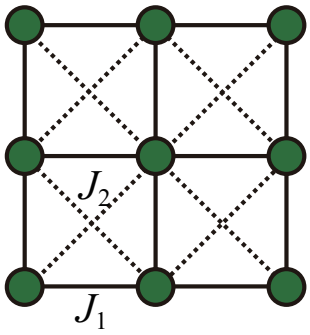


図 1.13: J_1-J_2 正方格子の交換相互作用．

古典スピン系

古典スピン系の零磁場基底状態の相図は図 1.14 のようになる．
ここで単位スピンあたりの基底エネルギーは

$$E_{\min}/N = \begin{cases} -2J_1 + 2J_2 & (J_2/J_1 \leq 0.5) \\ -2J_2 & (J_2/J_1 > 0.5) \end{cases} \tag{1.6}$$

となる．
$J_2/J_1 > 0.5$ のとき，エネルギーは J_1 には依存せず J_2 のみに依存するため，基底状態は格子の大きさが $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ の 2 つの独立な Neel 状態になる．この O(3)×O(3) の縮退は有限温度で order by fluctuation により Stripe 構造 (図 1.14 参照) に秩序することが確認されている [46, 47] ．また量子揺らぎでも同様に Stripe 構造が安定であることも確かめられている [48, 49]．$J_2/J_1 = 0.5$ ではフラストレーションが最強であり，$q = (\pi, k_y)$ or (k_x, π) (k_x と k_y は任意の実数) で全て基底状態になり無限に縮退する．$J_2/J_1 = 0.5$ では有限温度での相転移は見られないとされている．また磁場中有限温度の研究は三角格子と異なり十分にされておらず，未解明である．

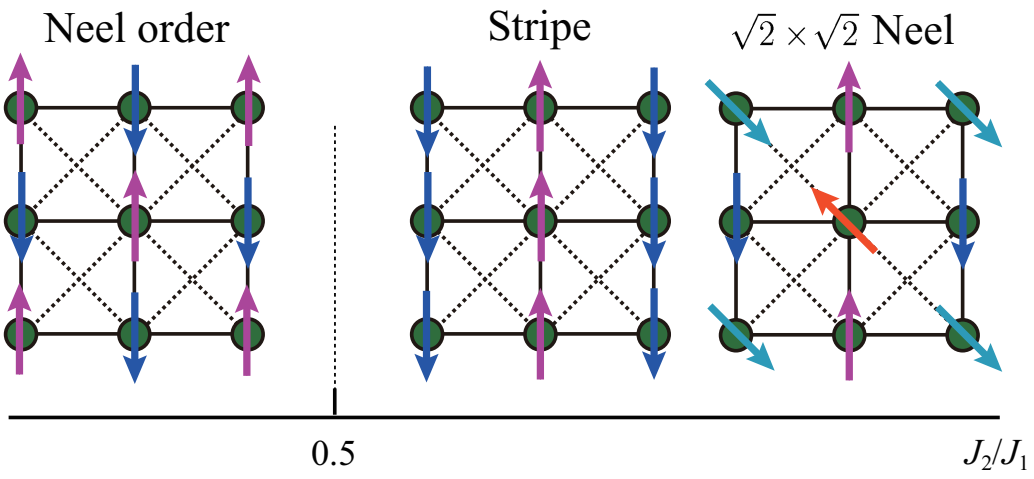


図 1.14: J_1-J_2 正方格子古典スピン系の零磁場相図．$J_2/J_1 = 0.5$ で 1 次転移．

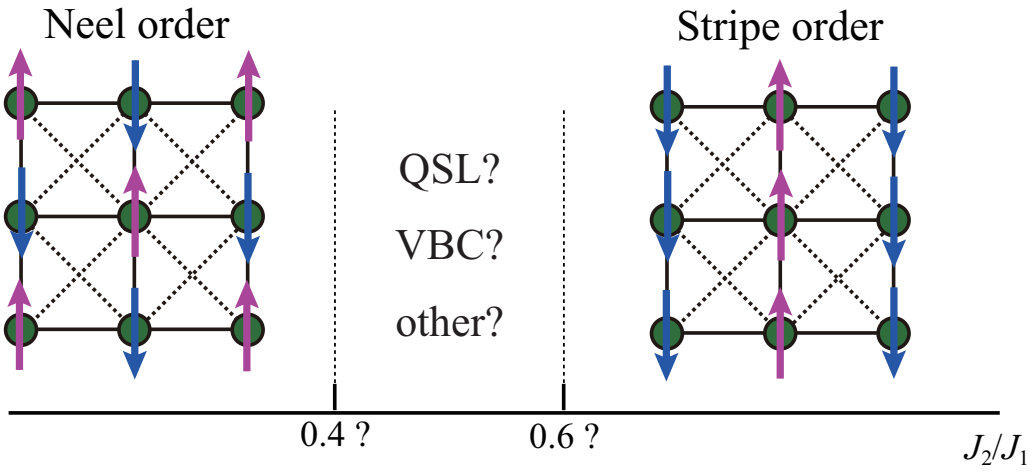


図 1.15: J_1-J_2 正方格子量子スピン系の零磁場相図．$J_2/J_1 = 0.5$ 周辺で何らかの量子相になると予測されている．

量子スピン（$S = 1/2$）系の零磁場基底状態

古典スピン系では $J_2/J_1 = 0.5$ で無限に縮退しているためにその周辺で量子性の強い基底状態になると期待できる．図 1.15 が本モデルの理論予測されている零磁場基底状態の相図である．おおよそ $J_2/J_1 < 0.4$ と $0.6 < J_2/J_1$ で古典スピン系同様の基底状態になるとされているが，その中間の領域に量子的な基底状態が予測されている [50–60]．また籠目格子同様，量子スピン液体の候補としても挙がっている．1988 年にスピン波近似計算により $J_2/J_1 = 0.5$ 周辺にスピン液体の可能性について提案された [50]．その後わずか 1 年の 1989 年に 4×4site の厳密対角化法による解析で，対角化で得られた基底状態と RVB 状態を比較し，オーバーラップは 99.5%と非常に大きくなることが示された [51]．このことから本モデルの基底状態は RVB 状態と考えられたが，その後現在に至るまで様々な理論予測による基底状態の提案がなされ，未だに決着はついていない．ここではいくつかの考案されている基底状態と先行研究を紹介する．

スピン液体の他にも図 1.16 のような Valence Bond Crystal(VBC) と Plaquette Valence Bond Crystal(PVBC) と呼ばれる量子スピン固体状態が提案されている．VBC は VB が図 1.16(a) のように配置した状態である．VB 同士はお互いに独立ではなく相関を持ち，4 重縮退を持つ並進対称性の破れた状態である．同様に PVBC は 4 つのスピンで構成された Plaquette が図 1.16(b) のように配置した状態である．こちらも同様に 4 重縮退を持つ並進対称性の破れた状態である．この 2 つの状態はどちらも並進対称性の破れを伴っており量子スピン液体状態とは異なり，量子スピン固体状態である．

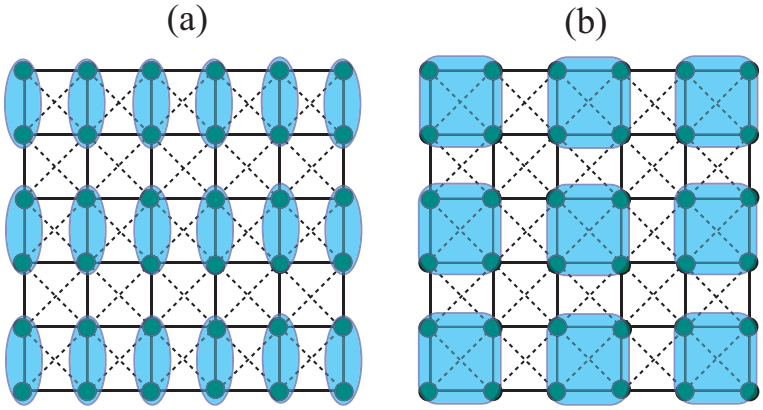


図 1.16: (a)Valence Bond Crystal． (b) Plaquette Valence Bond Crystal.

2010 年に J. Richter 氏 と J. Schulenburg 氏によって大規模な厳密対角化法を用いた解析がされた．サイト数は 20 ∼ 40 で実施され，有限サイズ外挿により，J_2/J_1 が 0.35 から 0.66 の範囲にスピンギャップを持つ量子常磁性状態（論文には a gapful quantum paramagnetic phase と記載されている）になるとされている (図 1.17 参照) [52]．

2012 年に Hong-Chen Jiang 氏らによる DMRG 法を用いた解析により，$0.41 \leq J_2/J_1 \leq 0.62$ でスピンギャップを有する量子スピン液体状態（論文では Z_2 spin liquid と記載）になるとの計算結果が報告された (図 1.18 参照) [54]．このギャップは singlet-singlet(非磁性-非磁性状態) 間と singlet-triplet（非磁性-磁性状態）間に有限のギャップがあとされている．シリンダー状（L_x 方向は解放的，L_y 方向は周期的境界条件の $L_x = 2L_y$ で固定）の有限サイズの DMRG 計算を行い，有限サイズ外挿をすることにより無限系の特徴を計算している．

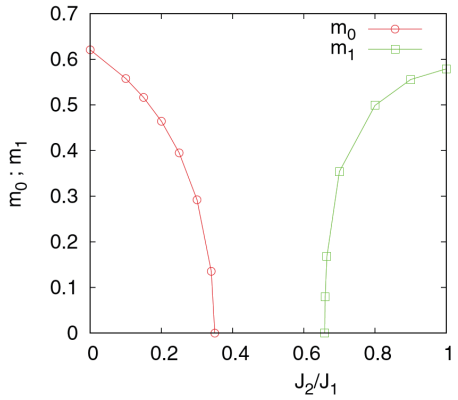


図 1.17: J. Richter 氏 と J. Schulenburg 氏によって計算された零磁場相図 [52]．m_0 は Neel の，m_1 は Stripe のオーダーパラメータを表す．中間領域は無秩序．

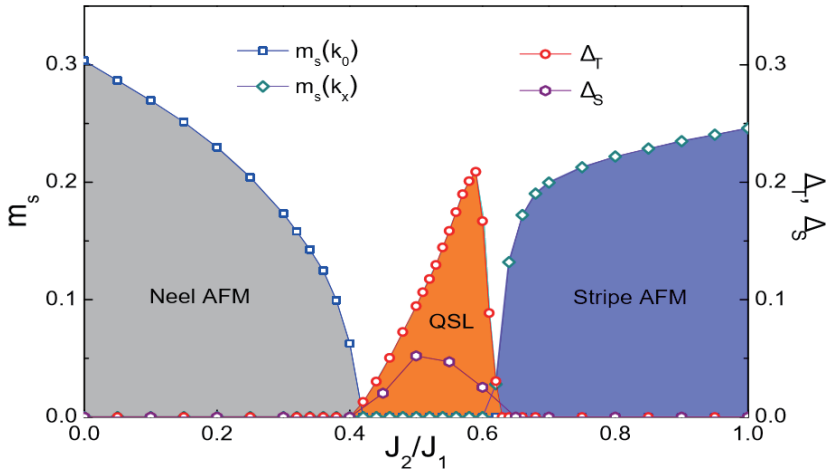


図 1.18: Hong-Chen Jiang 氏らによって計算された零磁場相図 [54]．中間領域で量子スピン液体状態になる．

同様に Shou-Shu Gong 氏らによる DMRG 法を用いた解析により $0.44 < J_2/J_1 < 0.5$ の領域でギャップレスな量子スピン液体，$0.5 < J_2/J_1 < 0.61$ で PVBS になるとされている (図 1.19 参照) [56]．計算法も境界条件も先の DMRG 法の論文と同じあるが，結果は異なる．これは計算精度の問題と有限サイズ外挿のスケーリング関数が異なるためである．この論文ではギャップレスとギャップフルの場合においてスケーリング関数を別けている．

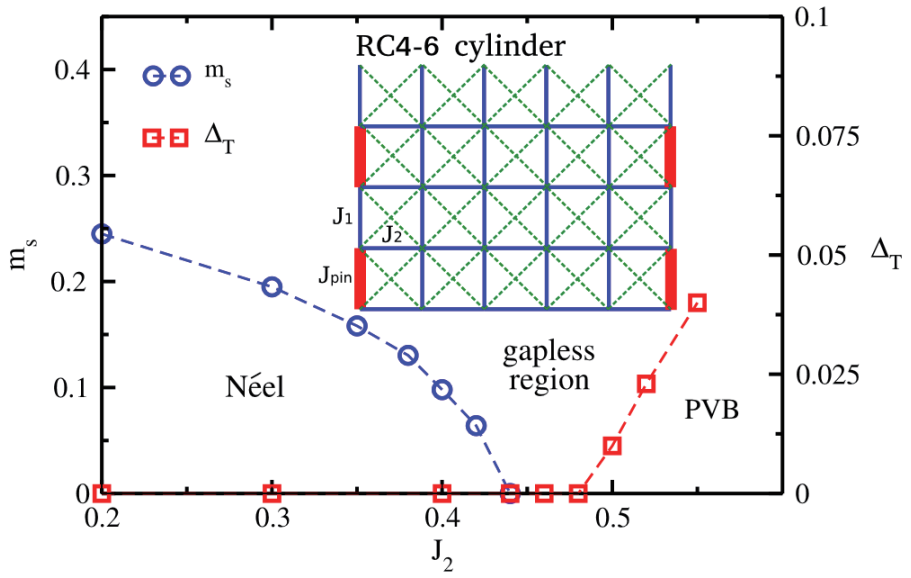


図 1.19: Shou-Shu Gong 氏らによって計算された零磁場相図 [56]．ギャップレスな量子スピン液体と PVBC 状態が中間領域にあるとされる．図は J_2/J_1 が $0.2 \sim 0.55$ までの結果．

その他にもクラスター結合法 [57] やクラスター密度行列埋め込み法 [58]，変分モンテカロル法 [59,60] など様々な手法により計算されてきたが，何れもおおよそ $0.4 \leq J_2/J_1 \leq 0.6$ 程度の領域で何らかの量子相が確認されている．

量子スピン（$S = 1/2$）系の磁場中基底状態

零磁場に関しては非常に多くの研究がされているが，磁場中に関してはさほど多くない [61–64]．そのため磁場中基底状態の多くは未解明である．2000 年に厳密対角化法により磁化過程が計算された [61]．図 1.20 は $J_2/J_1 = 0.6$ の磁化過程の計算結果である．1/2 に明瞭なプラトーがあることがわかる．またプラトー相の磁気構造は up-up-up-down(uuud) 構造であるという結果が得られている．これは前述の三角格子の uud 相と同様の構造である．

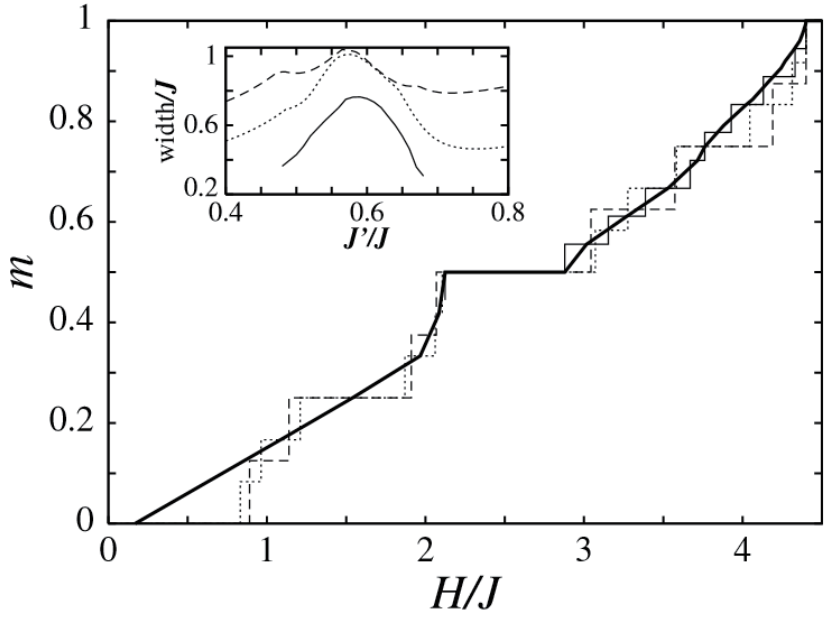


図 1.20: 厳密対角化による磁化過程 ($J_2/J_1 = 0.6$) [61]．$J' = J_2, J = J_1$ であることに注意．挿入図は 1/2 プラトーの幅を表す．

同様に 2013 年に線形スピン波近似計算により磁化過程が計算された [64]．このスピン波近似では Neel,Stripe,uuud の 3 相のみを扱っている．図 1.21 が磁化過程，図 1.22 が磁場中相図である．

以上のように $0.5 < J_2/J_1 < 0.65$ 程度の範囲では uuud 構造の 1/2 プラトー相の存在が確認されている．しかし，厳密対角化は 36site までの結果であり，また線形スピン波計算は Neel,Stripe,uuud の 3 相のみしか扱っていないため，さらなる磁場中相が存在する可能性も有る．特に三角格子の uud 相と uuud 相との対応関係から Y 相や V 相に対応する相が存在する可能性が考えられる．

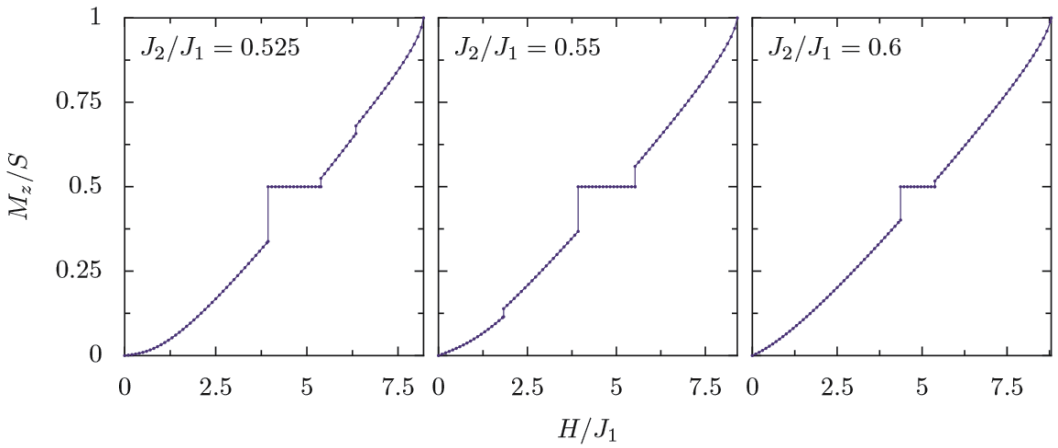


図 1.21: 線形スピン波計算により得られた磁化過程 [64]．H が磁場を表す．

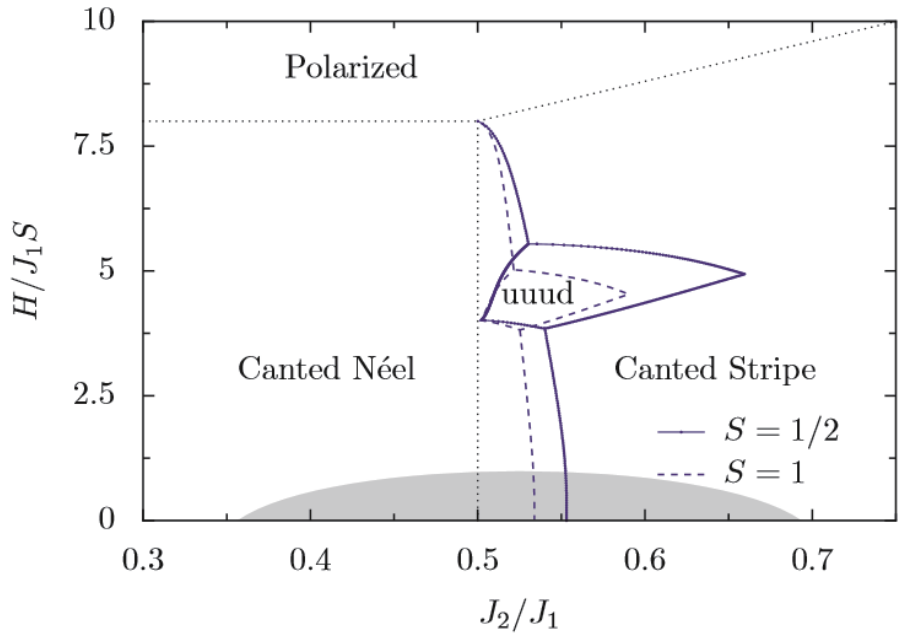


図 1.22: 線形スピン波近似による $H - J_2$ 相図 [64]．$S = 1/2$（実線）と $S = 1$（破線）

モデル物質について

$S = 1/2$ の $J_1 - J_2$ 正方格子のモデル物質は多く存在するが [65–69]，量子基底状態になるであろう相互作用領域（$0.4 < J_2/J_1 < 0.7$）の物質は未だ見つかっていない．そのため，実験的にも結論付けることはできていない．更なる今後の物質探索が期待される．

1.4.5　チェッカーボード格子

チェッカーボード格子の古典スピン系の基底状態の縮退は図 1.23 のように $J_2/J_1 = 0.5$ の J_1-J_2 正方格子よりも多く，全ての対角線のある正方形内の合計スピンが零になれば基底状態になる．そのため，量子スピン系では J_1-J_2 正方格子よりも量子性の強い基底状態が予測される．今回の研究では第一隣接と第二隣接 (対角線) の交換相互作用は等しい条件 (交換相互作用は 1 種) のみ計算を行った．古典的には最もフラストレーションが強くなる条件である．

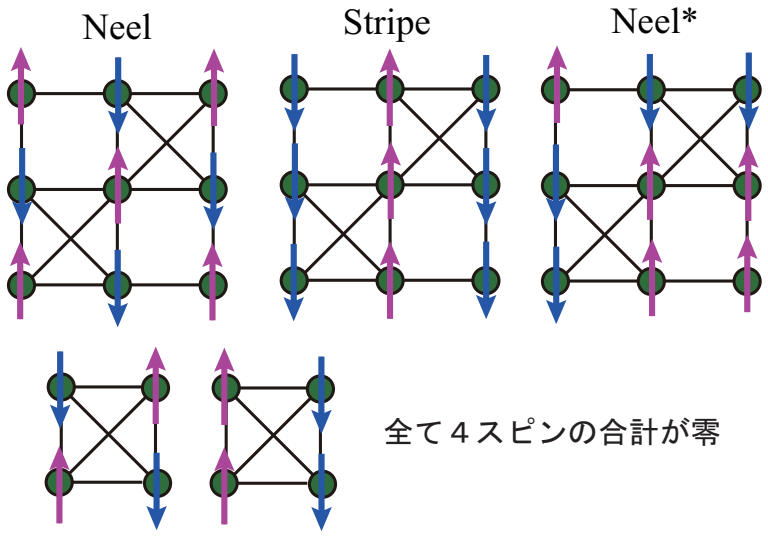


図 1.23: チェッカーボード格子の古典スピン系の基底状態の例

量子スピン（$S = 1/2$）系

零磁場基底状態は図 1.16(b) の PVBC になることがほぼ解明されている [70–72]．J_1-J_2 正方格子と違い，その他の基底状態は提案されていない．しかし，磁場中においてはほとんど研究されておらず，新奇な量子相が存在する可能性がある．ただし，3/4 プラトー相の存在はほぼ確実視されており，厳密に固有状態を計算することができる [73]．ここでは 3/4 プラトー相の厳密な固有状態について紹介する．図 1.24 のフルモーメントのスピンで囲まれた 4 つのスピンを考える．この 4 つのスピンは $S^z_{\rm tot} = 1$ 空間での基底状態であり，式 (1.7) で表される状態であるとする（矢印の下付き数字が図 1.24 の数字と対応）．

$$|\phi\rangle_{\rm 4spins} = |\downarrow_1\uparrow_2\uparrow_3\uparrow_4\rangle - |\uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3\uparrow_4\rangle + |\uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\uparrow_4\rangle - |\uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3\downarrow_4\rangle \qquad (1.7)$$

次に図 1.24 の状態が固有状態であることを証明する．1, 2, 5 番のスピンに注目し，1 と 5, 1 と 2 の交換相互作用に注目する．式 (1.7) の右辺第 3 項と 4 項はスピン 1, 2 はどちらも $\uparrow$ であるため，スピン 5 との交換に変化はない．さら

に第 1 項のスピン 1 と 5 の交換と第 2 項のスピン 2 と 5 の交換がお互い打ち消しあう．そのため式 (1.7) が固有状態である 1, 2, 3, 4 のスピンと↑である 5 のスピンとの交換に変化は起きない．また 1, 2, 6 番のスピンに注目しても同様である．よって，図 1.24 の状態が固有状態である．またこの状態の縮退は境界条件により変化し，図 1.24 の 2 つの状態が組み合わさった状態もエネルギーが等しくなる．この状態はマグノンが局所的にトラップされた状態であり，マグノン同士が一切の相互作用をしない．そのため，チェッカーボード格子は 3/4 プラトーから飽和磁化へ磁化ジャンプを伴う．この現象は籠目格子の 7/9 プラトーでも全く同様に説明できる [40]．

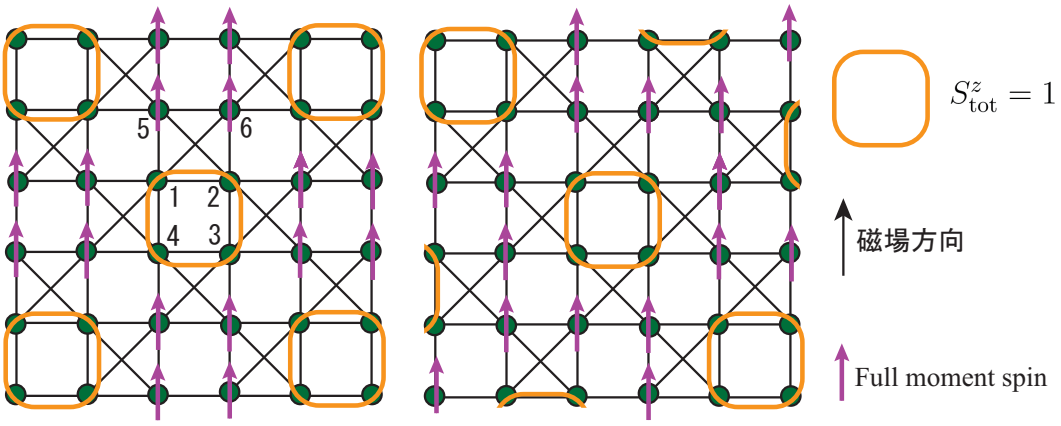


図 1.24: チェッカーボード格子の 3/4 プラトー相

チェッカーボード格子は 3 次元のフラストレート格子として有名なパイロクロア格子の二次元版としても注目されている．また籠目格子，チェッカーボード格子，パイロクロア格子の 3 つの格子には類似性があり，籠目格子は六角格子の，チェッカーボード格子は正方格子の，パイロクロア格子はダイアモンド格子のライングラフになるという共通の特徴がある．そのため，磁性も類似の特徴を有する可能性があり，籠目格子同様に興味深い磁化特性が得られる可能性がある．籠目格子は 0, 1/9, 1/3, 5/9, 7/9 の磁化プラトーを持つことが予測されているが，チェッカーボード格子も同様に多段磁化プラトーを有する可能性がある．また J_1-J_2 正方格子とも類似するために，籠目格子と J_1-J_2 正方格子の両方の特徴を有している可能性も有る．

モデル物質

今回の研究対象である交換相互作用 1 種類のチェッカーボード格子のモデル物質はその幾何学的な構造から存在しないと考えられる．しかし，J_1-J_2 正方格子の J_2 が 2 種類ある物質なら存在する [74–77]．図 1.25(b) の逆ペロブスカイト構造または逆 CuO_2 面構造などと呼ばれる構造がそれに該当する．高温超

伝導体でよく知られている，図 1.25(a) のような CuO_2 面構造のカチオンとアニオンを逆にした構造である．ここで第二隣接相互作用を J_2 と J_2' とすると，$J_1 \approx J_2$ 且つ，$J_2' \approx 0$ となれば近似的に同じモデルになり，そのモデル物質が見つかれば，本研究結果がそのまま実験的に観測される可能性もあり得る．

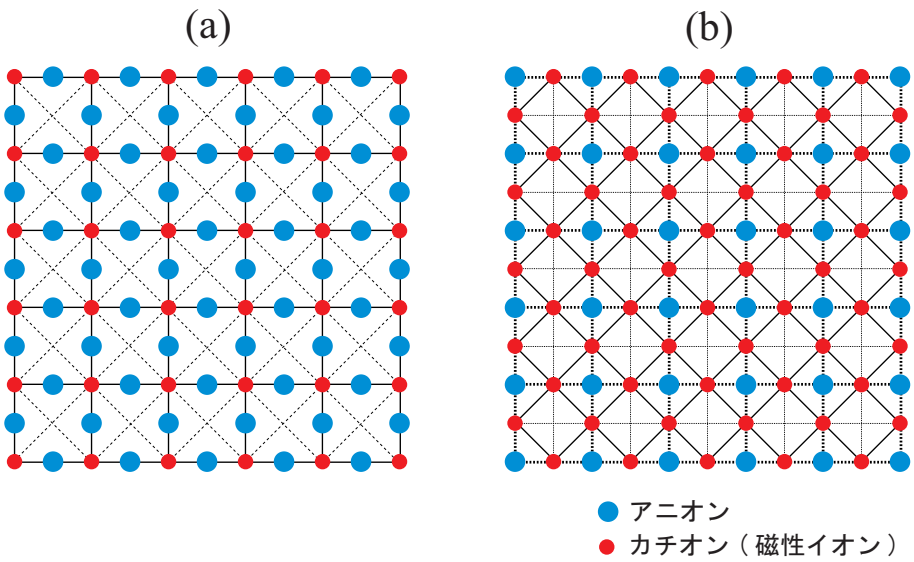


図 1.25: (a) CuO_2 面構造．(b) 逆 CuO_2 面構造．

1.5　本研究の目的と内容

以上においてフラストレートスピン系の多彩で興味深い磁性について紹介した．本研究の目的は負符号問題などの困難により未開拓であり，前節で紹介した多彩な特徴を持つと考えられるフラストレートスピン系において新奇相や新現象を発見することである．そのために，フラストレーション系の代表格である J_1–J_2 正方格子とチェッカーボード格子，さらに可解モデルになる新しいフラストレーション格子について以下の研究を行う．

J_1–J_2 正方格子の量子スピン系（$S = 1/2$) に対しては次章で紹介する負符号問題や人為的なバイアスが一切なく新奇相の探索に適すると考えられる DMRG 法と SSD 法を組み合わせた新しい手法により，絶対零度の磁化過程を調べ，また，古典スピン系には MCS 法を用いて有限温度の磁化過程を調べ，新奇量子相や相転移現象などを探索する．(第 3 章).

また，チェッカーボード格子の量子スピン系に対し，上記と同様の手法により絶対零度の磁化過程を調べ，多段磁化プラトーが現れる可能性を調べる (第 4 章).

最後にフラストレート量子スピン系の可解模型を考案し，無限に縮退した厳密な非磁性基底状態を持つ $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデル群の存在と，この系の残留エントロピーが有限になったりならなかったりするという，熱力学第三法則を満たしたり満たさなかったりする特異な振る舞いを明らかにする (第 5 章).

第2章　数値計算法

2.1　古典スピン系のモンテカルロシミュレーション法

ここではモンテカルロシミュレーション (MCS) の原理について詳しく述べることを避け，簡単なプログラムの手順と古典ハイゼンベルグモデル MCS の手法についてのみ述べる．特にイジングモデルの MCS 経験者がハイゼンベルグモデルのプログラムを作成するときに役立つように留意した．

2.1.1　一般的な MCS の手順

MCS の手順は細かい手順を省くと，以下のようにまとめることができる．

1. N 個のスピンをランダムに決める．
2. 1 番目のスピンをメトロポリス法または熱浴法を用いて状態を更新する．
3. N 番目のスピンまで 2 を繰り返す．この 1 ループを 1 MC ステップと呼ぶ．
4. m 回 MC ステップを行う（ 2 ， 3 を m 回繰り返す）．
5. 1MC ステップ毎に物理量のサンプリングを行う．（m + 1 回目から開始）
6. MC ステップを M 回行い終了する．

これらはイジングの MCS と同じであるが，2 番の状態更新法について注意する必要がある．また通常 m は 10^5 以下であり，M は 10^6 程度であるが条件によりまちまちである．特に高温では精度良く計算可能であるが，低温ではメトロポリス法による状態更新がほとんど行われず，精度が低下する場合があることに注意が必要である．

2.1.2　球面一様分布作成法

古典スピンは大きさ 1 の立体角 4π の自由度を持つベクトルで表される．MCS は通常ランダムな状態を作成する必要があるため，球面一様分布の作成が必須となる．古典スピンベクトルは θ, ϕ（ただし，$0 < \theta < \pi$，$0 < \phi < 2\pi$）の関数で記述されるが，ランダム変数として θ と ϕ を選ぶと $\theta = 0, \pi$ 周辺が密に，$\theta = \pi/2$ 周辺が疎になり，球面一様分布とは程遠い分布になる．これは例えば

地球儀の罫線と緯線が北極と南極で密になっていることから容易に想像できるだろう．

そこで次のようにして球面一様分布を作成する．

$$\begin{aligned} r_1, r_2 &= 0 \sim 1 \text{の乱数} \\ \phi &= 2\pi r_1 \\ S^z &= 2(r_2 - 0.5) \\ S^x &= \sqrt{1 - S^{z2}}\cos(\phi) \\ S^y &= \sqrt{1 - S^{z2}}\sin(\phi) \end{aligned} \tag{2.1}$$

2.1.3 メトロポリス法

以下にメトロポリス法による状態更新の手順を示す．

1. i サイトのスピンの内部エネルギー E_0 を計算する．
2. i サイトのスピン状態を式 (2.1) を用いランダムに生成し，内部エネルギー E_1 を計算する
3. 0〜 1 の乱数 r を呼び出す．
4. $r < \exp((E_0 - E_1)/T)$ を満たせば状態を更新，満たさなければ元の状態のまま更新しない．

この方法ではランダムに状態を生成するために，低温ではほとんどの場合 $E_0 - E_1 < 0$ となり，なかなか状態が更新できず，精度が悪くなるまたは計算時間が増大することが予想される．

2.1.4 熱浴法

メトロポリス法ではランダムに状態を生成するため低温で採択率が減少する問題がある．そこであらかじめある確率分布の下で状態を生成してやれば必ず状態を更新することできる．ここで重要なのは状態を更新する際に適当な軸を新たな座標系の主軸（$\tilde{S}^z$）として選んだとしても式 (2.1) を用いる限り球面一様分布になることである．そこで $\tilde{S}^z$ 軸を内部磁場の方向とする．すると内部エネルギー E_{in} は $\tilde{S}^z$ のみに依存することがわかる．このとき，$\tilde{S}^x$,$\tilde{S}^y$ の選び方には任意性があるが，本研究では計算を簡単にするために $\tilde{S}^y$ を S^x-S^y 面内になるようにとる（図 2.1 参照）．いったん $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 座標系でスピンを更新し，その後，座標変換を施せば $\boldsymbol{S}$ を計算することができる．

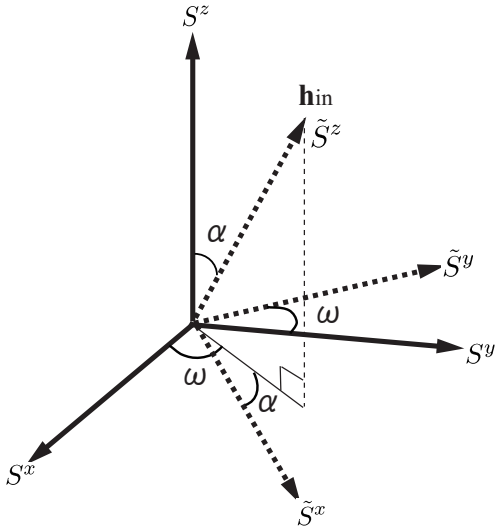


図 2.1: スピン空間座標と内部磁場の関係

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{h}_{in} &= (h_{in}^x, h_{in}^y, h_{in}^z) \\
h_{in} &= |\boldsymbol{h}_{in}| \quad , \quad h_{in}^{xy} = \sqrt{(h_{in}^x)^2 + (h_{in}^y)^2} \\
E_{in} &= -\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{h}_{in} \quad = \quad -\tilde{S}^z h_{in} \\
\cos\alpha &= \frac{h_{in}^z}{h_{in}} \quad , \quad \sin\alpha \quad = \quad \frac{h_{in}^{xy}}{h_{in}} \\
\cos\omega &= \frac{h_{in}^x}{h_{in}^{xy}} \quad , \quad \sin\omega \quad = \quad \frac{h_{in}^y}{h_{in}^{xy}}
\end{aligned}
\tag{2.2}
$$

当然 $\tilde{S}^x$,$\tilde{S}^y$ はエネルギーに寄与しない．そこで ϕ は完全にランダムに状態を更新し，$\tilde{S}^z$ のみ熱浴法を用いて更新する．このとき確率分布について以下の関係式が成り立つ．ここでは簡単のため $\tilde{S}^z$ を z で記述している．

$$
\begin{aligned}
P(z) &\propto \exp(Kz) \quad , \quad K = \frac{h_{in}}{T} \\
\int_{-1}^{1} P(z)dz &= 1 \\
P(z) &= \frac{\exp(Kz)}{\int_{-1}^{1} \exp(K\acute{z})\, d\acute{z}} = \frac{K\exp(Kz)}{\exp(K) - \exp(-K)}
\end{aligned}
$$

累積分布関数 $F(z)$ は以下の式を満たす．

$$
\begin{aligned}
F(z) &= \int_{-1}^{z} P(\acute{z})d\acute{z} \\
&= \frac{\exp(Kz) - \exp(-K)}{\exp(K) - \exp(-K)}
\end{aligned}
\tag{2.3}
$$

逆関数を計算し，z を $F(z)$ の関数とすると，

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{K}\log\left[\{\exp(K)-\exp(-K)\}F(z)+\exp(-K)\right] \\ &= \frac{1}{K}\log\left[\exp(-2K)+\{1-\exp(-2K)\}F(z)\right]+1 \end{aligned} \tag{2.4}$$

を得る．ここで $F(z)$ を $0\sim1$ の乱数とすれば，z は確率分布 $P(z)$ を満たす重み付き乱数となる．これは逆関数法と呼ばれる手法である．これらを用い $\tilde{\boldsymbol{S}}$ 座標系で状態更新を以下のようにする．

$$\begin{aligned} r_1, r_2 &= 0\sim1 \text{ の乱数} \\ \phi &= 2\pi r_1 \\ \tilde{S}^z &= \frac{1}{K}\log\left[\exp(-2K)+\{1-\exp(-2K)\}r_2\right]+1 \\ \tilde{S}^x &= \sqrt{1-(\tilde{S}^z)^2}\cos\phi \\ \tilde{S}^y &= \sqrt{1-(\tilde{S}^z)^2}\sin\phi \end{aligned} \tag{2.5}$$

最後に以下の回転座標変換を施してスピンベクトル $\boldsymbol{S}$ を計算する．

$$\begin{aligned} S^x &= \tilde{S}^x\cos\alpha\cos\omega-\tilde{S}^y\sin\omega+\tilde{S}^z\sin\alpha\cos\omega \\ S^y &= \tilde{S}^x\cos\alpha\sin\omega+\tilde{S}^y\cos\omega+\tilde{S}^z\sin\alpha\sin\omega \\ S^z &= -\tilde{S}^x\sin\alpha+\tilde{S}^z\cos\alpha \end{aligned} \tag{2.6}$$

この方法を用いると，低温でも多かれ少なかれ必ず状態を更新することが可能である．そのため低温ではメトロポリス法に比べ精度が高くなる．ただし，高温側では座標変換等の計算が必要になるため，必ずしもメトロポリス法より優れているわけではない．またボルツマン因子が積分でき，且つその逆関数が計算できるモデルであればどのようなモデルでも適用可能である．

2.1.5　レプリカ交換法

必ず状態を更新する熱浴法を用いても低温で状態が少しだけしか更新されず，準安定状態にトラップされた場合，なかなか抜け出せないという問題が残る（長い緩和時間）．その打開策としてレプリカ交換法と呼ばれる手法がある [78]．温度交換のみ行うのが主流であり，その場合温度交換法とも呼ばれる．本論文でも温度交換法を扱う．簡単にまとめると次のようになる．

1. Nrp 個の温度が異なるレプリカを用意する．
2. それぞれ個々に MC ステップを行う．
3. Nex 回毎に温度交換を行なう.（最後まで）
4. m 回 MC ステップ後，通常通り 1MC ステップ毎に物理量のサンプリングを行う．
5. MC ステップを M 回行い終了する．

上記 3 の温度交換以外は通常の MCS と同じである．次に温度交換法について述べる．レプリカ 2 つの番号を i,j とすると

$$\begin{aligned} r &= 0 \sim 1 \text{の乱数} \\ r &< \exp\left(\triangle E \triangle \beta\right) \\ \triangle E &\equiv E_i - E_j \\ \triangle \beta &\equiv \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_j} \end{aligned} \tag{2.7}$$

(2.7) を満たす場合に温度を交換する．ここではメトロポリス法を用いている．この手法はレプリカ i と j どちらも熱平衡状態を保ちながら温度を交換するために，Nrp 個全てのレプリカが熱平衡状態に達していると考えられ，すべてのレプリカ (温度) で物理量を計算することが可能である．また通常，温度が隣り同士のレプリカ間のみ温度交換法 (式 (2.7)) が実行され，本研究でも同様である．

2.1.6 本研究の MCS 法について

MCS により J_1-J_2 正方格子の $J_2/J_1 = 0.5$ における磁場中の解析を実施した．前述の熱浴法と温度交換法の 2 つを用いている．系のサイズを $L \times L = N$ とすると，L =24,40,52,64 の周期的境界条件の下での計算を行った．その他の条件は

$$
\begin{aligned}
\mathrm{m} &= \text{緩和に用いる MC ステップ数} = 2 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6 \\
\mathrm{M} &= \text{全 MC ステップ数} = 1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \\
\mathrm{Nrp} &= \text{レプリカの個数} = 64 \sim 80 \\
\mathrm{Nex} &= \text{温度交換を実施する MC ステップ数の間隔} = 32 \\
T/J_1 &= 0.01 \sim 0.15
\end{aligned}
$$

とした．今回温度交換法が苦手とする一次転移が見られたために，その周辺は L=52 において M= 1×10^7 と時間をかけて計算を行った．

2.2 対角化法

エルミート行列の最小（または最大）固有値または少数の固有値，固有ベクトルを求める対角化法としてランチョス法 [79]，ダビッドソン法 [80]，LOBPCG 法 (Locally Optimal Block Preconditioned Conjugate Gradient method) [81] などが知られているが，本研究に用いた手法はダビッドソン法，LOBPCG 法，またはこの 2 つの中間的な新しい手法である．そこでまず，部分空間反復法の 1 つであるダビッドソン法と LOBPCG 法のアルゴリズムを紹介し，この 2 種の長所と短所を示し，次に今回新たに開発した新しい手法について説明する．

2.2.1 ダビッドソン法

以下にアルゴリズムを記す．

$\boldsymbol{v}_1 =$ 全ての要素が 0 以外の任意のベクトル (2.8)

$do \;\; i = 1 \cdots$

  $do \;\; j = 1, i-1$

    $\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{v}_i - (\boldsymbol{v}_i \cdot \boldsymbol{v}_j)\boldsymbol{v}_j$ (2.9)

  $enddo$

  $\boldsymbol{v}_i \Rightarrow$ 規格化

  $\boldsymbol{w}_i = H\boldsymbol{v}_i$ (2.10)

  $do \;\; j = 1, i$

    $M_{ji} = \boldsymbol{v}_j \cdot \boldsymbol{w}_i$ (2.11)

  $enddo$

  $M\boldsymbol{s} = \lambda_{min}\boldsymbol{s}$ (2.12)

  $\boldsymbol{r} = W\boldsymbol{s} - \lambda_{min}V\boldsymbol{s}$ (2.13)

  $if(||\boldsymbol{r}|| < \epsilon) \;\; then$

    $\boldsymbol{x} = W\boldsymbol{s} \Rightarrow$ 規格化 (2.14)

    $E_{min} = \lambda_{min}$

    $exit$

  $endif$

  $\boldsymbol{v}_{i+1} = T^{-1}\boldsymbol{r}$ (2.15)

$enddo$

ここで関数については次のようになる．

$$
\begin{aligned}
H &: \text{ハミルトニアン行列} \\
\boldsymbol{v}_i &: H \text{と同じ次元の列ベクトル} \\
M &: i \text{行} i \text{列のエルミート行列} \\
V &\equiv (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \cdots, \boldsymbol{v}_i) \\
W &\equiv (\boldsymbol{w}_1, \boldsymbol{w}_2, \cdots, \boldsymbol{w}_i) \\
\boldsymbol{s} &: i \text{次元の列ベクトル} \\
\boldsymbol{r} &: \text{残差ベクトル} (\boldsymbol{v}_i \text{と同じ次元}) \\
\boldsymbol{x} &: \text{本手法で得られた} H \text{の基底状態} \\
E_{min} &: \text{本手法で得られた} H \text{の基底エネルギー} \\
T &: \text{前処理行列} (H \text{と同じ次元})
\end{aligned}
$$

以下ではダビッドソン法のアルゴリズムの補足や説明をする．
式 (2.9) はグラム・シュミットの直交化である．特に直交化さえできれば，グラム・シュミット以外でもなんでもよい．式 (2.11) では M はエルミート行列であるために，効率化のため行列の上三角のみ計算している．式 (2.12) は通常の固有値方程式であり，ハウスホルダー法などで行列を対角化すればよい．通常必要なのは M の基底エネルギーとその基底ベクトルのみであるが，H の励起状態やエネルギーも計算する場合は励起状態も必要となる．また

$$M = V^* W = V^* H V$$

より，M は部分空間 V 内での H の射影であり，i を大きくしていけばいつかは必ず M の基底状態が H のものと同等になることがわかる．このことからもダビットソン法は部分空間反復法であることがわかる．式 (2.13) の $\boldsymbol{r}$ は以下の式 (2.16) から残差ベクトルであることがわかる．

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{q} \equiv V\boldsymbol{s} \quad &, \quad \boldsymbol{p} \equiv W\boldsymbol{s} \\
\boldsymbol{p} = H\boldsymbol{q} \quad &, \quad \lambda_{min} = \boldsymbol{q}^* H \boldsymbol{q} \\
\boldsymbol{r} &= H\boldsymbol{q} - \lambda_{min}\boldsymbol{q}
\end{aligned}
\tag{2.16}
$$

また式 (2.14) の基底ベクトル $\boldsymbol{v}$ は $V\boldsymbol{s}$ ではなく，$W\boldsymbol{s}$ とすることで，べき乗法 1 回分わずかに精度が上がる．式 (2.15) の行列 T による前処理は一般に連立一次方程式において反復法を用いる場合に有効であるとされる．ダビッドソン法でも有効であり，通常前処理行列は

$$T = D - \lambda_{min} I \quad , \quad D : H \text{の対角成分のみの行列} \tag{2.17}$$

となり，これは以下の連立 1 次方程式 (2.18) の条件数を下げることに対応している．一般的に反復法による計算は条件数が 1 に近づくと収束が速くなる．

$$
\begin{aligned}
H\boldsymbol{x} &= E_{min}\boldsymbol{x} \\
(H - E_{min}I)\boldsymbol{x} &= 0
\end{aligned}
\tag{2.18}
$$

$T = (H - E_{min}I)$ とするのが最良であるが，逆行列の計算コストと E_{min} が未定であるために近似的に式 (2.17) を用いるのがダビッドソン法である．当然，式 (2.17) よりも良い前処理行列を選べば計算コストを抑えることができる．

ダビッドソン法の長所と欠点

ダビッドソン法は式 (2.15) の前処理により通常はランチョス法に比べ高速と考えられている．しかしながらメモリコストがランチョス法に比べ約 2 倍高くなる．これは V と W の 2 つの行列をメモリに格納するためである．ただし V のみでも可能だがその場合 $HV\boldsymbol{s}$ を計算することになり計算コストが増えてしまう．またリスタート法が手頃なメモリ節約法であるが，この手法はリスタート時に部分空間を 1 つのベクトルに集約することになるため，収束が遅くなることで知られている．特に大規模の DMRG 計算を行う際に高速性と省メモリの両立が重要になる．そこでメモリ消費を抑えつつ高速に計算する手法として LOBPCG 法が知られている．

2.2.2 LOBPCG 法

$$\boldsymbol{v}_1^{(1)} = \text{全ての要素が}\,0\,\text{以外の任意のベクトル} \tag{2.19}$$

$$\boldsymbol{v}_2^{(1)} = 0 \quad , \quad \boldsymbol{v}_3^{(1)} = 0 \tag{2.20}$$

$do \;\; i = 1 \cdots$

$$\boldsymbol{v}_1^{(i)}, \boldsymbol{v}_2^{(i)}, \boldsymbol{v}_3^{(i)} \text{を正規直交化} \Rightarrow V \tag{2.21}$$

$$W = HV \tag{2.22}$$

$$M = V^* W \tag{2.23}$$

$$M\boldsymbol{s} = \lambda_{min}\boldsymbol{s} \tag{2.24}$$

$$\boldsymbol{r} = W\boldsymbol{s} - \lambda_{min} V\boldsymbol{s} \tag{2.25}$$

$if(||\boldsymbol{r}|| < \epsilon) \;\; then$

$$\boldsymbol{x} = W\boldsymbol{s} \Rightarrow \text{規格化} \tag{2.26}$$

$E_{min} = \lambda_{min}$

$exit$

$endif$

$$\boldsymbol{v}_1^{(i+1)} = V\boldsymbol{s} \tag{2.27}$$

$$\boldsymbol{v}_2^{(i+1)} = T^{-1}\boldsymbol{r} \tag{2.28}$$

$$\boldsymbol{v}_3^{(i+1)} = s_2\boldsymbol{v}_2^{(i)} + s_3\boldsymbol{v}_3^{(i)} \tag{2.29}$$

$enddo$

$\boldsymbol{v}_1^{(i)}, \boldsymbol{v}_2^{(i)}, \boldsymbol{v}_3^{(i)} : H$ と同じ次元の列ベクトル

M : 3 行 3 列のエルミート行列

$$V \equiv \begin{cases} (\boldsymbol{v}_1^{(i)}, \boldsymbol{v}_2^{(i)}, \boldsymbol{v}_3^{(i)}), & (i > 2) \\ (\boldsymbol{v}_1^{(i)}, \boldsymbol{v}_2^{(i)}), & (i = 2) \\ (\boldsymbol{v}_1^{(i)}), & (i = 1) \end{cases}$$

$\boldsymbol{s}$: 3 次元の列ベクトル

この手法は式 (2.22) の計算が最も重く，ダビッドソン法に比べ 3 倍コストがかかる．これは式 (2.21) の正規直交化があるために，W を毎回計算する必要が生じるためである．そこで規格化を工夫することで計算時間を約 1/3 倍にする方法があり，そのアルゴリズムは以下のようになる．

$\boldsymbol{v}_1^{(1)}$ = 全ての要素が 0 以外の任意のベクトル ⇒ 規格化 (2.30)

$\boldsymbol{v}_2^{(1)} = 0 \ , \ \boldsymbol{v}_3^{(1)} = 0$ (2.31)

$\boldsymbol{w}_1^{(1)} = H\boldsymbol{v}_1^{(1)} \ , \ \boldsymbol{w}_2^{(1)} = 0 \ , \ \boldsymbol{w}_3^{(1)} = 0$ (2.32)

$do \ \ i = 1 \cdots$

$M = V^* W$ (2.33)

$B = V^* V$ (2.34)

$M\boldsymbol{s} = \lambda_{min} B\boldsymbol{s}$ (2.35)

$\boldsymbol{r} = W\boldsymbol{s} - \lambda_{min} V\boldsymbol{s}$ (2.36)

$if(||\boldsymbol{r}|| < \epsilon) \ \ then$

$\boldsymbol{x} = W\boldsymbol{s}$ (2.37)

$\boldsymbol{x}$ ⇒ 規格化

$E_{min} = \lambda_{min}$

$exit$

$endif$

$\boldsymbol{v}_1^{(i+1)} = V\boldsymbol{s}$ ⇒ 規格化（規格化定数α） (2.38)

$\boldsymbol{v}_2^{(i+1)} = T^{-1}\boldsymbol{r}$ ⇒ 規格化 (2.39)

$\boldsymbol{v}_3^{(i+1)} = s_2\boldsymbol{v}_2^{(i)} + s_3\boldsymbol{v}_3^{(i)}$ ⇒ 規格化（規格化定数β） (2.40)

$V = (\boldsymbol{v}_1^{(i+1)}, \boldsymbol{v}_2^{(i+1)}, \boldsymbol{v}_3^{(i+1)}), \ \ (i > 2)$ (2.41)

$\boldsymbol{w}_1^{(i+1)} = \alpha W\boldsymbol{s}$ (2.42)

$\boldsymbol{w}_2^{(i+1)} = H\boldsymbol{v}_2^{(i+1)}$ (2.43)

$\boldsymbol{w}_3^{(i+1)} = \beta(s_2\boldsymbol{w}_2^{(i)} + s_3\boldsymbol{w}_3^{(i)})$ (2.44)

$W = (\boldsymbol{w}_1^{(i+1)}, \boldsymbol{w}_2^{(i+1)}, \boldsymbol{w}_3^{(i+1)}), \ \ (i > 2)$ (2.45)

$enddo$

特に注目すべき点として式 (2.35) は一般化固有値問題である．これは V が線形独立であれば必ず B は正定値エルミート行列になり，コレスキー分解が可能で $B = L^*L$ とすると VL^{-1} で正規直交化ができることを利用している．ここで演算量が最も重いのは式 (2.44) であり，これはダビッドソン法同様 1 回の行列ベクトル積となる．

ダビットソン法と LOBPCG 法の比較

ここでダビッドソン法と LOBPCG 法を比較すると極めてよく似た手法であることがわかる．特に，式 (2.15),(2.28),(2.39) が等価であるため，新しく拡張する部分空間の方法は同じとなる．両者の差はダビッドソン法は部分空間が反復回数に応じて増大していくのに対し，LOBPCG 法は最大で 3 つのベクトルのみで部分空間を構成さている点だけである．そのため，計算時間（収束反復回数）はダビッドソン法が優れ，省メモリは LOBPCG 法が優れることになる．ただし，DMRG 法などにおいては LOBPCG 法はむしろメモリを節約しすぎるために計算機の資源（メモリ）を有効活用できていない．そこで，ダビッドソン法と LOBPCG 法の中間的な手法（部分空間を 4 つ以上の有限個のベクトルで構成する手法）が効率的であることが予想できる．

2.2.3 新しい対角化の手法

ここで部分空間を構成するベクトルの数を k とする.(k=3 であればLOBPCG法と等価になる）k 回までの反復はダビッドソン法により計算を行い，それ以降は次のようなアルゴリズムになる.

$\boldsymbol{v}_1^{(k)} \cdots \boldsymbol{v}_k^{(k)}$ ダビッドソン法により計算 (2.46)

$\boldsymbol{w}_1^{(k)} \cdots \boldsymbol{w}_k^{(k)}$ ダビッドソン法により計算 (2.47)

$do \;\; i = k \cdots$

$M = V^* W$ (2.48)

$B = V^* V$ (2.49)

$M\boldsymbol{s} = \lambda_{min} B\boldsymbol{s}$ (2.50)

$\boldsymbol{r} = W\boldsymbol{s} - \lambda_{min} V\boldsymbol{s}$ (2.51)

$if(||\boldsymbol{r}|| < \epsilon) \;\; then$

$\boldsymbol{x} = W\boldsymbol{s}$ (2.52)

$\boldsymbol{x} \Rightarrow$ 規格化

$E_{min} = \lambda_{min}$

$exit$

$endif$

$\boldsymbol{v}_1^{(i+1)} = V\boldsymbol{s} \Rightarrow$ 規格化（規格化定数α） (2.53)

$\boldsymbol{v}_2^{(i+1)} = T^{-1}\boldsymbol{r} \Rightarrow$ 規格化 (2.54)

$\boldsymbol{v}_l^{(i+1)} = \boldsymbol{v}_{l-1}^{(i)}, \;\; (2 < l < k)$ (2.55)

$\boldsymbol{v}_k^{(i+1)} = s_{k-1}\boldsymbol{v}_{k-1}^{(i)} + s_k \boldsymbol{v}_k^{(i)} \Rightarrow$ 規格化（規格化定数β） (2.56)

$V = (\boldsymbol{v}_1^{(i+1)}, \cdots, \boldsymbol{v}_k^{(i+1)})$ (2.57)

$\boldsymbol{w}_1^{(i+1)} = \alpha W\boldsymbol{s}$ (2.58)

$\boldsymbol{w}_2^{(i+1)} = H\boldsymbol{v}_2^{(i+1)}$ (2.59)

$\boldsymbol{w}_l^{(i+1)} = \boldsymbol{w}_{l-1}^{(i)}, \;\; (2 < l < k)$ (2.60)

$\boldsymbol{w}_k^{(i+1)} = \beta(s_{k-1}\boldsymbol{w}_{k-1}^{(i)} + s_k \boldsymbol{w}_k^{(i)})$ (2.61)

$W = (\boldsymbol{w}_1^{(i+1)}, \cdots, \boldsymbol{w}_k^{(i+1)})$ (2.62)

$enddo$

2.2.4 ダビットソン法と LOBPCG 法と新手法の数値計算比較

ここでは 3 手法の計算速度について比較する．本研究で用いた二次元量子スピン系の DMRG 法は近似ハミルトニアンの対角化が最も重く，その中でもハミルトニアンとベクトルの積が最も重く，計算速度に直結する．そのため対角化の反復回数が計算時間にほぼ比例する．図 2.2 で表される $4 \times 6 = 24$site の $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデルに対し，$S^z_{\rm tot} = 0$ と $S^z_{\rm tot} = 1$ の 2 つの部分空間に対してテスト計算を行った．ダビッドソン法，新手法 (k=10)，新手法 (k=5)，LOBPCG 法 (k=3)，リスタートダビッドソン法 (k=10) の 5 種類を比較した．図 2.3 が $S^z_{\rm tot} = 0$ の結果，図 2.4 が $S^z_{\rm tot} = 1$ の結果である．どちらもダビッドソン法が最速であることがわかる．またリスタートダビッドソン法は $S^z_{\rm tot} = 1$ のとき特に収束が遅くなることがわかる．一方同じ消費メモリである新手法 (k=10) はリスタートダビッドソン法や LOBPCG 法よりも高速であることがわかる．さらに $S^z_{\rm tot} = 0$ では通常のダビッドソン法と遜色ない．以上からこの新手法は高速性と省メモリ性をうまくバランスを取りながら最適化された手法であることがわかる．

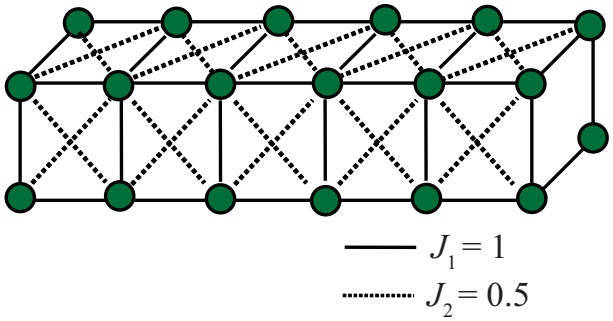


図 2.2: 数値計算テストに用いたモデル．

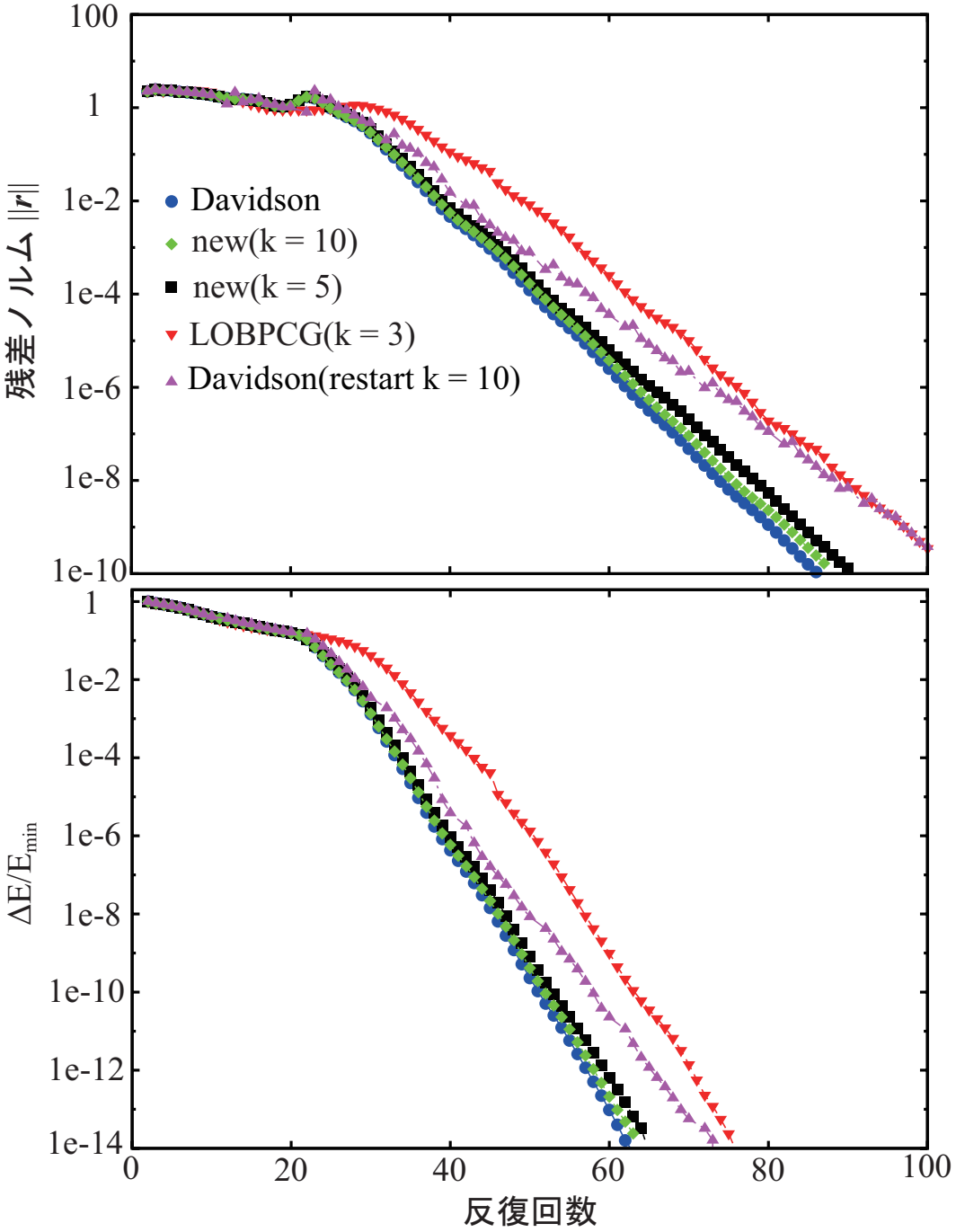


図 2.3: ダビッドソン法，LOBPCG 法，新手法，リスタートダビッドソン法の比較その 1 ($S^z_{\rm tot} = 0$)．残差ノルム (上) とエネルギー (下) の収束性．

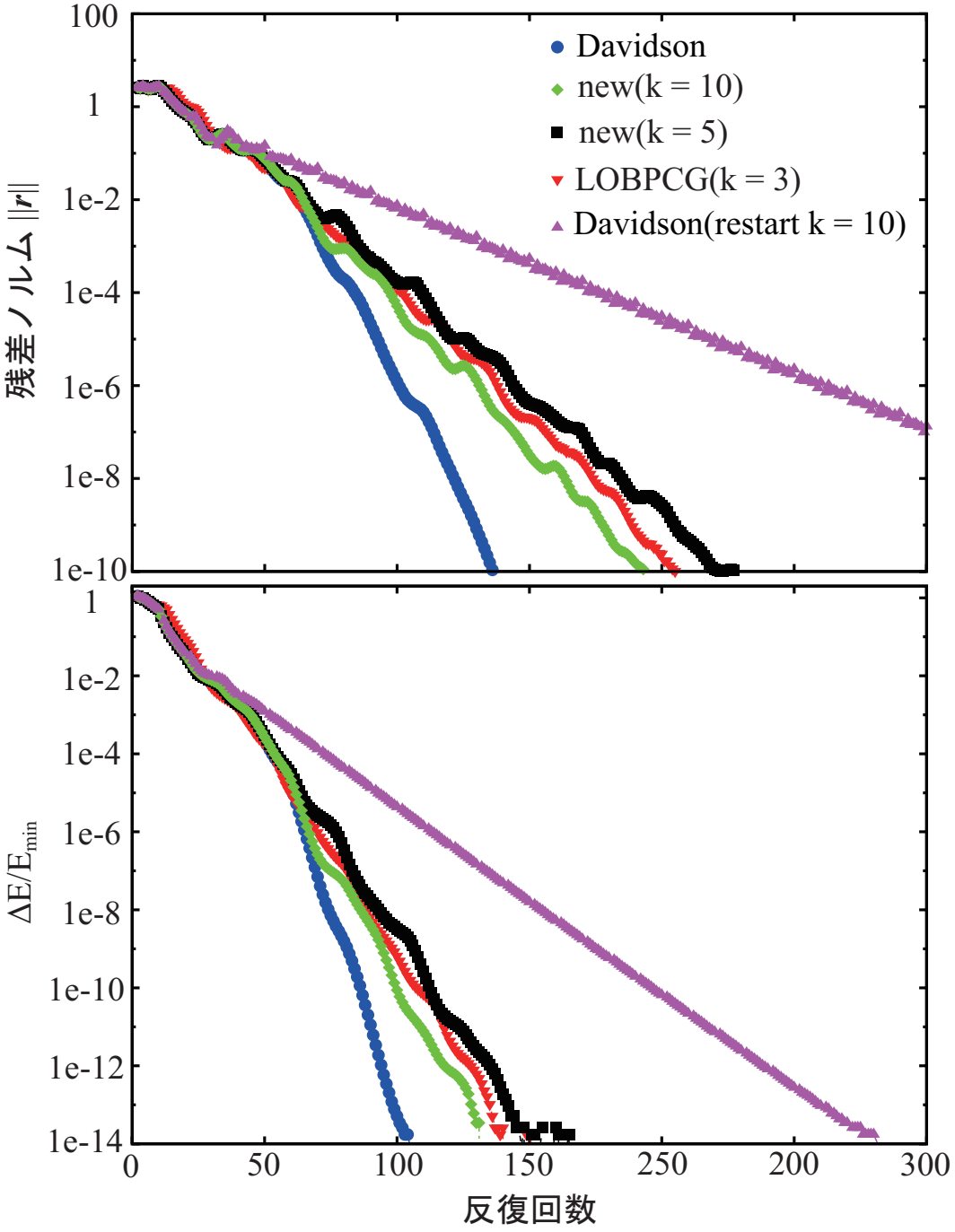


図 2.4: ダビッドソン法，LOBPCG 法，新手法，リスタートダビッドソン法の比較その 2 ($S^z_{\rm tot} = 1$)．残差ノルム (上) とエネルギー (下) の収束性．

2.3 DMRG 法

本節では 1992 年に White によって開発された基底状態の近似的な計算法である Density Matrix Renormalization Group(DMRG) 法 [82,83] の基本原理や計算手順，二次元系への拡張や最近開発された Sine-square deformation（SSD）法 [85] について述べる．

2.3.1 DMRG 法の基本原理

図 2.5 のような system block と environment block で構成される superblock の対角化から始める．ここでは簡単のため，系のハミルトニアンは実数であるとする．system block の次元を I，environment block の次元を J とする．superblock の基底状態は

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \psi_{ij} |i\rangle |j\rangle \tag{2.63}$$

となる．ここで $|\psi\rangle$ は規格化 ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$) されている．

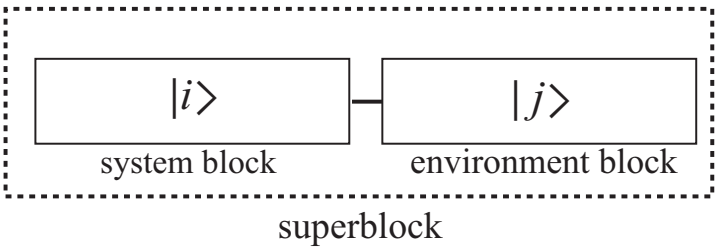


図 2.5: system block と environment block で構成される superblock.

次に $|\psi\rangle$ の情報（次元数）を圧縮することを考える．$m < I, J$ となる m 次元の基底で system block と environment block を近似的に記述する．(本来であれば system block のみを圧縮するのであるが，結果的に environment block についても同時に圧縮することになる.)

$$|u^\alpha\rangle = \sum_i u_i^\alpha |i\rangle \tag{2.64}$$

$$|v^\alpha\rangle = \sum_j v_j^\alpha |j\rangle \tag{2.65}$$

ここで $|u^\alpha\rangle$ と $|v^\alpha\rangle$ は規格直交条件 ($\langle u^\alpha | u^{\alpha'}\rangle = \delta_{\alpha,\alpha'}$) を満たすようにとる． α

は $1 \sim m$ の値をとる．$|\psi\rangle$ を $|u^\alpha\rangle$ と $|v^\alpha\rangle$ を用いて圧縮すると，

$$|\psi\rangle \approx |\tilde{\psi}\rangle = \sum_\alpha a_\alpha |u^\alpha\rangle|v^\alpha\rangle \tag{2.66}$$

$$= \sum_{i,j}\sum_\alpha a_\alpha u_i^\alpha v_j^\alpha |i\rangle|j\rangle \tag{2.67}$$

となる．では，式 (2.64) のように system block の情報量を圧縮する際に，どのように圧縮すれば真の基底状態に最も近くなるだろうか？これは以下の $\mathcal{S}$ を最小にすることと等価である．

$$\mathcal{S} = \left||\psi\rangle - |\tilde{\psi}\rangle\right|^2 \tag{2.68}$$

$\mathcal{S}$ を $a_\alpha, u_i^\alpha, v_j^\alpha$ を使って書き換えると次のように表すことができる．

$$\mathcal{S} = \sum_{i,j}\left(\psi_{i,j} - \sum_\alpha^m a_\alpha u_i^\alpha v_j^\alpha\right)^2 \tag{2.69}$$

となる．次に ψ_{ij} を考える．$I \times J$ の行列とみなし，行列 ψ を特異値分解すれば，

$$\psi_{i,j} = \sum_k^p U_{ik} d_k V_{jk} \tag{2.70}$$

ここで，$p = \min[I, J]$ となる．d_k は行列 ψ の特異値であり，降順に並んでいるとする（ $d_1 \geq d_2 \geq \cdots \geq d_p \geq 0$）．また U_{ik}, V_{jk} は

$$\sum_i^I U_{ik}U_{ik'} = \sum_j^J V_{jk}V_{jk'} = \delta_{k,k'} \tag{2.71}$$

という直交条件を満たす．式 (2.70) を用いると式 (2.69) は以下のように書き換えることができる．

$$\mathcal{S} = \sum_{i,j}\left(\sum_k^p U_{ik}d_k V_{jk} - \sum_\alpha^m a_\alpha u_i^\alpha v_j^\alpha\right)^2 \tag{2.72}$$

$$= \sum_{i,j}\left[\sum_\alpha^m \left(U_{i\alpha}d_\alpha V_{j\alpha} - u_i^\alpha a_\alpha v_j^\alpha\right) + \sum_{k=m+1}^p U_{ik}d_k V_{jk}\right]^2 \tag{2.73}$$

ここで $\mathcal{S}$ は $a_\alpha = d_\alpha, u_i^\alpha = U_{i\alpha}, v_j^\alpha = V_{j\alpha}$ を満たすとき最小になる．

以上のように DMRG 法は superblock の基底状態を計算すれば自動的に $\mathcal{S}$ が最小になる状態を選ぶことができるために，人為的なバイアス無しに近似的な基底状態を求めることが可能である．

2.3.2 密度行列と特異値分解の関係性

密度行列 ρ は ψ_{ij} 使って以下のように定義される．

$$\rho_{ii'} = \sum_j \psi_{ij}\psi_{i'j} \tag{2.74}$$

ここで，式 (2.74) を式 (2.70) を使って書き換えると，

$$\begin{aligned}
\rho_{ii'} &= \sum_j \sum_k^p U_{ik} d_k V_{jk} \sum_{k'}^p U_{i'k'} d_{k'} V_{jk'} \\
&= \sum_{k,k'}^p U_{ik} d_k d_{k'} U_{i'k'} \sum_j V_{jk} V_{jk'} \\
&= \sum_k^p U_{ik} d_k^2 U_{i'k}
\end{aligned} \tag{2.75}$$

となる．最後の等式は式 (2.71) を用いた．次に式 (2.75) を行列で表現すると，

$$\rho = U D^2 U^T \tag{2.76}$$

となる．ここで D は対角成分が d_k である対角行列である．また U は式 (2.71) より直交行列であるので，式 (2.76) の両辺に右から U を，左から U^T をかけると，

$$U^T \rho U \quad = D^2 \tag{2.77}$$

を得る．以上により，密度行列 ρ を対角化し，その固有値が大きい方から数えて m 個の固有ベクトルを使用し，式 (2.64) を用いれば真の基底状態に最も近い m 個の基底に圧縮された system block が得られる．本研究では密度行列 ρ の対角化にハウスホルダー法を用いている．また式 (2.71),(2.74),(2.75) より，

$$\sum_i^I \rho_{ii} = \sum_{i,j} \psi_{ij}\psi_{ij} = \sum_k^p d_k^2 = 1 \tag{2.78}$$

となる．m 個で圧縮した際の誤差の目安量として，

$$TE_m \equiv \sum_k^p d_k^2 - \sum_k^m d_k^2 \tag{2.79}$$

と定義される TE_m を用いると，DMRG 計算のおおよその精度を確認することができる． TE_m は一般的に truncation error と呼ばれている．

2.3.3 DMRG 法の計算手順

ここでは簡単に DMRG の計算手順を紹介する．また簡単のため $S = 1/2$ のスピン系を具体例として紹介する．

無限系法

図 2.6 のような $l_1 \sim l_4$ で構成された superblock を前節で紹介したダビッドソン法等をもちいて対角化する．本研究では最初 (1st step) の superblock は基本的に 26site の spin で構成されており（l_1 と l_4 が 12site で構成），最初に 26site の厳密対角化計算を行う．ここで l_2 と l_3 は $\uparrow, \downarrow$ の 2 つの状態を持つ $S = 1/2$ のスピンである．次に system block を前述の手順で式 (2.64) を用い基底の数を m 個と圧縮しながら，系のサイズ（スピン数）を拡張していく．圧縮を行うのは system block の部分ハミルトニアンと必要なサイトのスピンの情報 S_i^z や S_i^+ である．通常の一次元系であれば，system block と environment block は l_2 と l_3 の境界で鏡映対称の関係にあり，このとき，environment block は system block と同じ基底で構成することができる．最後に，目的のサイズ（スピン数）まで拡張したら有限系法に移る．

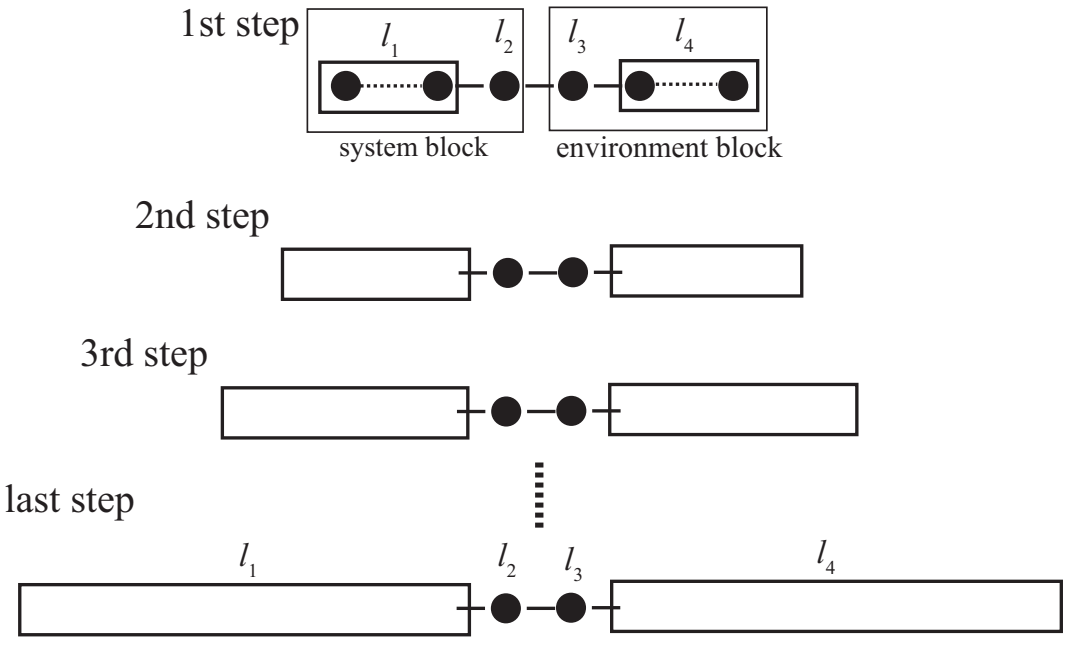


図 2.6: system block と environment block で構成される superblock.

有限系法

無限系法とほとんど同じ手順である．図2.7のように全系のサイズを一定に保ちながら，system block のサイズ（スピン数）を拡張，environment block のサイズ（スピン数）を減少させていく点だけがことなる．このとき，environment block を構成する基底は無限系法で得られたものを使用する．図2.7の 1st sweep end のように system block が端一個手前まで来たら，1 sweep 目が終了となる．次に，n sweep (n>1) は environment block の基底を n-1 sweep で得られた system block のものを使用すること以外は全て同じである．ただし，鏡映対称性を利用する場合は，中心部以降（図2.7の下から２番目～）の step では n sweep のものを使用することができる．そうすることで，DMRG の収束が約２倍程度早くなる．本研究では，基本的に鏡映対称性 (二次元系の場合はクラスターの中心の二回対称性) を利用するが，第３章で説明する J_1-J_2 正方格子で得られた uuud 構造のような自発的に対称性の破れた状態が出現する場合は，鏡映対称性を使用せず，1 sweep 前の基底を使用するように自動的に切り替えて計算を行う．また最初から鏡映対称性を用いずに計算することもできる．

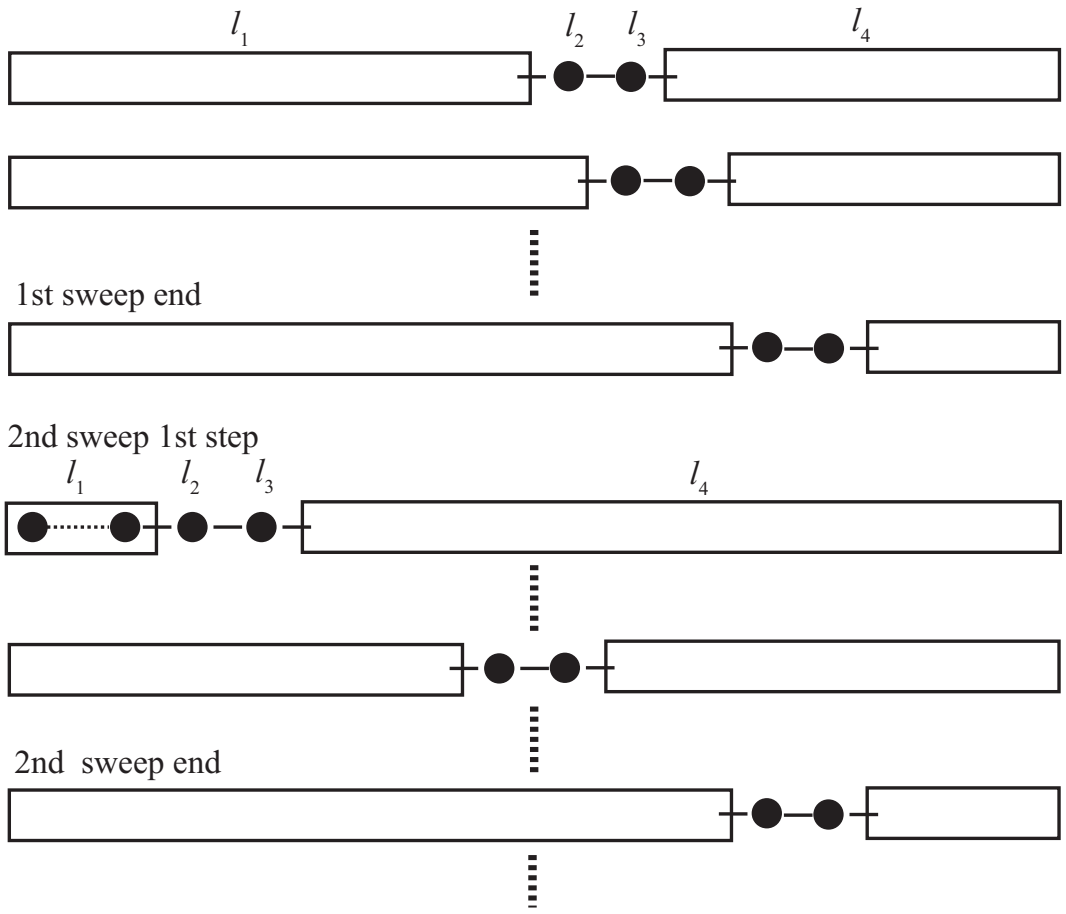


図 2.7: system block と environment block で構成される superblock.

DMRG 計算の終了判定

一般的にエネルギーの収束度合で判定を行う．本研究の DMRG 計算の終了条件はエネルギーの他に磁化と中心部周辺の局所磁化が n - 1 sweep と n sweep でほとんど変化しなければ計算を終了とした．n sweep 目で得られたエネルギーを $E(n)$ とすると $(E(n-1)-E(n))/E(n)$ が TE_m のオーダー程度，磁化と局所磁化は 10^{-3} のオーダーまで一致が得られれば計算終了とした．通常は 5sweep 前後で収束するが，相転移点近傍では数十 sweep も必要になることもある．

2.3.4 二次元 DMRG 法と SSD 法

二次元の DMRG 法は二次元格子を長距離相互作用を持つ一次元系とみなすことによって計算する．ただし，短距離から長距離の相互作用が複雑に存在するために計算精度が著しく低下する．通常の $S = 1/2$ 一次元ハイゼンベルグ鎖の場合は状態数 m が 20 程度で十分な精度が出るが，二次元系の場合は高磁場領域を除き，最低でも数千は必要とされ [84]，桁違いに計算量が増大する．図 2.8 が今回計算に用いた 4 種の二次元クラスターである．サイズは p-10(88site)，p-12(120site)，p-14(156site)，p-16(196site) である．次に SSD について説明する．SSD 法は一次元系において開放的境界条件下の端のスピンの影響を抑える目的で開発された手法である [85,86]．さらにごく最近，三角格子や籠目格子等の二次元系にも適用されて，成果が得られている [31,87,88]．本研究で用いた二次元 SSD 法では系のハミルトニアンが式 (2.80) であるときに，式 (2.81) のようにハミルトニアンを変形する．ここで $f(r)$ は式 (2.82) で表され，R と $\mathbf{r}$ は図 2.8 中に記載してあるように，円の半径と中心からのベクトルをそれぞれ表す．$f(r)$ は中心が最大の 1 になり，円の外側に向かうにつれてスムーズに 0 に向かう関数である．H_{SSD} は端の相互作用が小さいために，中心部周辺のスピンが境界のスピンの影響を受けにくくなる．そのため中心部周辺がバルクの性質を持つようになり，中心部のスピンの状態を調べることにより，磁化やエネルギー等の計算をすることができる．

$$H = \sum_{<i,j>} J_{i,j}\,\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + h\sum_i S_i^z \tag{2.80}$$

$$H_{\mathrm{SSD}} = \sum_{<i,j>} J_{i,j}\, f\left(\frac{\mathbf{r}_i+\mathbf{r}_j}{2}\right)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + h\sum_i f(\mathbf{r}_i) S_i^z \tag{2.81}$$

$$f(r) = \frac{1}{2}\left[1+\cos\left(\frac{\pi r}{R}\right)\right] \tag{2.82}$$

図 2.9 が今回用いた二次元クラスターの一次元マッピングである．(a),(b) の 2 種類用いた．基本的に，初めにテスト計算として少ない状態数 m で (a),(b) の

両方で計算を行い，エネルギーが下がる方を選び，データ採取計算として m を大きくして計算した．状態数 m は J_1-J_2 正方格子においては 500 ∼ 10000 の範囲で，チェッカーボード格子においては 1000 ∼ 6500 の範囲で計算を行った．

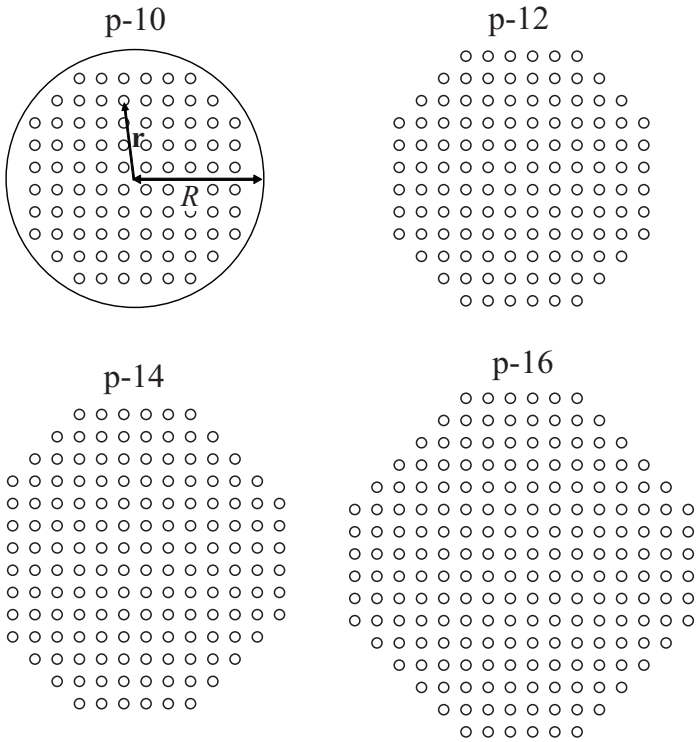


図 2.8: 本研究で用いた二次元クラスター

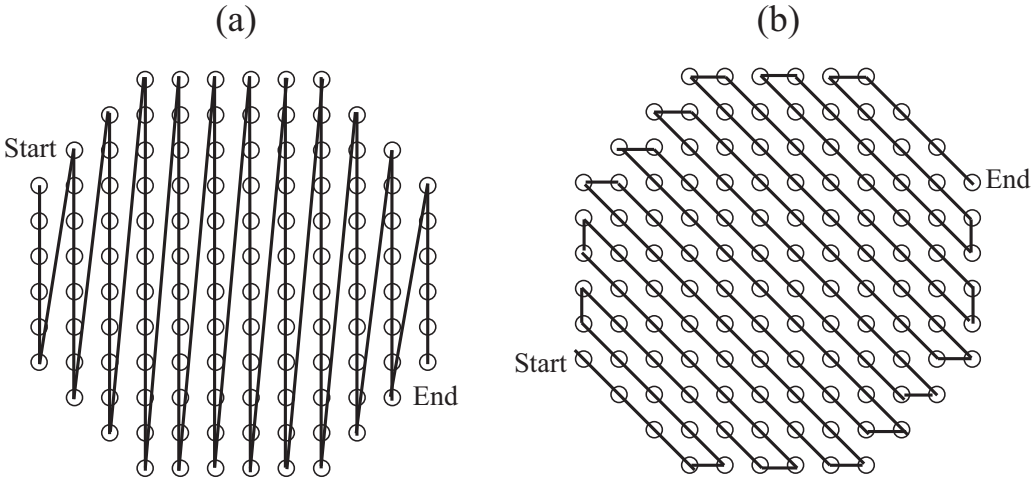


図 2.9: 二次元クラスターの一次元マッピング．２種類用いた．

2.3.5　本研究で開発した DMRG のプログラムについて

今回の研究対象のモデルは J_1-J_2 正方格子とチェッカーボード格子であるが，今回新たに開発した DMRG のプログラムは汎用性を重視し，その他のモデルにも対応できるようになっている．図 2.10 のように，入力可能な交換相互作用は 6 種となっている．例えば $J_1^{(1)}=J_1^{(2)}, J_2^{(1)}=J_2^{(2)}=J_2^{(3)}=J_2^{(4)}$ で J_1-J_2 正方格子，$J_1^{(1)}=J_1^{(2)}=J_2^{(1)}=J_2^{(3)}, J_2^{(2)}=J_2^{(4)}=0$ でチェッカーボード格子，さらに，$J_1^{(1)}=J_1^{(2)}=J_2^{(1)}=J_2^{(2)}, J_2^{(3)}=J_2^{(4)}=0$ で三角格子に対応可能である．また二次元 DMRG+SSD 法の他にも，通常の DMRG 法で用いられる L_x 方向は開放的境界条件 (OBC)，L_y 方向は周期的境界条件 (PBC)(シリンダー状) と，L_x 方向は SSD，L_y は PBC という条件 (一次元 SSD) も作成した．そのため，二次元系だけではなく，スピンチューブ系にも対応可能である．またハミルトニアンの対角化は前節で説明したダビッドソン法と新手法を用いている．使用する PC のメモリや DMRG の状態数 m，対角化の収束度合に合わせ，2 つの手法を状況により使い分けている．またダビッドソン法や新手法の対角化，密度行列の対角化等において Intel MKL Library を使用した．

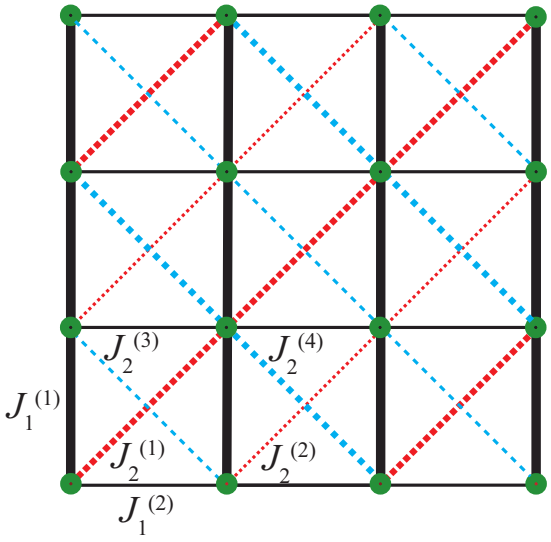


図 2.10: 今回開発した DMRG の入力可能な交換相互作用パラメータ．全部で 6 種類ある．

第3章　J_1-J_2正方格子の解析

3.1　DMRG+SSD法による数値解析

本節ではDMRG+SSD法による数値解析についてまとめ，$S=1/2$のJ_1–J_2正方格子の磁性と量子相転移について述べる．

3.1.1　シリンダー法による磁化計算

まず初めに，SSD法を用いないでDMRG計算を行い，本モデルにおける境界条件の影響について調べた．形状はL_x方向はOBC，L_y方向はPBC(シリンダー状)の計算を行った．図(3.1)が$L_x=16$，$L_y=6$と8の2種類$(N=96,128)$の計算結果である．ところどころプラトーのようなものがあり，さらにL_yの値により位置が異なる．これはPBCの影響である．また通常考えられない位置(9/16)にプラトーが存在し，これはOBCの影響である．このように本モデルではOBCでもPBCでも解析するのは困難なため，新しい手法であるSSD法の採用が重要となる．

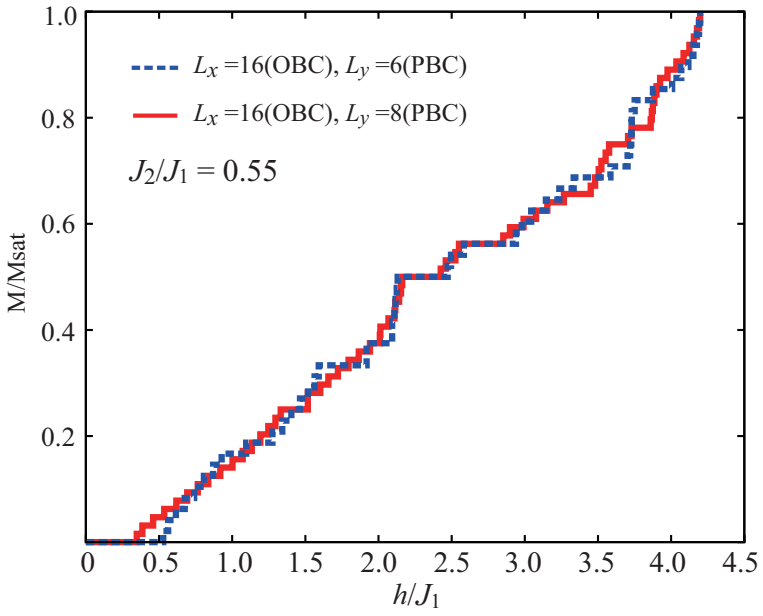


図 3.1: J_2/J_1=0.55のシリンダー法による磁化過程．

3.1.2 SSD 法による磁化計算

計算に用いたクラスターは全部で 4 つあり，p-10(88site)∼p-16(196site) の範囲にある（図 2.8 参照）．高磁場側はクラスターサイズが小さいと SSD の誤差が出やすくなることで知られているが，スピンが磁場方向により多く向くためエンタングルメントエントロピーが低下し，DMRG の計算精度が上がるため，ラージサイズの p-14(156site) と p-16(196site) を用いて解析を行った．また低磁場側は DMRG の精度が下がるため，p-10(88site) と p-12(120site) を用いて解析を行った．状態数 m は約 500∼10000 の範囲にあり，高磁場領域を除くと 1500 以上である．特に低磁場の零磁化プラトー領域は 5000∼10000 となる．DMRG 計算の正確さを見積もる指標となる TE_m(truncation error) は低磁場領域では 2×10^{-5} 程度となり，それ以外の領域では 5×10^{-6} 以下になった．そのため低磁場領域 (特に $J_2/J_1 \approx 0.575$ 周辺) 以外は磁化計算を行う上では十分な精度が出ていると思われる．今回の磁場誘起の相転移点は磁化曲線の異常（折れ曲がり，カスプとジャンプ）から見積もった．(図 3.2∼3.5 の矢印がそれに対応)．図 3.2∼3.6 に $J_2/J_1 = 0.45 \sim 0.7$ までの結果を載せた．零磁場近辺を除き p-10 と p-12 の差はほとんど見られない．また p-14 と p-16 の磁化はおおよそ一致している．このことから，本手法の有限サイズ効果は十分に取り除けていると考えられる．$J_2/J_1 = 0.45, 0.675, 0.7$ は本手法による計算からは相転移は確認されなかった．このことから $J_2/J_1 \leq 0.45$ と $J_2/J_1 \geq 0.675$ の範囲には相転移が無いと考えられる．相転移点は磁化曲線から見積もったが，相の特定については第一と第二隣接のスピン相関 $<\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j>$, $<S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y>$ と局所磁化 $<S_i^z>$ から見積もった．ただし，本手法では全ての相の特定が難しい．そのため特定できない領域は可能性のみを提案した．図 3.14 が本手法で得られた相図である．

以下では今回確認された異常や相について別けて紹介していく．

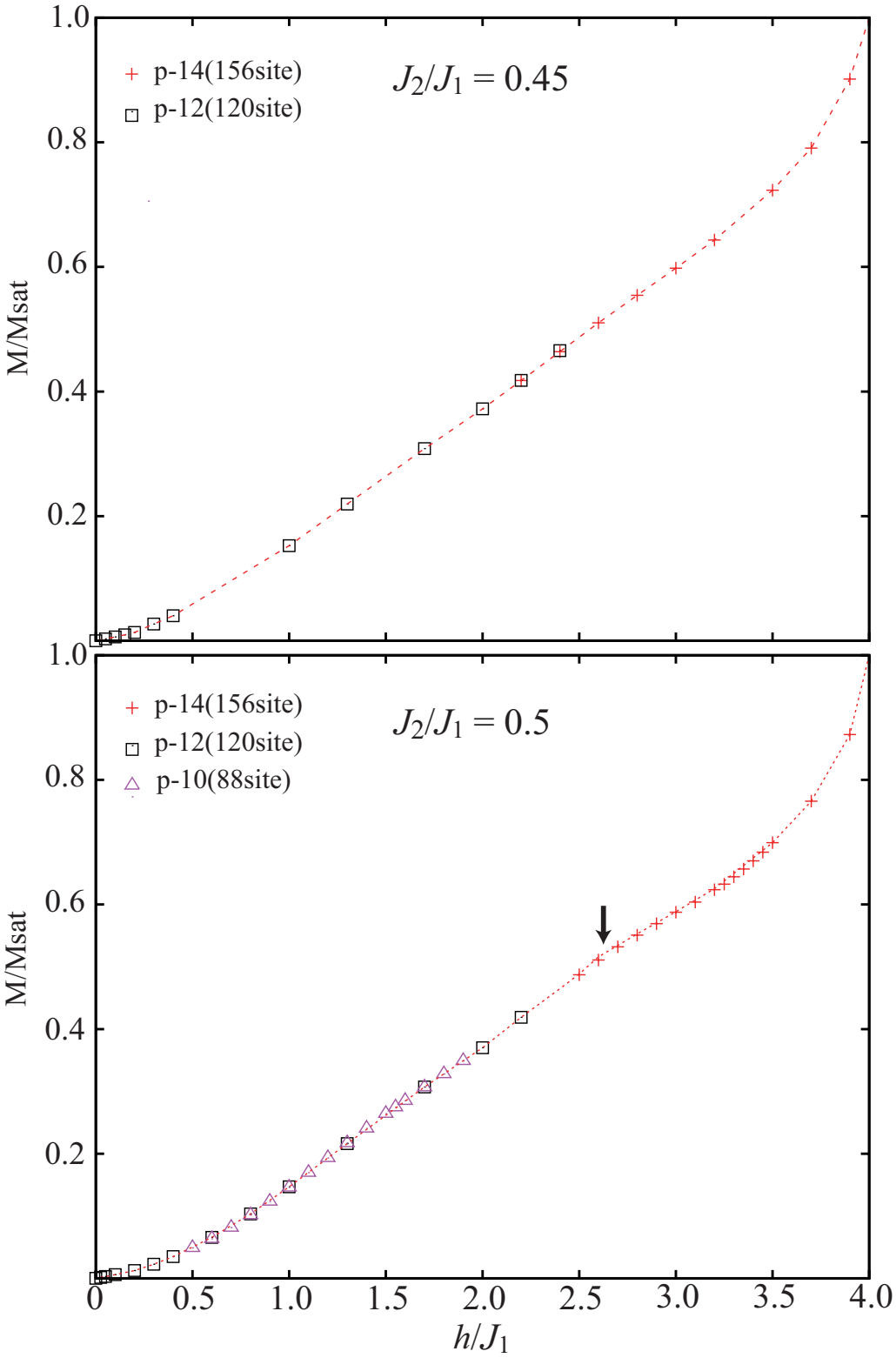


図 3.2: J_2/J_1=0.45(上図) と 0.5(下図) の磁化過程．破線は目安の磁化曲線．矢印は相転移点を表す．

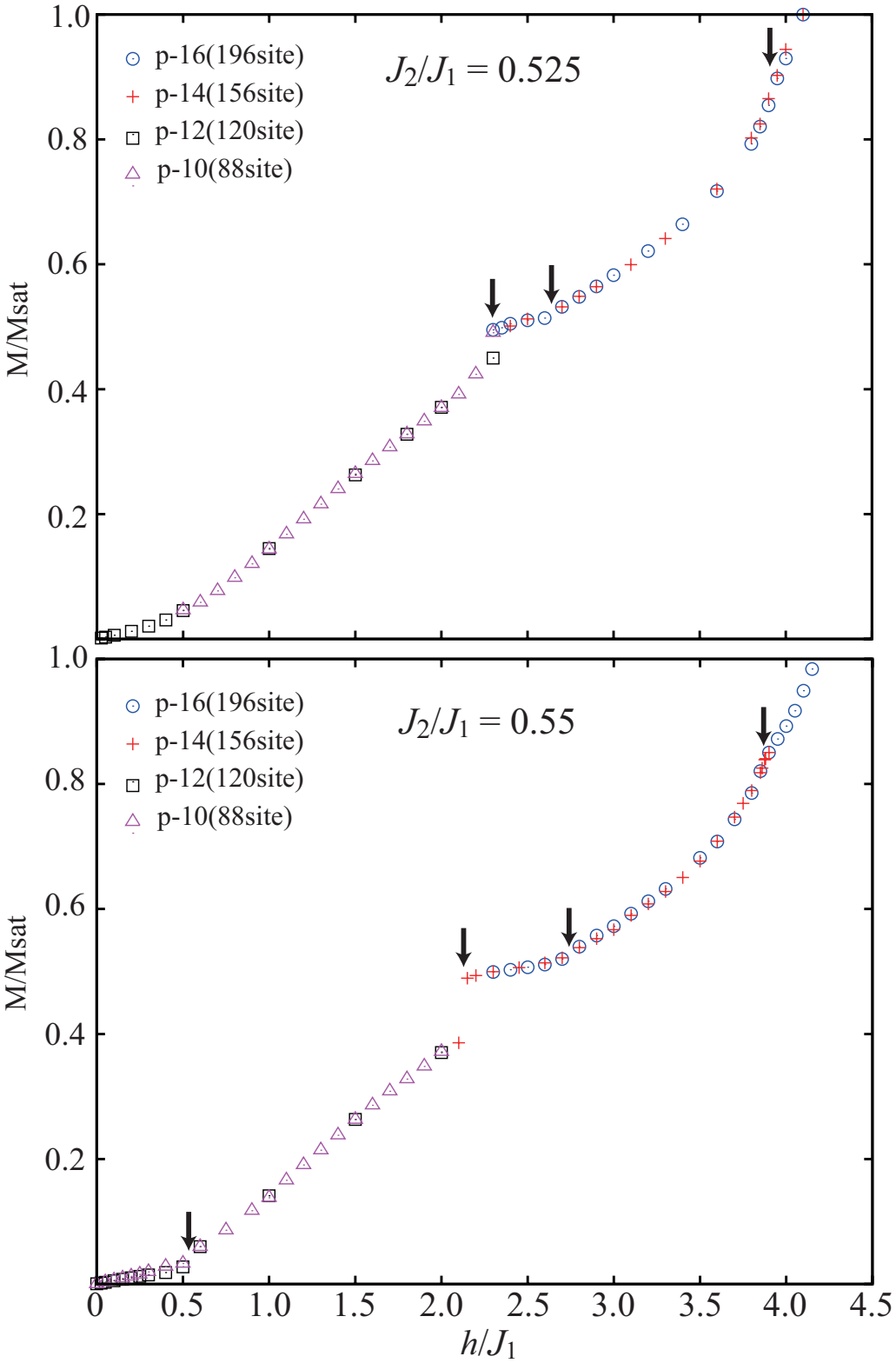


図 3.3: J_2/J_1=0.525(上図) と 0.55(下図) の磁化過程．矢印は相転移点を表す．

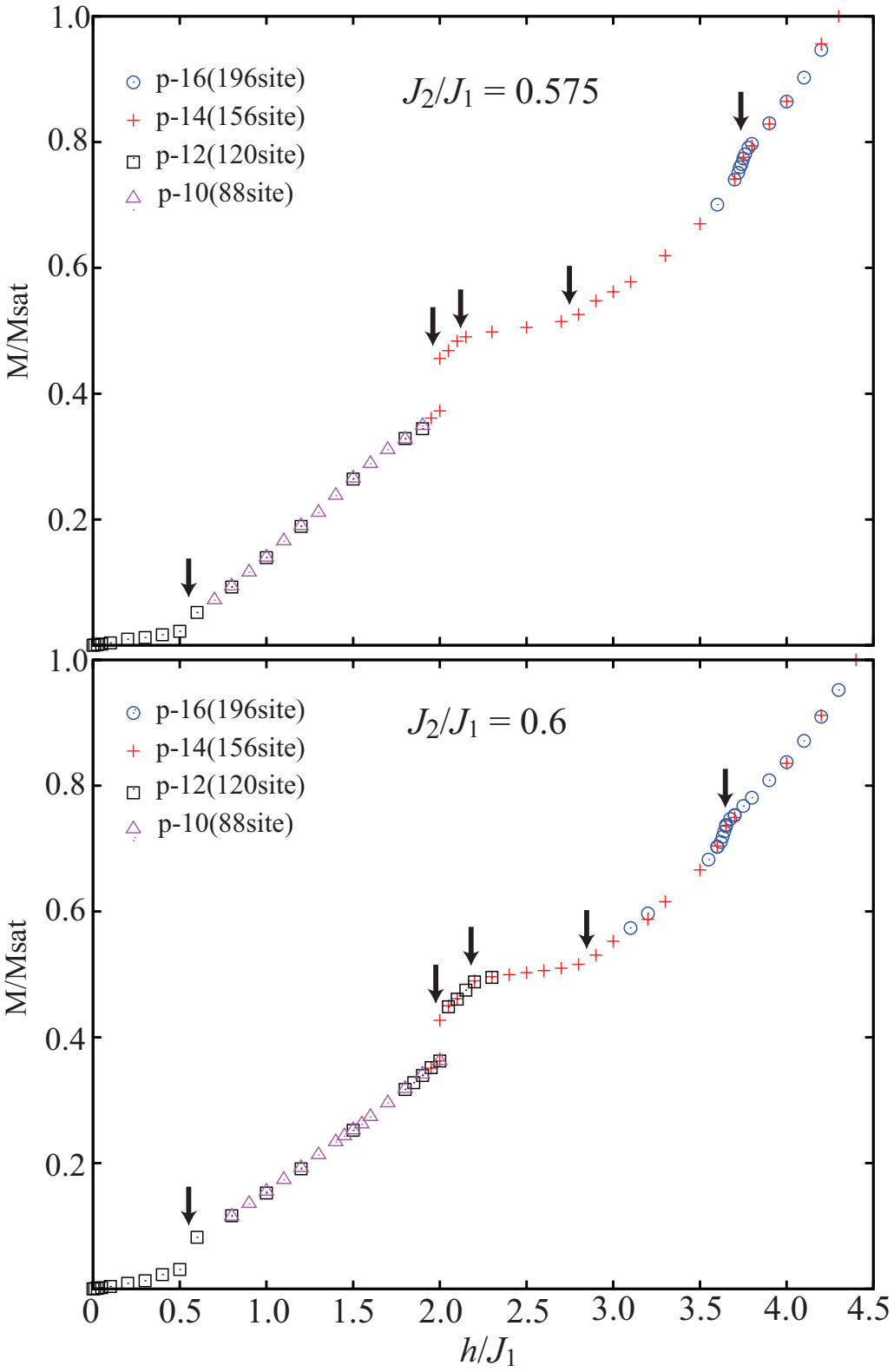


図 3.4: J_2/J_1=0.575(上図) と 0.6(下図) の磁化過程．矢印は相転移点を表す．

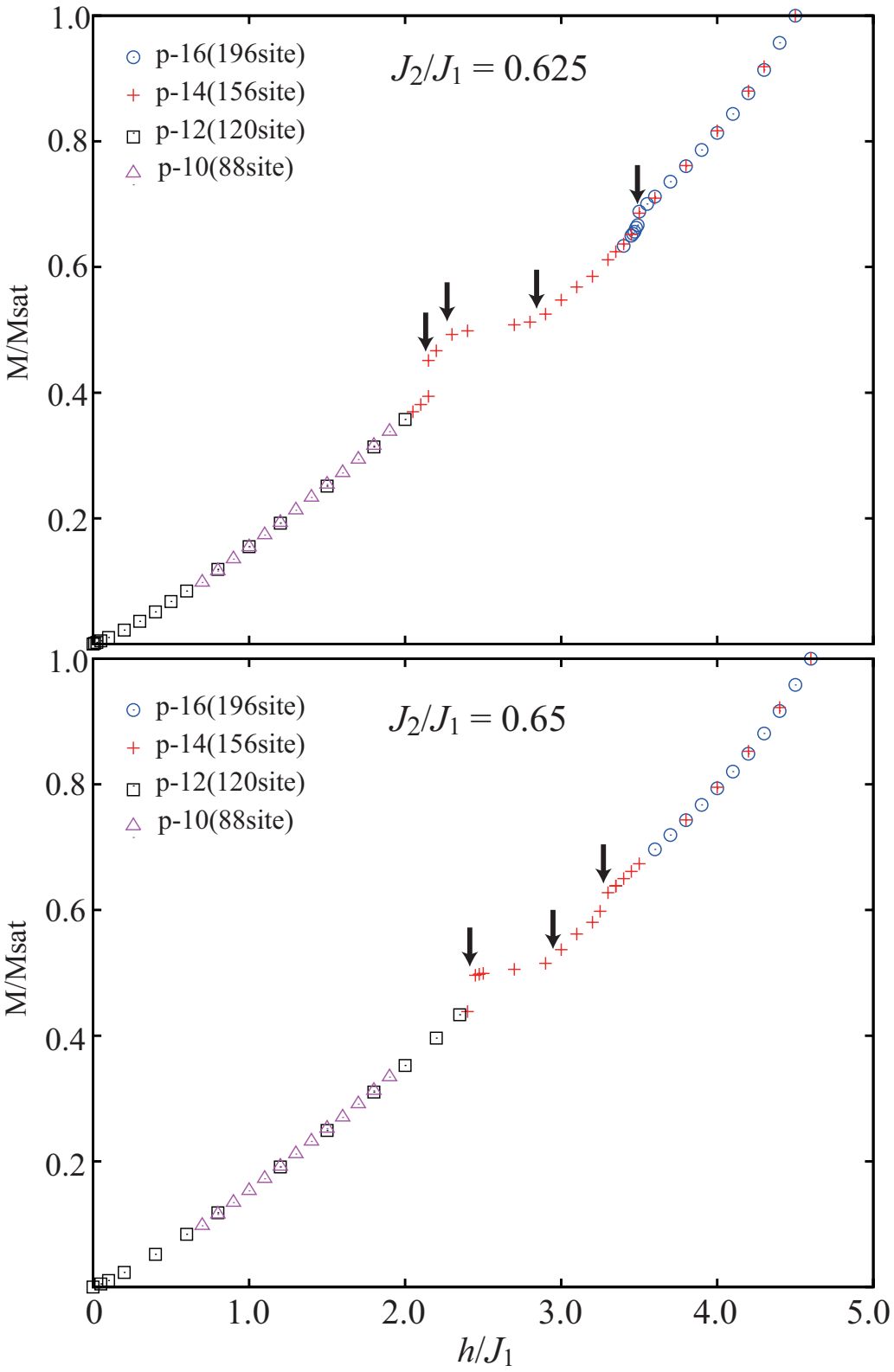


図 3.5: J_2/J_1=0.625(上図) と 0.65(下図) の磁化過程．矢印は相転移点を表す．

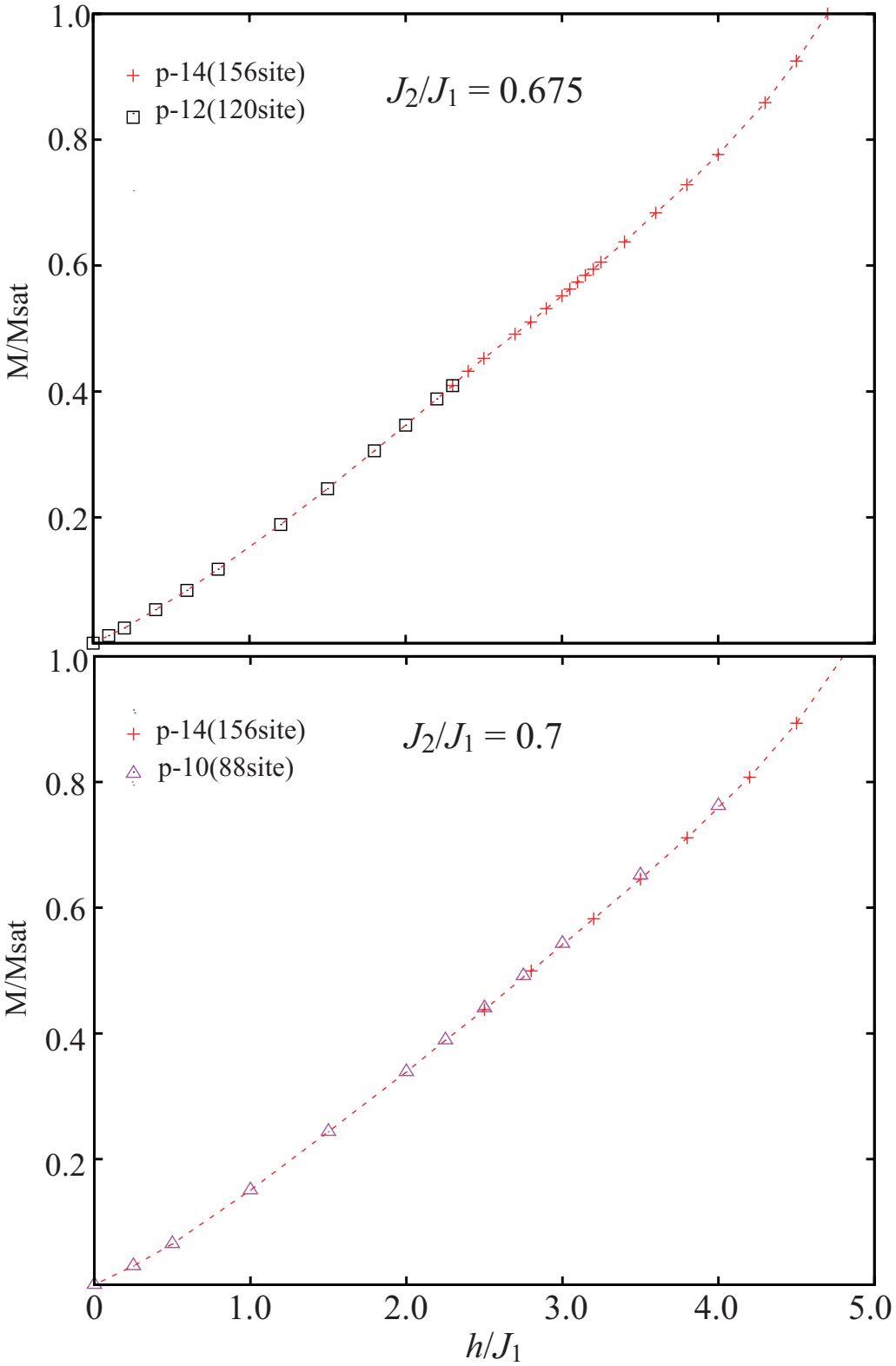


図 3.6: J_2/J_1=0.675(上図) と 0.7(下図) の磁化過程．破線は目安の磁化曲線．

3.1.3 Neel 相と Stripe 相

1 章で紹介した線形スピン波近似によれば [64]，飽和磁化までの零磁場周辺を除く全ての磁場領域において $J_2/J_1 > 0.5$ では Neel 相 (Canted Neel 相とあるが本博士論文では全て Neel 相として統一)，$J_2/J_1 > 0.675$ では Stripe 相 (Neel 相と同様) になるとされている (図 1.22 参照)．第一隣接，第二隣接のスピンースピン相関 $<\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j>$, $<S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y>$ と，局所磁化 $<S_i^z>$ の計算結果を図 3.7 に載せた．(a) と (c) は第一隣接は全て反強磁性的で第二隣接は全て強磁性的な相関を持ち，Neel 的であり，(b),(d),(e),(f) の第一隣接が強磁性と反強磁性的な相関で第二隣接が全て反強磁性的な相関を持ち，Stripe 的な特徴を持つことがわかる．また低磁場側 ($h < 2$) の Neel 相と Stripe 相の境界は $J_2/J_1 = 0.575 \sim 0.6$ の範囲にあることがわかった．

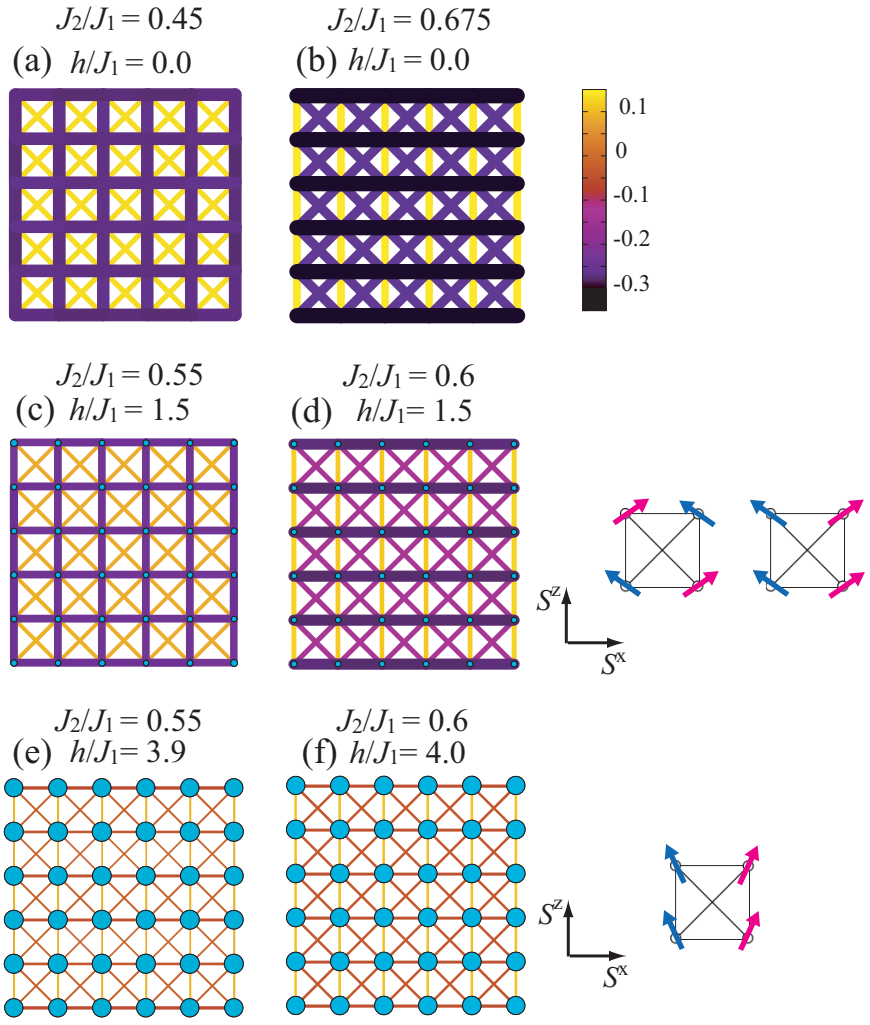


図 3.7: (a),(b) は $<\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j>$，(c)~(f) は $<S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y>$ と $<S_i^z>$ を表す．線の太さと色は相関の大きさと符号を表す．丸の直径が $<S_i^z>$ の大きさを表す．隣りにスピン構造の模式図を載せた．

3.1.4 零磁場，非磁性相

図 3.8 に J_2/J_1=0.55,0.6の $<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$ を載せた．どちらも第一章で紹介した PVBC の特徴を持つことがわかる (図 1.16 参照)．クラスターサイズは p-12 であり，DMRG の状態数 m は約 6500(J_2/J_1=0.55) と約 10000(J_2/J_1=0.6) である．また図 3.9 は単位サイトあたりの基底エネルギーの J_2/J_1 依存性の計算結果である．エネルギーはクラスターの中心の 4×4site から算出している．p-12 と p-10 でエネルギーにわずかに差があるが（m≈1500 を除けば差は全て 1%未満），どちらも $J_2/J_1 \approx 0.61$ で相転移があることがわかる．ただし，$J_2/J_1 = 0.61$ は計算が安定せず，解が毎回異なるために（ 1 次相転移点近傍の特徴），図 3.9 には除いてある．次に PVBC のオーダーパラメータの J_2/J_1 依存性の計算結果である．このパラメータは

$$<O_{\mathrm{pbvc}}>=\overline{<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>}_{\mathrm{weak}}-\overline{<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>}_{\mathrm{strong}} \tag{3.1}$$

で表され，ここで $\overline{<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>}_{\mathrm{weak}}$ は弱い第一隣接の相関（PVB 外の相関）の平均値であり，$\overline{<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>}_{\mathrm{strong}}$ は強い第一隣接の相関（PVB 内の相関）の平均値である．この平均値は中心の 4×4site から計算した．この計算結果は，p-10 と p-12 に差がみられ，特に p-12 の $J_2/J_1 = 0.57 \sim 0.6$ は DMRG の状態数によって値が変化し，まだ十分な精度に達していないことがわかる．しかし，クラスターサイズや計算精度問わず全て PVBC になる領域が存在する．このことから，詳しい境界は決定できなかったが，$J_2/J_1 = 0.5 \sim 0.61$ 程度の範囲で PVBC になると考えられる．特に PBVC と Stripe の相転移点は一次転移的であり，$J_2/J_1 \approx 0.61$ で相転移することはクラスターサイズや精度によらず得られている．また今回の計算からは他の文献で提案されている Neel 相と PVBC 相の間の量子スピン液体相は確認できていない．PVBC 相の singlet-triplet gap (Δ_{st}) は磁化過程から見積もることができるが，今回得られた結果 (図 3.3,3.4 参照) は $J_2/J_1 = 0.55 \sim 0.6$ では $\Delta_{st} \approx 0.5$ と他の文献に比べ大きい [54,56,60]．$J_2/J_1 = 0.525$ はギャップの有無の判別もできていない．これらの原因は低磁場側は特に計算の精度が上がらないため，またクラスターサイズが p-12 では十分に大きくないためだと思われる．現状の計算機の性能ではこれ以上の意味のある計算を行うのが難しいため，スピンギャップについて，これ以上の議論はしない．

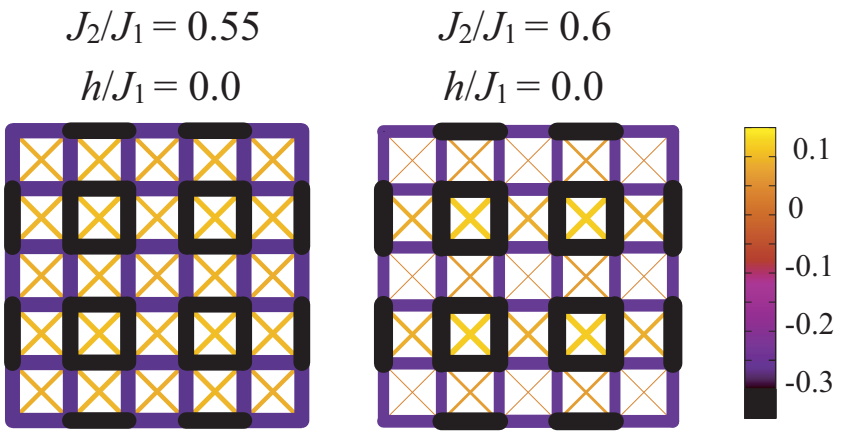


図 3.8: $<\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j>$ を表す．線の太さと色は相関の大きさと符号を表す．

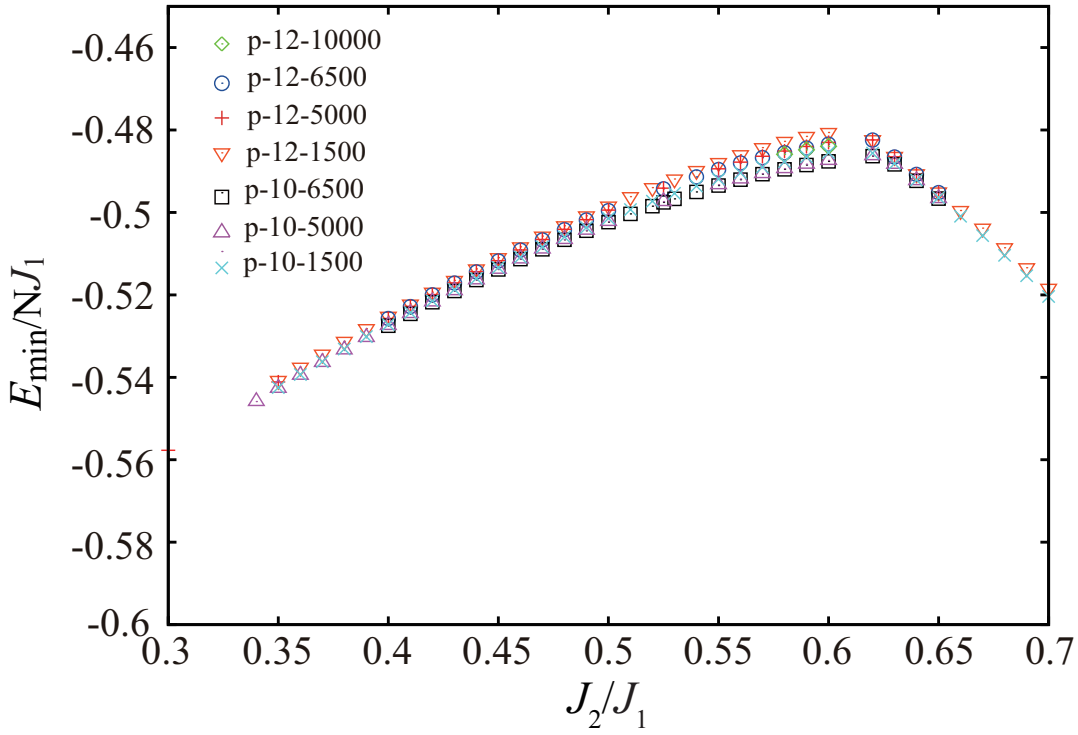


図 3.9: 基底エネルギーと J_2/J_1 の関係．凡例はクラスターサイズと DMRG の状態数 m を表す．

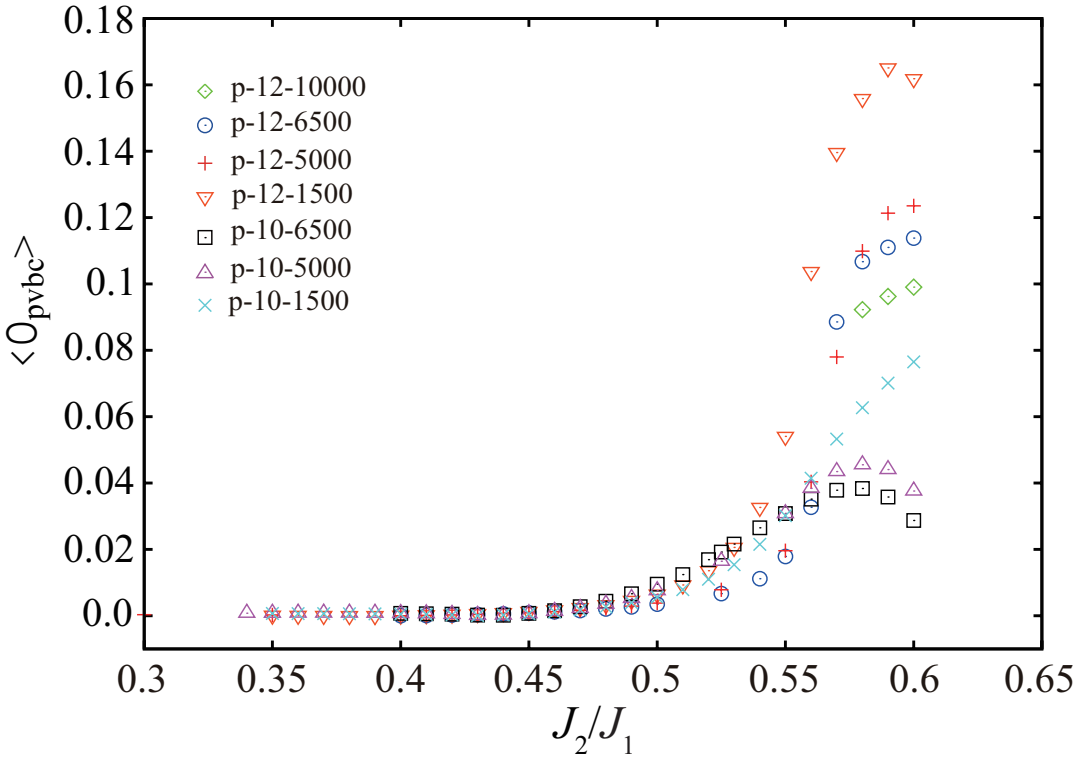


図 3.10: PVBC のオーダーパラメータと J_2/J_1 の関係．凡例はクラスターサイズと DMRG の状態数 m を表す．

3.1.5　1/2 プラトー相 (up-up-up-down 相) とその前後の相

図 3.3~3.5 を見ると，1/2 プラトーの存在が確認できる．少し傾いており，これは SSD 法特有の有限サイズ効果である [88]．しかし，傾きの変化から相転移点を決めることができる．ここで uuud 相の前後に新たな相が存在していることがわかる．ただし，$J_2/J_1 = 0.525, 0.55, 0.65$ には uuud 相直前の相は見られない．図 3.11 がプラトー相とその前後の相の $< S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y >$ と $< S_i^z >$ を表した図である．S^z 成分のみに注目すると全て up-up-up-down の構造を持つことがわかる．しかし，$< S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y >$ を比べてもはっきりとした差は得られず，また詳しい構造についても不明である．しかし，uuud 相とほとんど差が無い構造であることは確かであり，また一章で紹介した三角格子の Y 相と V 相に対応した相だと思われ，図 3.11 の模式図のような Y-like,V-like 構造を持つのではないかと推測している．ここで Y-like,V-like は我々が今回新たに命名した．この相に関しては量子揺らぎと温度揺らぎの類似性の観点から，古典スピン系の MCS にて調査を行った．そして Y-like,V-like 相といった新しい相が確認できた．詳しくは次節で述べる．

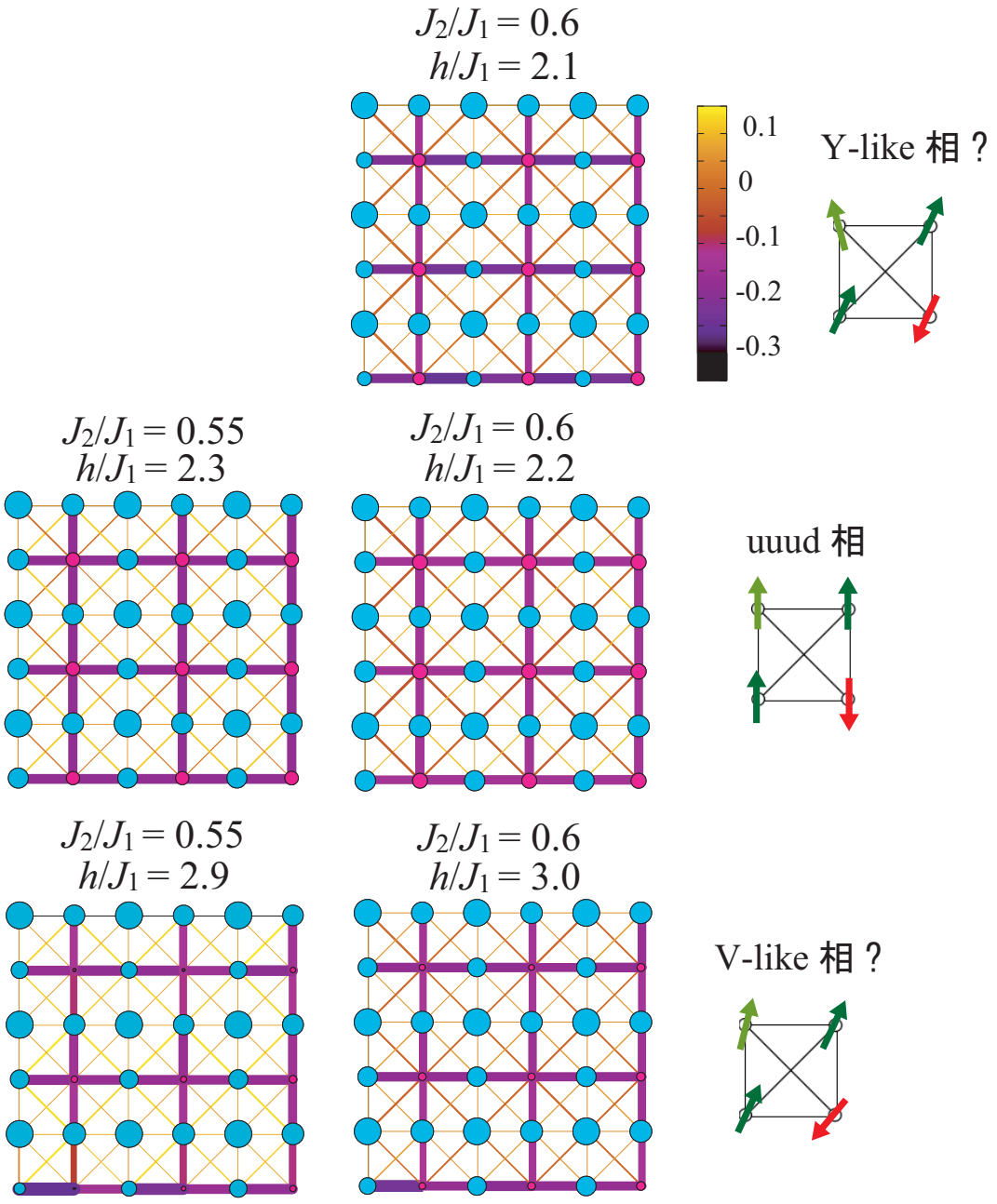


図 3.11: $<S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y>$ と $<S_i^z>$ を表す．線の太さと色は相関の大きさと符号を表す．丸の直径が $<S_i^z>$ の大きさを，色が向き（赤が負，青が正）を表す．右にスピン構造の模式図を載せた．

3.1.6　Ψ相

高磁場側の stripe 相への相転移近傍において，図 3.12 のように 1 次元的にオーダーした相が確認された．この相は今回新たに発見された相である．この構造は S^z 成分が Stripe 構造になっており，前述の Stripe 相（S^{xy} が Stripe) とは異なる．この構造は次元性を低下させることにより，量子揺らぎによるエネルギーの利得を得ている構造である．これは $J_2/J_1 = 0.5$ の $L_x, L_y (L_x, L_y$ はどちらも偶数) が周期的境界条件（トーラス状）の飽和磁化直前において厳密な固有状態になることを証明できる．第一章にて紹介した籠目格子の 7/9 プラトーやチェッカーボード格子の 3/4 プラトーと同様の手順で計算可能である．そのため $J_2/J_1 \neq 0.5$ の高磁場側でもΨ相が安定すると思われる．しかしながら，現状では前述の V-like 相と思われる相とΨ相との間の相転移は確認できていない．相転移があるのかそれとも同一の相なのかどうかはまだ明らかにできていない．

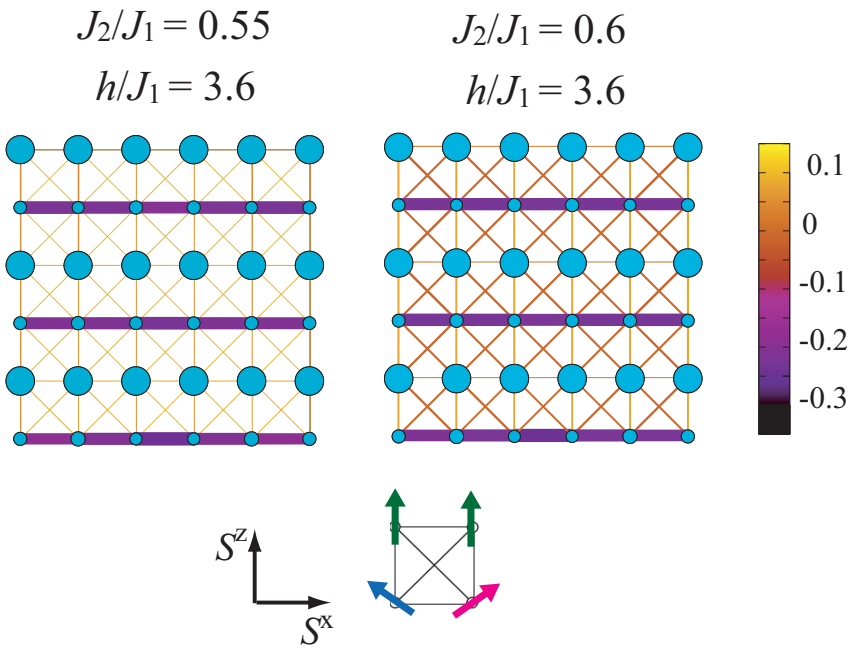


図 3.12: $< S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y >$ と $< S_i^z >$ を表す．線の太さと色は相関の大きさと符号を表す．丸の直径が $< S_i^z >$ の大きさを表す．下にスピン構造の模式図を載せた．

3.1.7　スピンフロップ転移

通常，スピンフロップ転移は磁化容易軸に平行に磁場をかけた場合に，臨界磁場に達すると，急にスピンの向きが変わる（フロップする）現象であり，通常 1 次転移を示す．この現象は磁化容易軸が無い等方的なハイゼンベルグモデルでもフラストレーションと量子または温度揺らぎの効果から得られる場合がある．今回得られた Neel または Stripe 相から uuud 相 (または Y-like?相) への相転移が図 3.13 のような 1 次転移のスピンフロップ転移となる．この転移前後で図 3.3~3.5 の $h \approx 2.0$ 周辺のように磁化ジャンプが生じる．

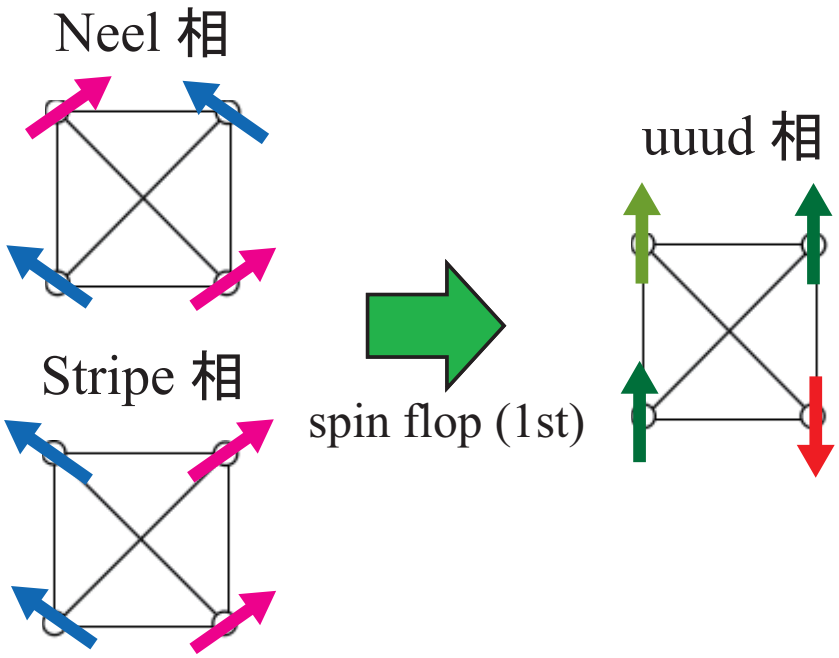


図 3.13: spin-flop 転移の模式図.

3.1.8　相図と本節のまとめ

DMRG+SSD 法による $S = 1/2$ の $J_1 - J_2$ 正方格子の磁化過程を調べた．図 3.14 が今回の研究で得られた $J_2 - h$ 相図になる．磁場中の結果はスピン波近似による先行文献の結果と uuud 相周辺を除き，おおよそ同じ結果になっている．本研究ではさらに Ψ 相を発見し，また完全に明らかにはできなかったが Y-like 相や V-like 相といった新しい相の存在を示唆することができた．零磁場においては詳しい転移点は決められなかったが，$J_2/J_1 \approx 0.5$ で Neel 相から PVBC 相へ転移し，$J_2/J_1 \approx 0.61$ で PVBC から Stripe 相へ一次転移することが分かった．これは DMRG による先行研究の結果とほぼ同じである．ただし，スピンギャップについては精度による問題や有限サイズ効果の問題のためか，$J_2/J_1 = 0.55 \sim 0.6$ で $\Delta_{st} \approx 0.5$ と大きな値になっている．今回の研究では量子スピン液体相は確認できていないが，PBVC の量子スピン固体相を確認することができた．

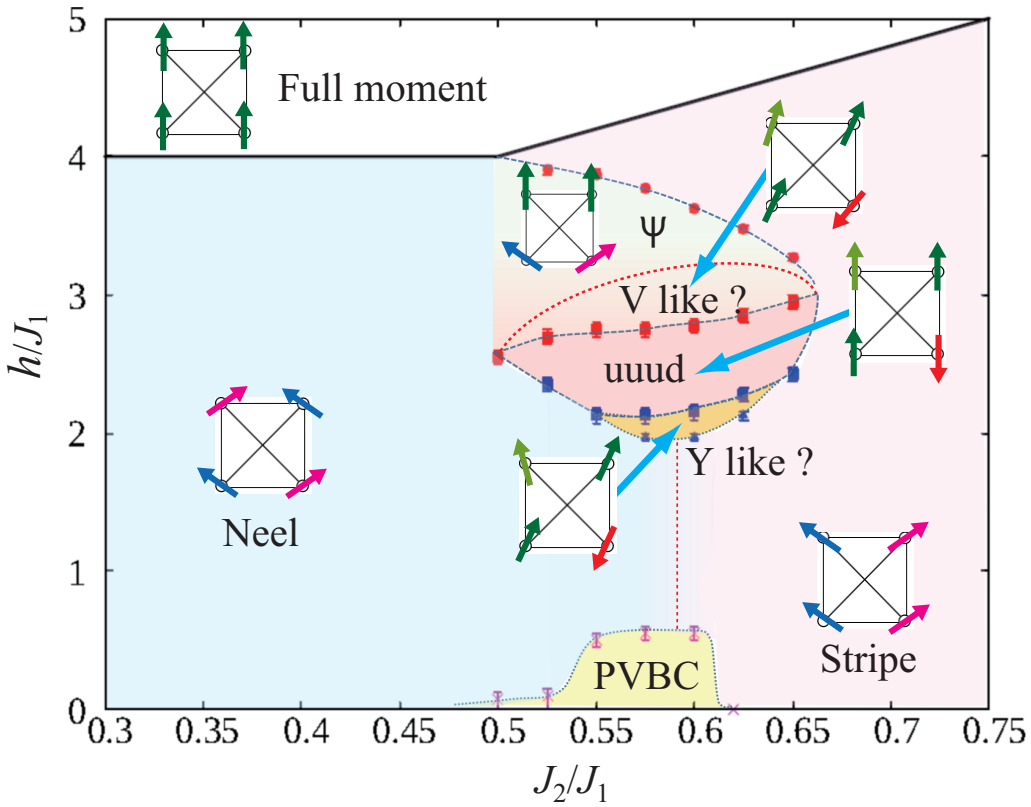


図 3.14: 本手法で得られた $h - J_2$ 相図．破線は相境界の目安線である．Y-like, V-like 相の実態は明らかになっていない．また V-like 相と Ψ 相の間の相転移も確認できていない．

3.2 MCSによる古典スピン系の解析

前節で量子スピン系ではuuud相の前後に何らかの相が存在することを示唆したが，特定には至らなかった．第一章において三角格子では有限温度の古典スピン系，絶対零度の量子スピン系ともにY相，uud相，V相の3つが存在することを紹介した．J_1-J_2 正方格子も同様に古典スピン系の解析を行うことにより量子スピン系の理解の手助けになると思われる．そこで量子揺らぎと熱揺らぎの類似性の観点から，古典スピン系の解析を試みた．古典スピン系においてフラストレーションが最強になる $J_2/J_1 = 0.5$ に固定し，MCS法により温度と磁場による相転移を調べた．得られた相図が図3.17になる．ここで系のサイズは $L = 52(N = L \times L = 2704)$ である．簡単のため以下では $k_{\rm B}$=1の単位系を用いる．

3.2.1 オーダーパラメータによる解析

相の決定方法は以下の4種のオーダーパラメータを数値的に計算することにより決めた．

$$m_{xy\mathrm{Neel}} = \mathrm{C}_{xy\mathrm{Neel}} \left\langle \left| \sum \mathbf{S}^{xy}_{\mathrm{A}} - \sum \mathbf{S}^{xy}_{\mathrm{B}} \right| \right\rangle \tag{3.2}$$

$$m_{xy\mathrm{Stripe}} = \mathrm{C}_{xy\mathrm{Stripe}} \left\langle \left| \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{a}} + \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{b}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{c}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{d}} \right| \right\rangle \tag{3.3}$$

$$m_{xy\mathrm{uuud}} = \mathrm{C}_{xy\mathrm{uuud}} \left\langle \left| \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{a}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{b}} \right| \mathrm{or} \left| \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{c}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{d}} \right| \right\rangle \tag{3.4}$$

$$m_{\mathrm{uuud}} = \mathrm{C}_{\mathrm{uuud}} \left\langle \left| \sum \mathrm{S}^{\mathrm{z}}_{\mathrm{a}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{z}}_{\mathrm{b}} \right| \mathrm{or} \left| \sum \mathrm{S}^{\mathrm{z}}_{\mathrm{c}} - \sum \mathrm{S}^{\mathrm{z}}_{\mathrm{d}} \right| \right\rangle \tag{3.5}$$

ここで $\mathbf{S}^{xy}_{\mathrm{A}}, \mathbf{S}^{xy}_{\mathrm{B}}$ は部分格子A，Bに属する(図3.15の赤と青)スピンの xy 成分のベクトルを表し，$\mathrm{S}^{\mathrm{xy}}_{\mathrm{a}}$ 等はスピンの xy 成分の第一隣接間の相関 $\mathbf{S}^{xy}_i \cdot \mathbf{S}^{xy}_j$ を表し，下付き文字のa,b,c,dは図3.15の位置に対応する．また定数Cはオーダーパラメータが最大で1になるように選ぶ．orは値が大きい方を選択する．各スピン構造とオーダーパラメータの値の関係を図3.16に載せた．xyuuud構造は $m_{xy\mathrm{Neel}}$ も有限の値になること注意が必要である．この4種のオーダーパラメータの温度磁場依存性を計算することによって相図を作成した．また相境界はオーダーパラメータの分散のピーク位置から決めた．オーダーパラメータの温度依存性を図3.19に，磁場依存性を図3.20に載せた．計算条件は図3.18の(1)∼(4)の破線の位置に対応している．また系のサイズ L 依存性も調べた．図3.21にL=40と52の比較を載せた．その他にも $L = 24, 64$ でも計算したが相の境界が少し変わる程度で大きな差は無い．ここで今回新たに発見したY-likeとV-like相について説明する．簡易的な磁気構造は相図3.17の中に記してある．各相は以下の特徴を示す．

Y-like相： $m_{xy\mathrm{Neel}}$ と m_{uuud} が反応⇒ xy 成分はNeel的， z 成分はuuud構造

V-like 相： $m_{xy\mathrm{Neel}}$ と $m_{xy\mathrm{uuud}}$ と m_{uuud} が反応⇒ xy も z 成分も uuud 構造
これらの相は三角格子の Y,V 相に対応し，構造も類似することからこの 2 つの新相を Y-like,V-like 相と名付けた．また Stripe 相と Y-like 相間，V-like 相と Stripe 相間の相転移は一次転移的な振る舞いが見えている (図 3.20 参照)．これは前節でも説明したフラストレーション系特有のスピンフロップ現象である．

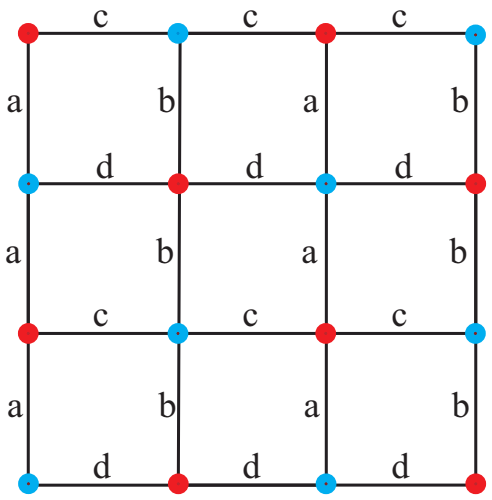
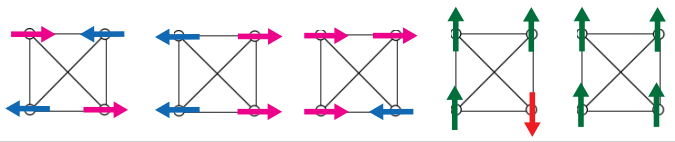


図 3.15: 式 (3.2)∼(3.5) の A,B,a,b,c,d の説明図．



$m_{xy\mathrm{Neel}}$	1	0	0.5	0	0
$m_{xy\mathrm{Stripe}}$	0	1	0	0	0
$m_{xy\mathrm{uuud}}$	0	0	1	0	0
m_{uuud}	0	0	0	1	0

図 3.16: 各オーダーパラメータとスピン構造の関係

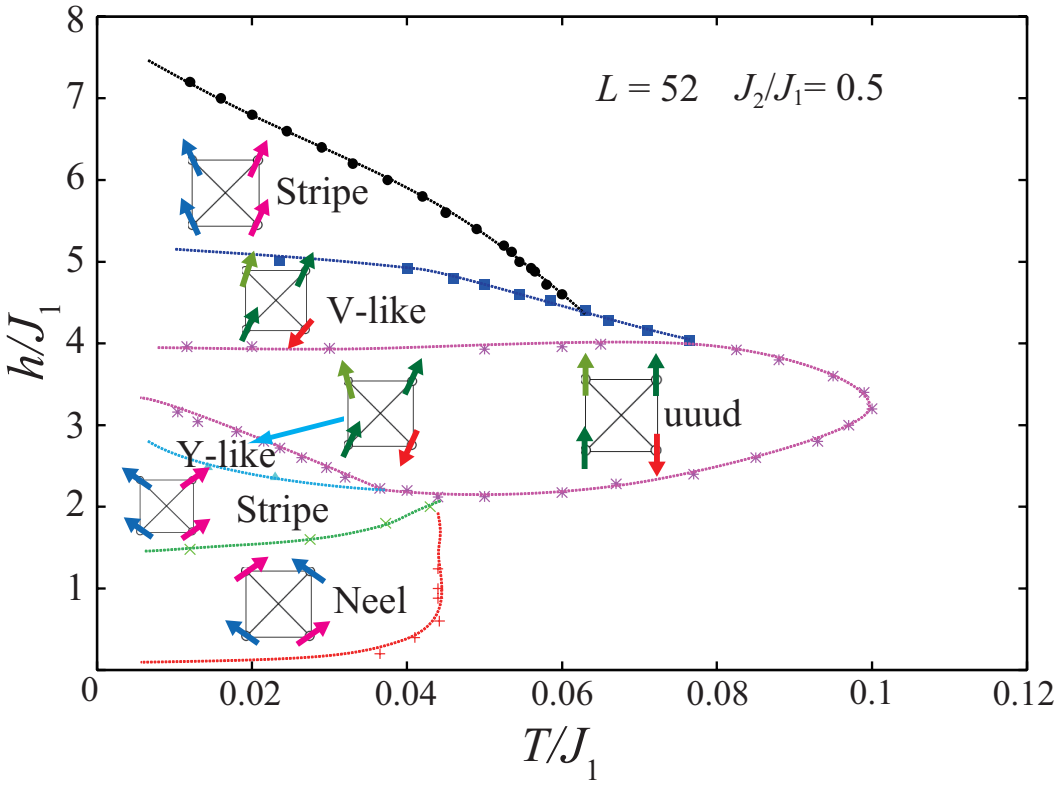


図 3.17: MCS によって得られた $h-T$ 相図．点線は境界の目安線

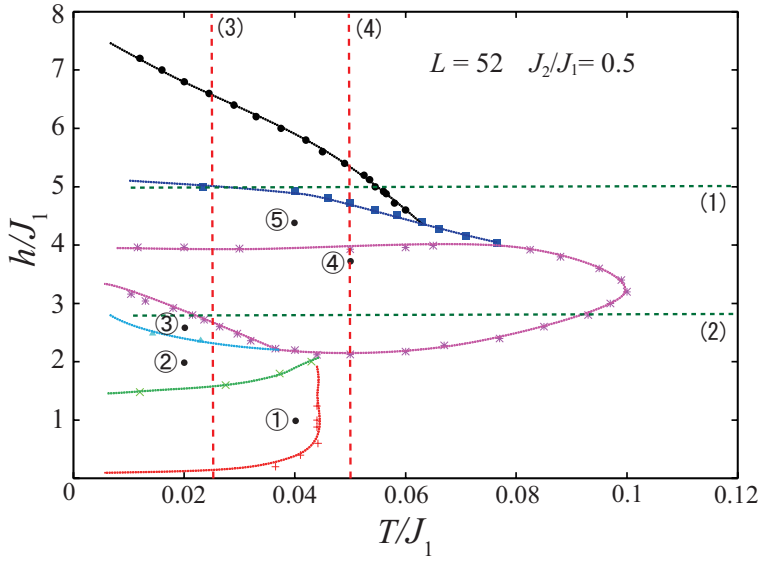


図 3.18: 点 ① ～ ⑤ が図 3.22 ～ 3.26 の位置に対応．破線 (1)～(4) が図 3.19～3.21 に対応．

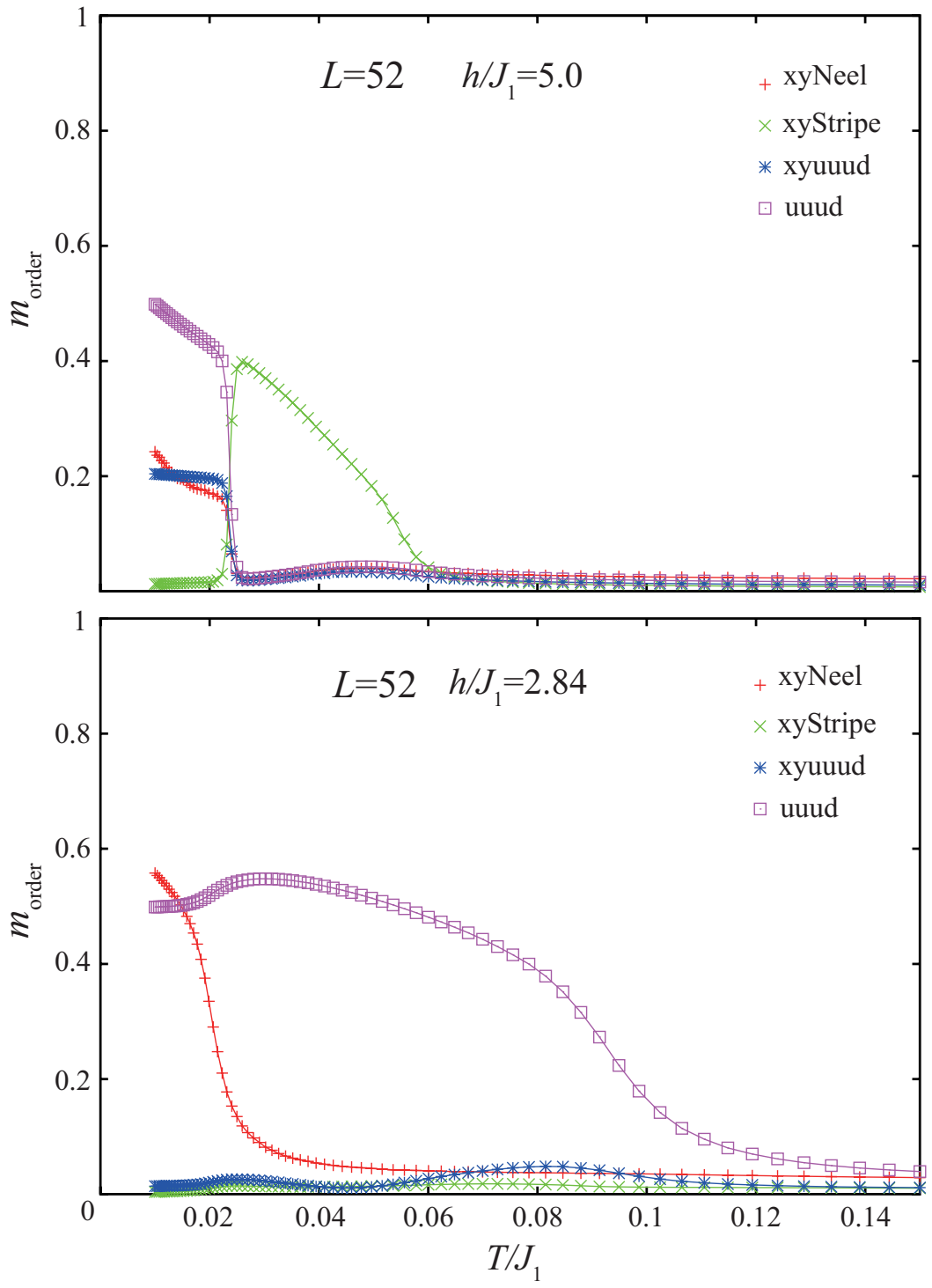


図 3.19: 各オーダーパラメータの温度依存性．上図が図 3.18 の破線 (1)，下図が破線 (2) に対応．

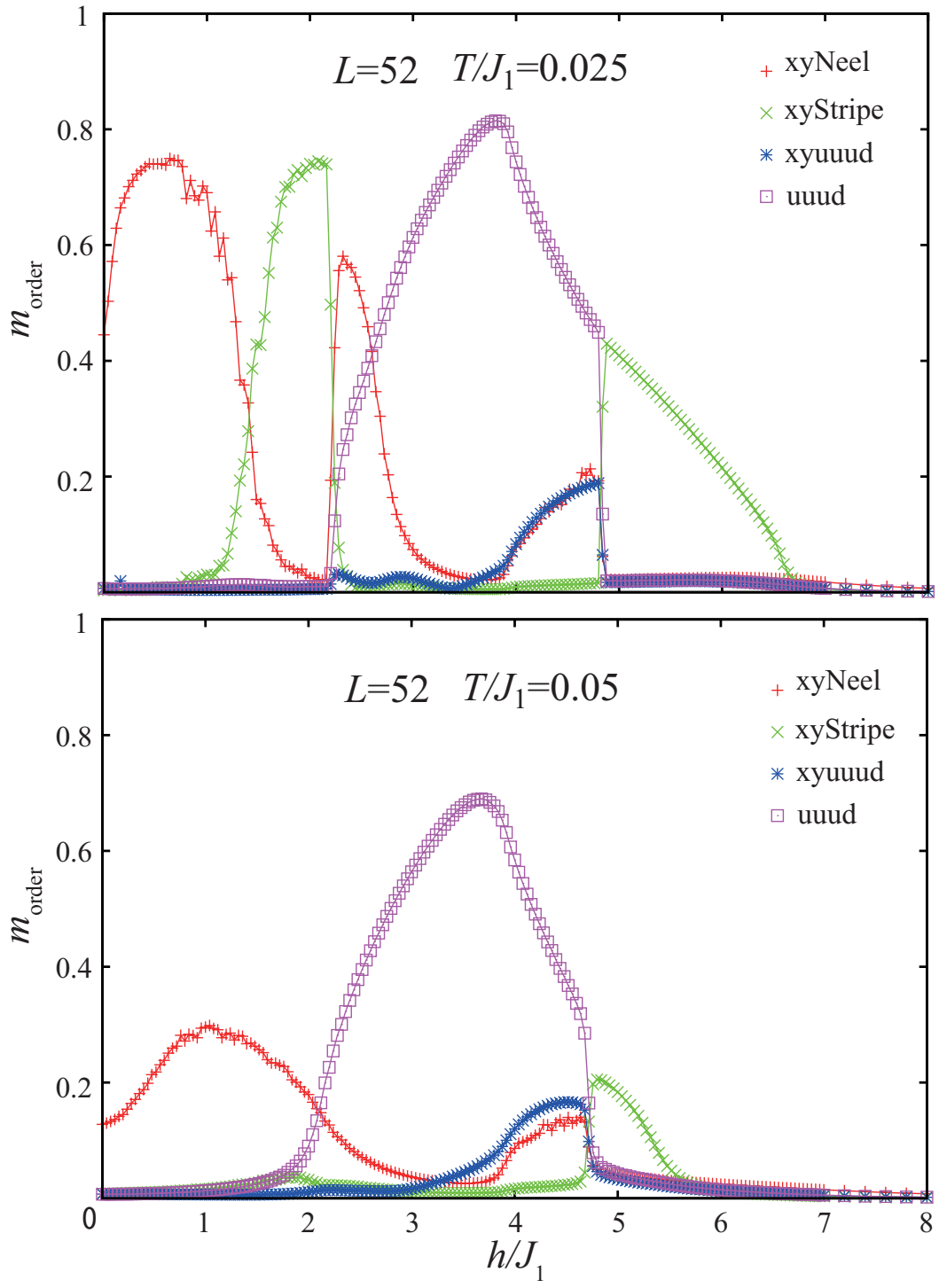


図 3.20: 各オーダーパラメータの磁場依存性．上図が図 3.18 の破線 (3)，下図が破線 (4) に対応．

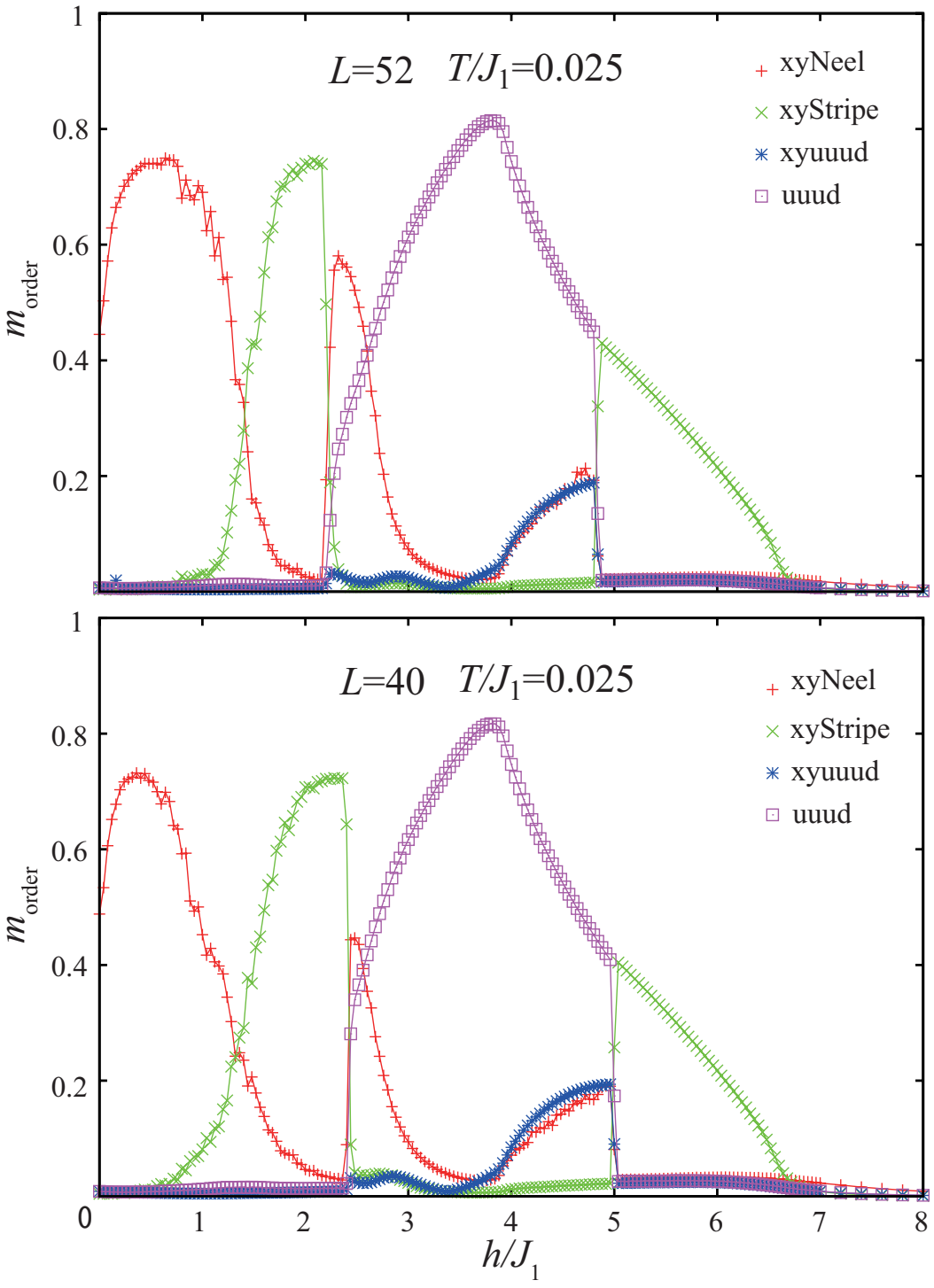


図 3.21: 各オーダーパラメータの磁場依存性の L 比較．$L = 52$ と 40 で差はほとんど見られない．

3.2.2　スナップショットによる解析

次に MCS のスナップショットを調べた．図 3.22∼3.26 に上図に $S^x - S^z$ 空間の，下図に $S^x - S^y$ 空間のスピンの分布を載せた．

• 図 3.22(Neel 相) と 3.23(Stripe 相) から，xy 成分は Neel,Stripe 的な構造を持ち，z 成分は正になる割合が多いだけで特にオーダーのようなものは見られないことがわかる．

• 図 3.24(Y-like 相) では xy 成分は Neel 的であり，z 成分は uuud 構造になる．

• 図 3.25(uuud 相) から xy 成分はバラバラでオーダーのようなものはないが，z 成分は uuud 構造になることがわかる．しかし，down(青矢印）の位置はオーダーしているわけではなく，ずれている箇所が存在する．そのため，4 部分格子構造を持たない．uuud 相のその他のスナップショットを確認しても基本的に 4 部分格子構造のオーダーはない．

• 図 3.26(V-like 相) では xy 成分は，S^x が負（青矢印）の周りのスピンがおおよそ正（赤）の構造を持っており，また z 成分はおおよそ uuud 構造になっている．また uuud 相と同様に，4 部分格子構造を持たない．

また本博士論文には載せていないが，Y-like 相においても他のスナップショットを見てみると，部分格子構造のオーダーはない場合がある．これは L=24,64 においても同様であった．

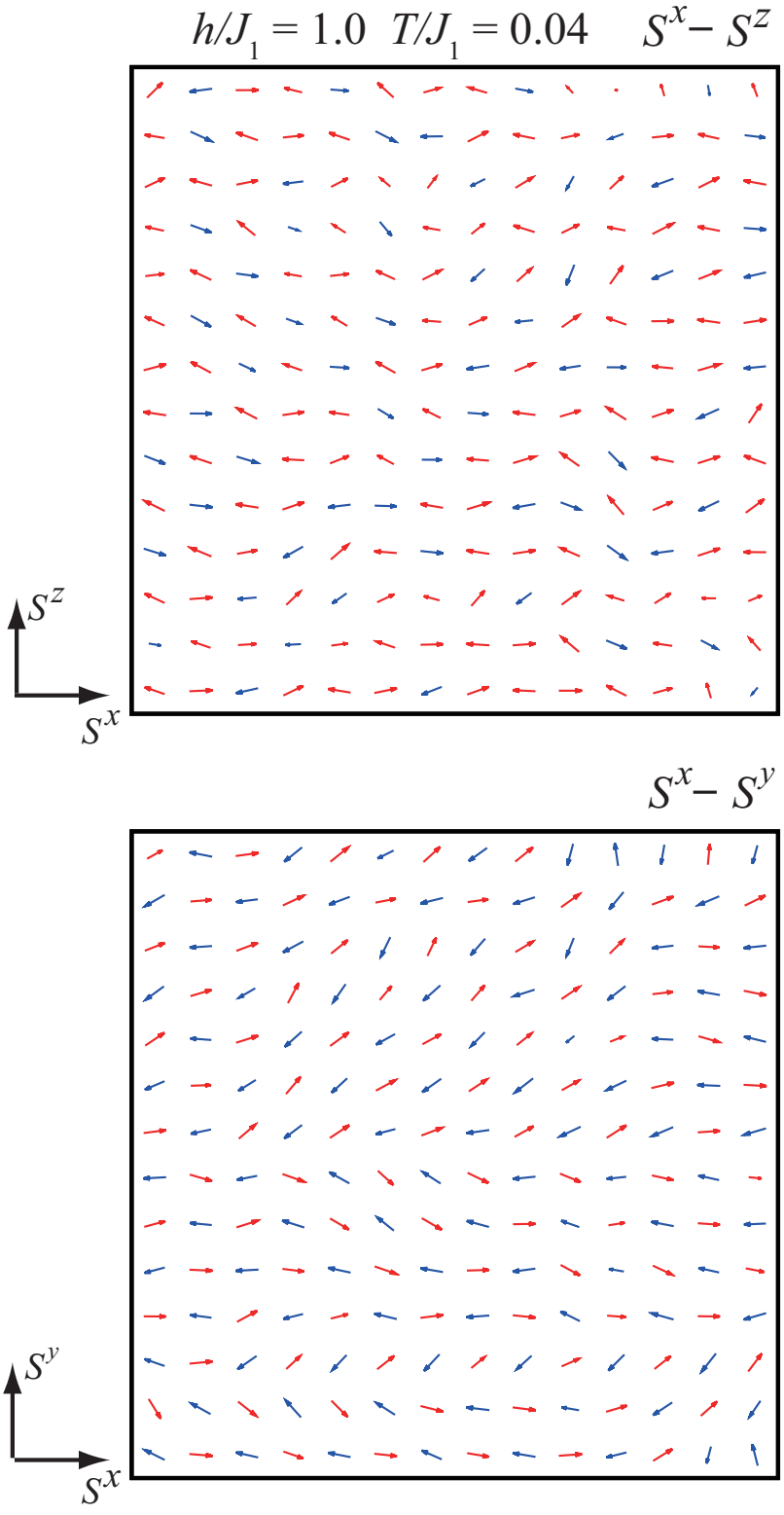


図 3.22: 52×52site のうちの 14×14site の MCS のスナップショット (図 3.18 の ① の位置．Neel 相)．上図は S^z が正が赤，負が青矢印．下図は S^x が正が赤，負が青矢印．

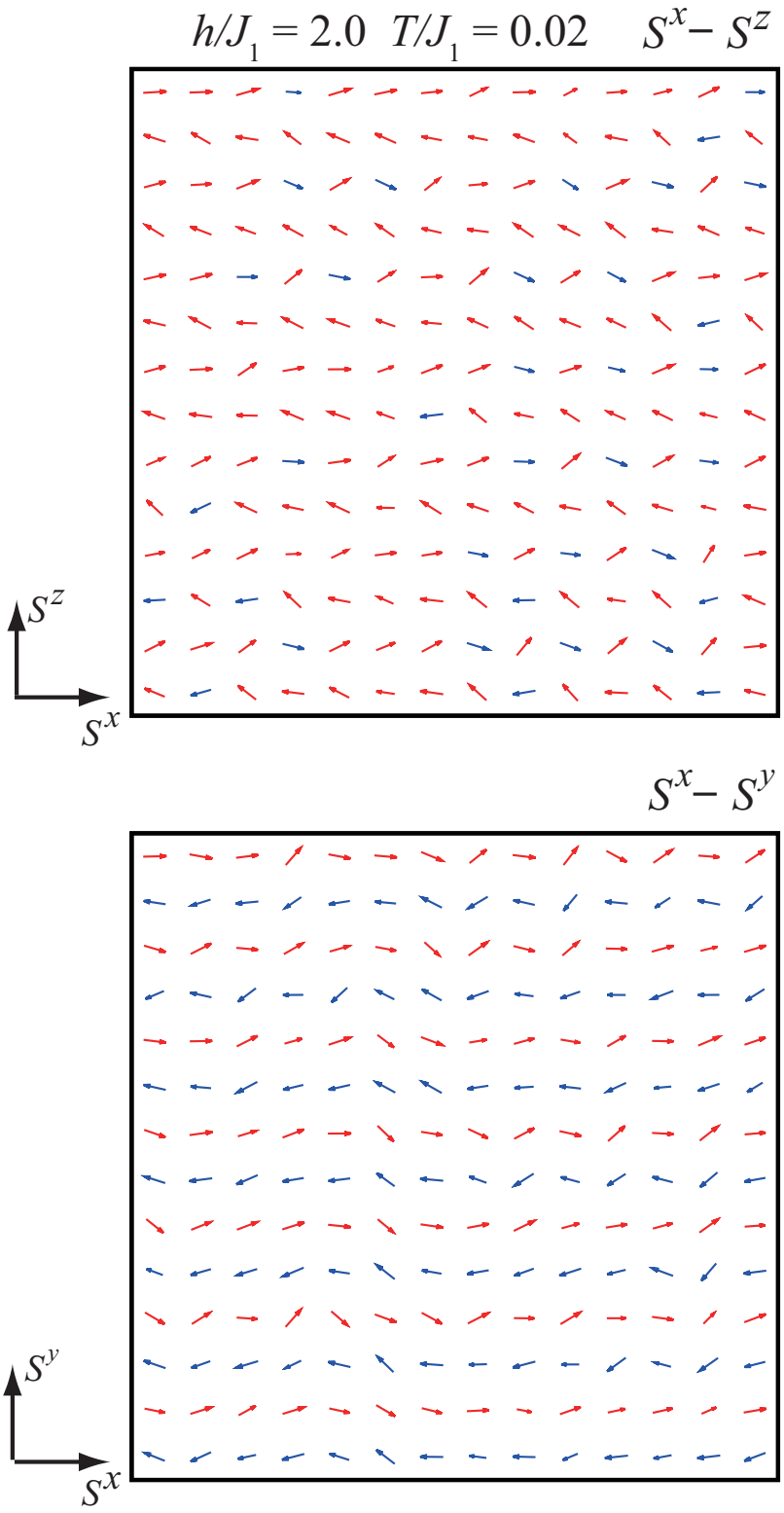


図 3.23: 52×52site のうちの 14×14site の MCS のスナップショット (図 3.18 の ② の位置．Stripe 相)．上図は S^z が正が赤，負が青矢印．下図は S^x が正が赤，負が青矢印．

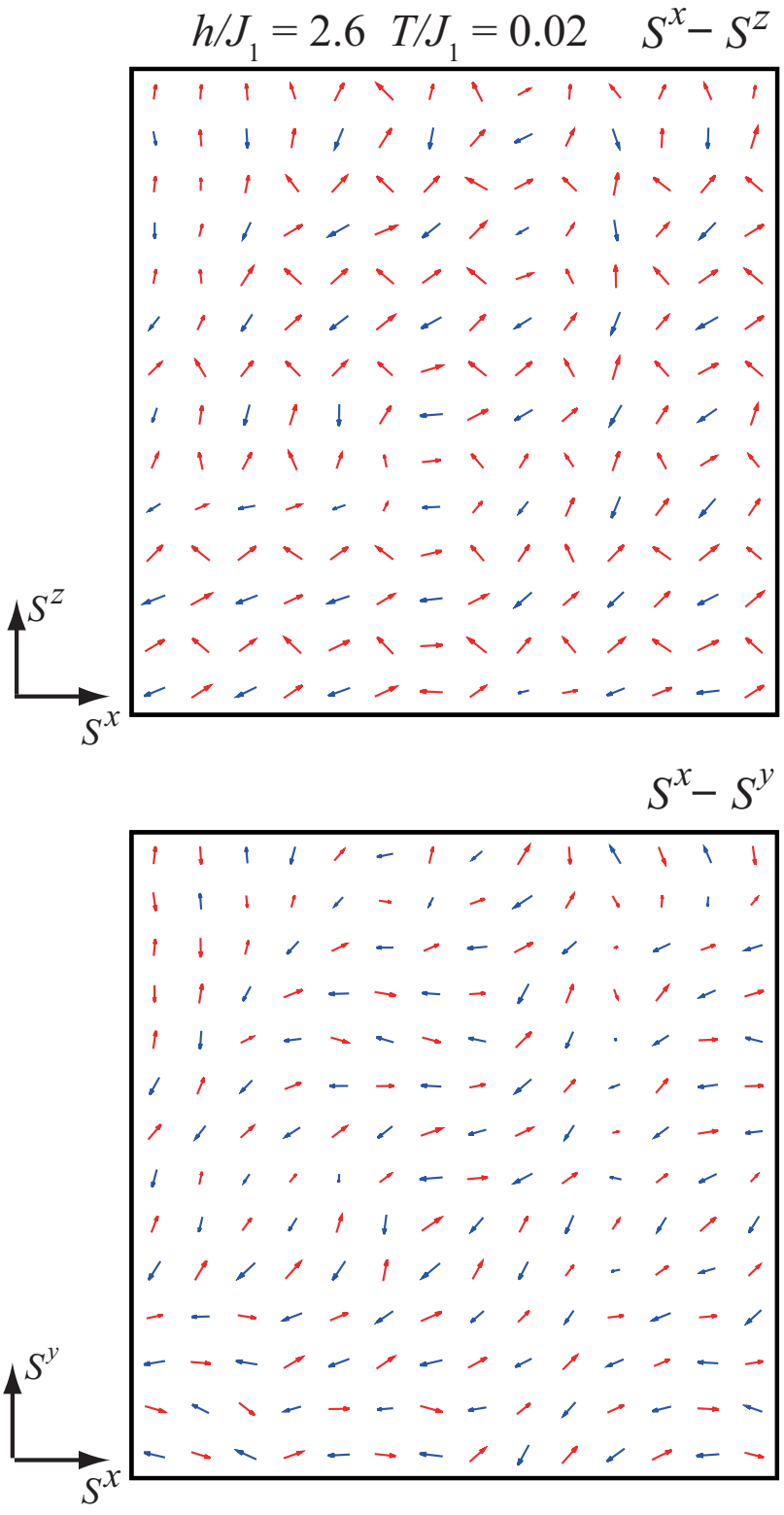


図 3.24: 52×52site のうちの 14×14site の MCS のスナップショット (図 3.18 の ③ の位置．Y-like 相)．上図は S^z が正が赤，負が青矢印．下図は S^x が正が赤，負が青矢印．

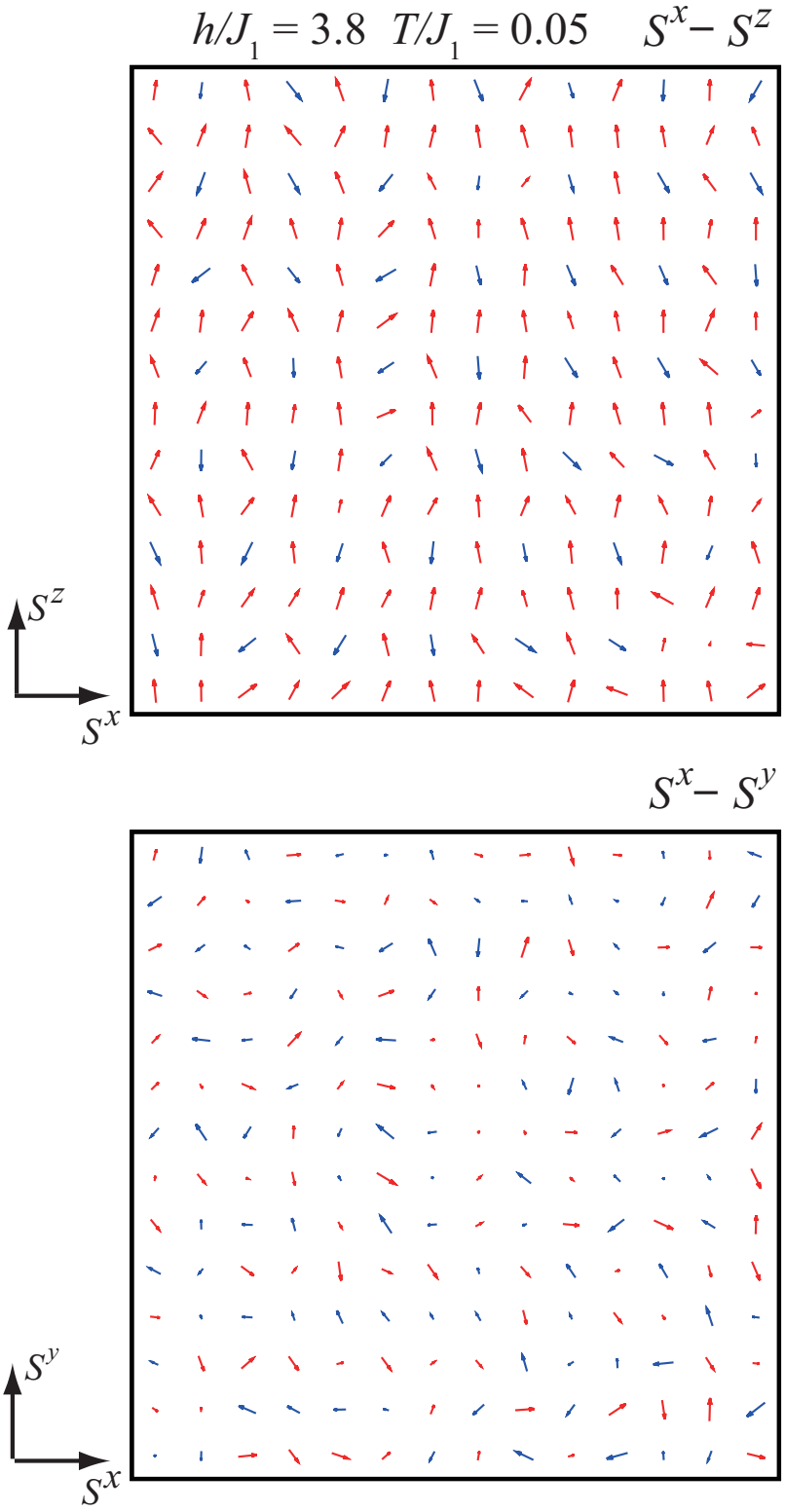


図 3.25: 52×52site のうちの 14×14site の MCS のスナップショット (図 3.18 の ④ の位置．uuud 相)．上図は S^z が正が赤，負が青矢印．下図は S^x が正が赤，負が青矢印．

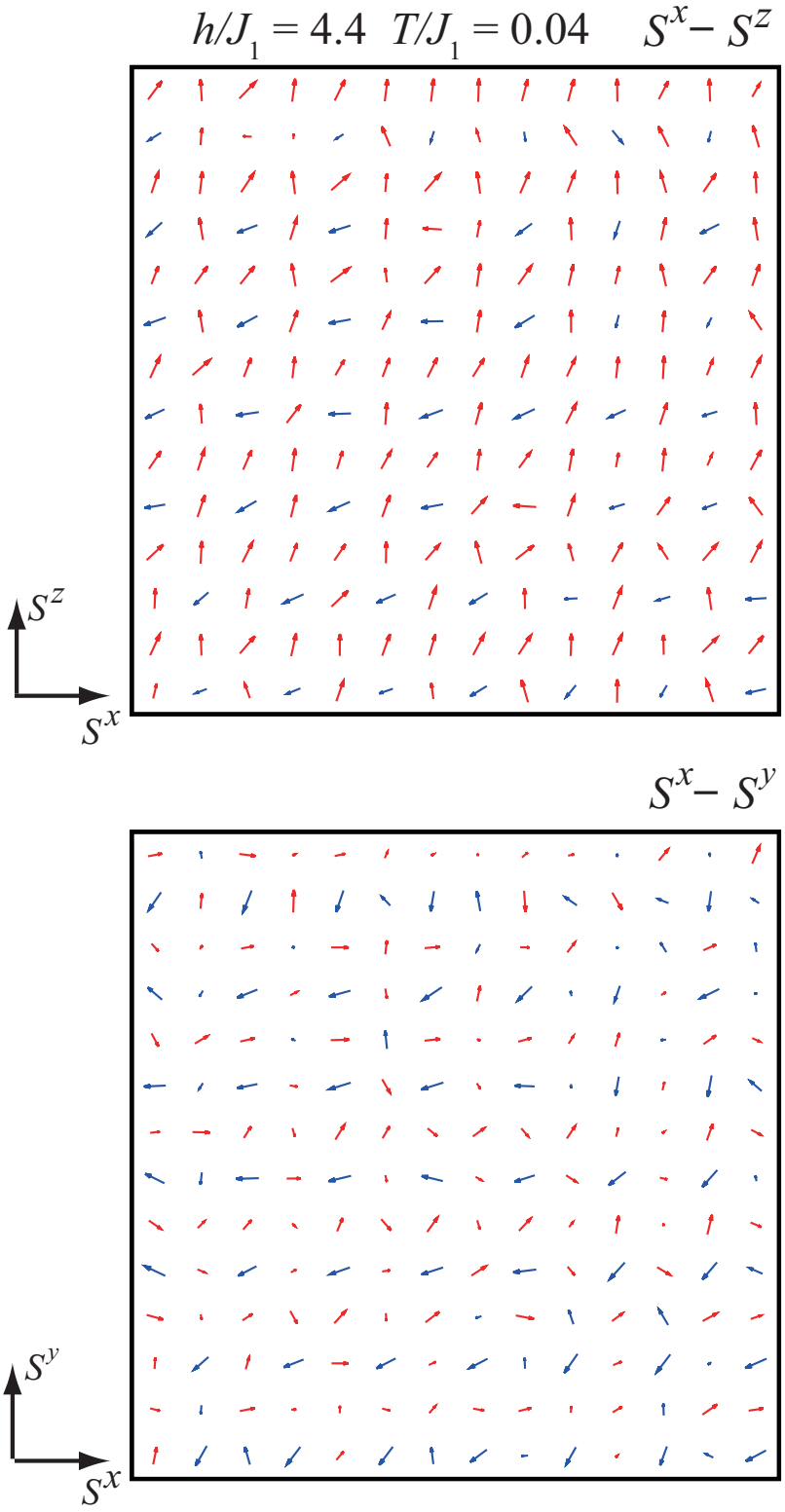


図 3.26: 52×52site のうちの 14×14site の MCS のスナップショット (図 3.18 の ⑤ の位置．V-like 相)．上図は S^z が正が赤，負が青矢印．下図は S^x が正が赤，負が青矢印．

3.2.3 Y-like，uuud，V-like 相について

4 部分格子のオーダーが無い原因として以下のようにイジングモデルを考えることで理解できる．図 3.27 にエネルギーの等しい uuud 構造の例を載せた．この縮退は $L \times L$ の周期的境界条件で，$8 \times (L-2)$ 通りあり，その中で 4 部分格子のオーダーを持つ構造はわずか 4 通りしかない．$8 \times (L-2)$ 通りの uuud 構造は全て一次元的に up-down-up-down 構造と up-up-up-up 構造が交互に配列した構造であることがわかる．ここで up-down-up-down 構造のみに注目すると，一次元のイジング反強磁性モデルと等価であることがわかる．一次元のイジングモデルは絶対零度まで長距離秩序が存在しないことが厳密に示されている．このことより，J_1-J_2 正方格子イジングモデルの uuud 構造も絶対零度まで長距離秩序が存在しないことが予想でき，さらにハイゼンベルグモデルでも同様だと思われる．以上，Y-like,uuud,V-like 相が 4 部分格子オーダーが無いことについて理論的な補足をした．これらの 3 つの構造は z 成分に 4 部分格子オーダーは無いが，z 成分に向きたがる特徴を持っている．これは固体でもない液体でもない中間の特徴を持つスピンネマチック（スピン液晶）状態として知られている．

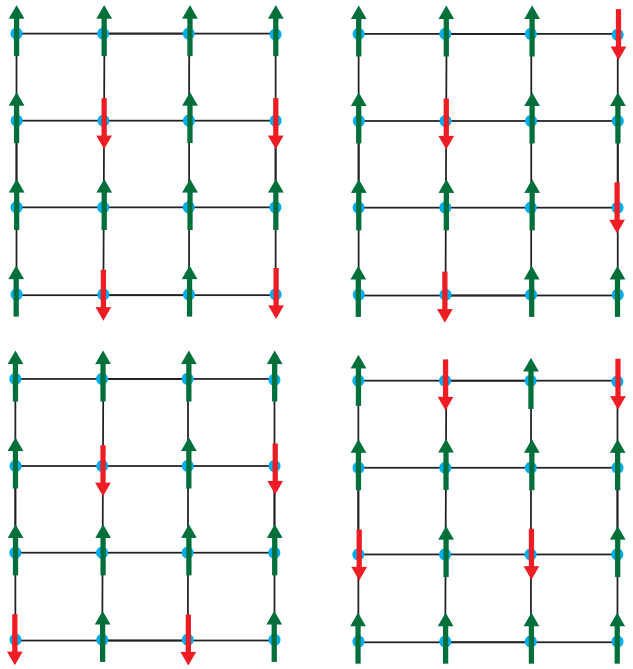


図 3.27: イジングモデルの uuud 構造の例．$8 \times (L-2)$ 通り存在する．

3.2.4　本節のまとめ

J_1-J_2 正方格子の古典ハイゼンベルグを MCS を用いてフラストレーションが最強になる $J_2/J_1 = 0.5$ において磁場中有限温度の相転移について調べた．その結果 Neel,Stripe,Y-like,uuud,V-like 相の 5 つの相を見つけ，このうち Y-like,V-like 相は今回新たに発見した相である．さらに Y-like,uuud,V-like 相は z 成分が 4 部分格子オーダーをしておらず，スピンネマッチック状態であることも新たに発見した．また Y-like 相と Stripe 相間，V-like 相と Stripe 相間は一次転移的な相転移であることを示し，これがフラストレーション系特有のスピンフロップ現象であることも説明した．

3.3　本章のまとめ

J_1−J_2 正方格子ハイゼンベルグモデルの量子スピン (S=1/2) 系と古典スピン系の解析を行った．量子スピン系は DMRG+SSD 法を用いて基底状態について計算し，古典スピン系は MCS を用いて磁場中有限温度の相転移について調べた．その結果量子スピン系では従来知られている Neel,Stripe,PVBC,uuud 相だけでなく今回新たに Ψ 相が発見された．また Y-like 相,V-like 相といった新たな相の存在を示唆した．古典スピン系においては Neel,Stripe,Y-like,uuud,V-like 相が明瞭に確認できた．このうち，Y-like,V-like 相は今回新たに発見された新相である．このことから量子スピン系においても Y-like,V-like 相の存在が強く示唆された．さらに Y-like,uuud,V-like 相の 3 相は量子スピン系とは異なり，z 成分の 4 部分格子オーダーが無く，スピンネマチック状態であることが確認できた．また量子系古典系ともにフラストレーションが誘発するスピンフロップ現象を確認した．

第4章　$S = 1/2$チェッカーボード格子の磁化過程解析

チェッカーボード格子は三次元系の代表的なフラストレーション格子であるパイロクロア格子の二次元版であることでも注目され，また籠目格子と類似する特徴を持つ興味深い格子であること，さらに，J_1–J_2 正方格子と類似の構造を持つが古典スピン系ではチェッカーボード格子の方が基底状態の縮退が多く残り，量子スピン系では強い量子効果が期待できることを第一章で紹介した．特に籠目格子で理論的に予測されている 0, 1/9, 1/3, 5/9, 7/9 の多段プラトーがチェッカーボード格子でも同様に得られるかどうか興味深い．

本章では DMRG+SSD 法によって得られた $S = 1/2$ チェッカーボード格子の磁化計算結果と磁気構造について述べる．ここでチェッカーボード格子の場合，第 2 章で説明した図 2.8 の二次元クラスターでは第二隣接交換相互作用の入れ方が二通り存在する．そこで今回は図 4.1 のようにクラスター中心部に対角線が入らないようにした．

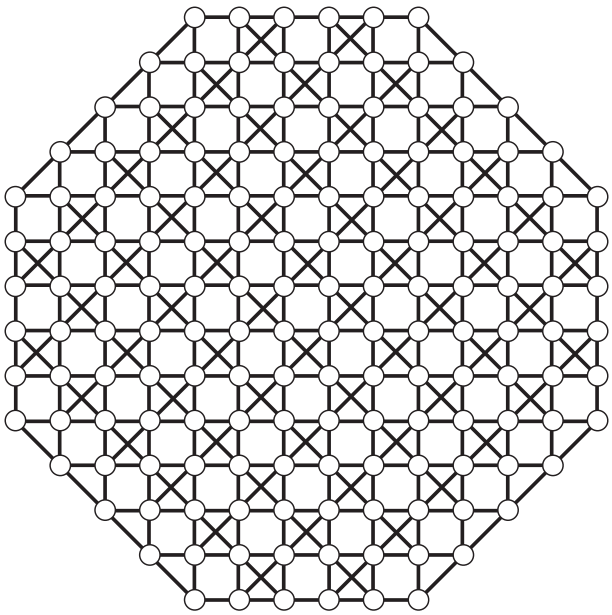


図 4.1: 今回用いた p-14 クラスターのチェッカーボード格子

4.1　シリンダー法による磁化計算

まず初めに，J_1-J_2 正方格子と同様に，SSD 法を用いないで DMRG 計算を行い，本モデルの境界条件の影響について調べた．形状は L_x 方向は OBC，L_y 方向は PBC(シリンダー状) の計算を行った．図 (4.2) が $L_x=12$，$L_y=6$ と $L_x=16$，$L_y=8$ の 2 種類 $(N=72,128)$ の計算結果である．双方を比較すると，$0, 1/2$ プラトーについてはどちらも確認できるが，それ以外については不一致がみられる．特に，$L_x=16$，$L_y=8$ では大きな $1/4$ プラトーが確認できるが，$L_x=12$，$L_y=6$ にはみられない．このように本モデルも J_1-J_2 正方格子同様に OBC でも PBC でも解析するのは困難なため，新しい手法である SSD 法の採用が重要となる．

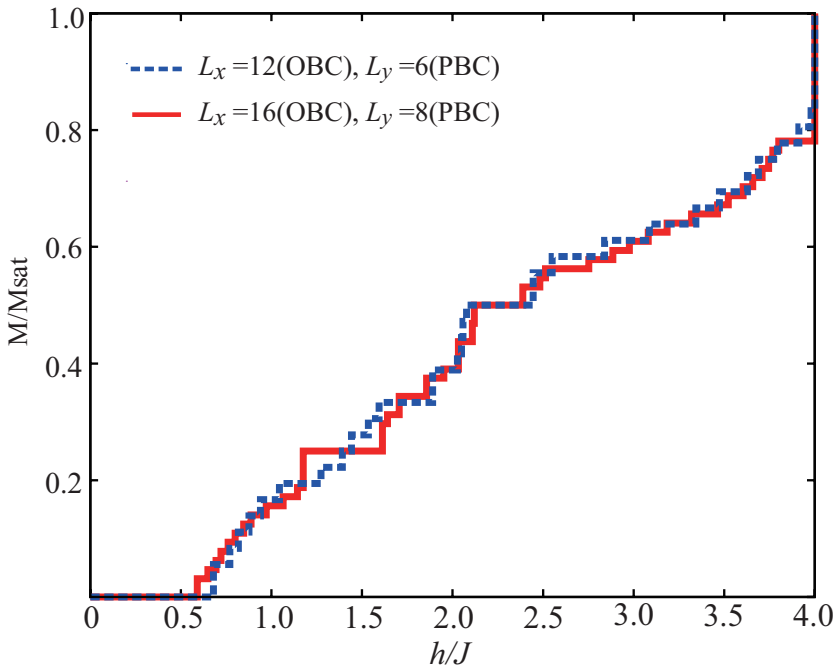


図 4.2: シリンダー法による磁化過程計算結果

4.2 DMRG+SSD 法による磁化計算

本手法により得られた磁化過程が図 4.3 である．0, 1/4, 3/8, 1/2, 3/4 の 5 つの磁化プラトーが確認できた．図中の数字がそのプラトーに対応する．また 1/4, 3/8, 1/2 プラトーは一次転移的であった．表 4.1 に各磁化プラトーのおおよその相転移点とプラトー幅をまとめた．以下では各プラトー相の磁気構造について述べる．

表 4.1: 各磁化プラトーの転移点とプラトー幅

磁化	h_{c1}	h_{c2}	width
0	0	0.6	0.6
1/4	1.2	1.8	0.6
3/8	1.85	2.0	0.15
1/2	2.15	2.75	0.6
3/4	3.75	4.0	0.25

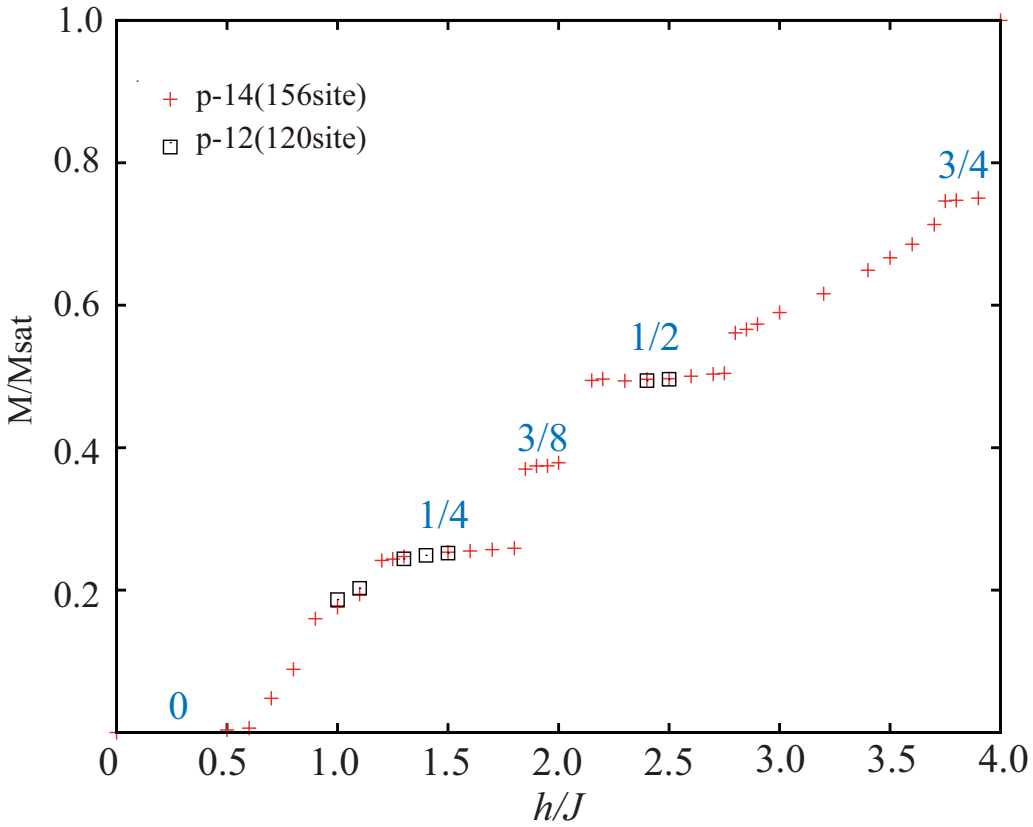


図 4.3: DMRG+SSD 法による磁化過程．図中の数字がプラトーの磁化の値に対応する．

4.2.1　0, 1/4, 1/2, 3/4 磁化プラトー相

本モデルでは 0, 1/4, 3/8, 1/2, 3/4 の多段プラトーが確認できた．ここでは 0, 1/4, 1/2, 3/4 の 4 つの磁化プラトーの磁気構造について述べる．図 4.4 が各プラトー相の $<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$ と $<S_i^z>$ の分布である．SSD 法の解析で重要となるクラスターの中心部の 6 × 6site のみ表示した．また全てクラスターサイズ p-14 での結果である．(a)∼(d) を見ると，どれも 4 つのスピンで構成される $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 0, 1, 2$ の Plaquette が秩序した構造であることがわかる．

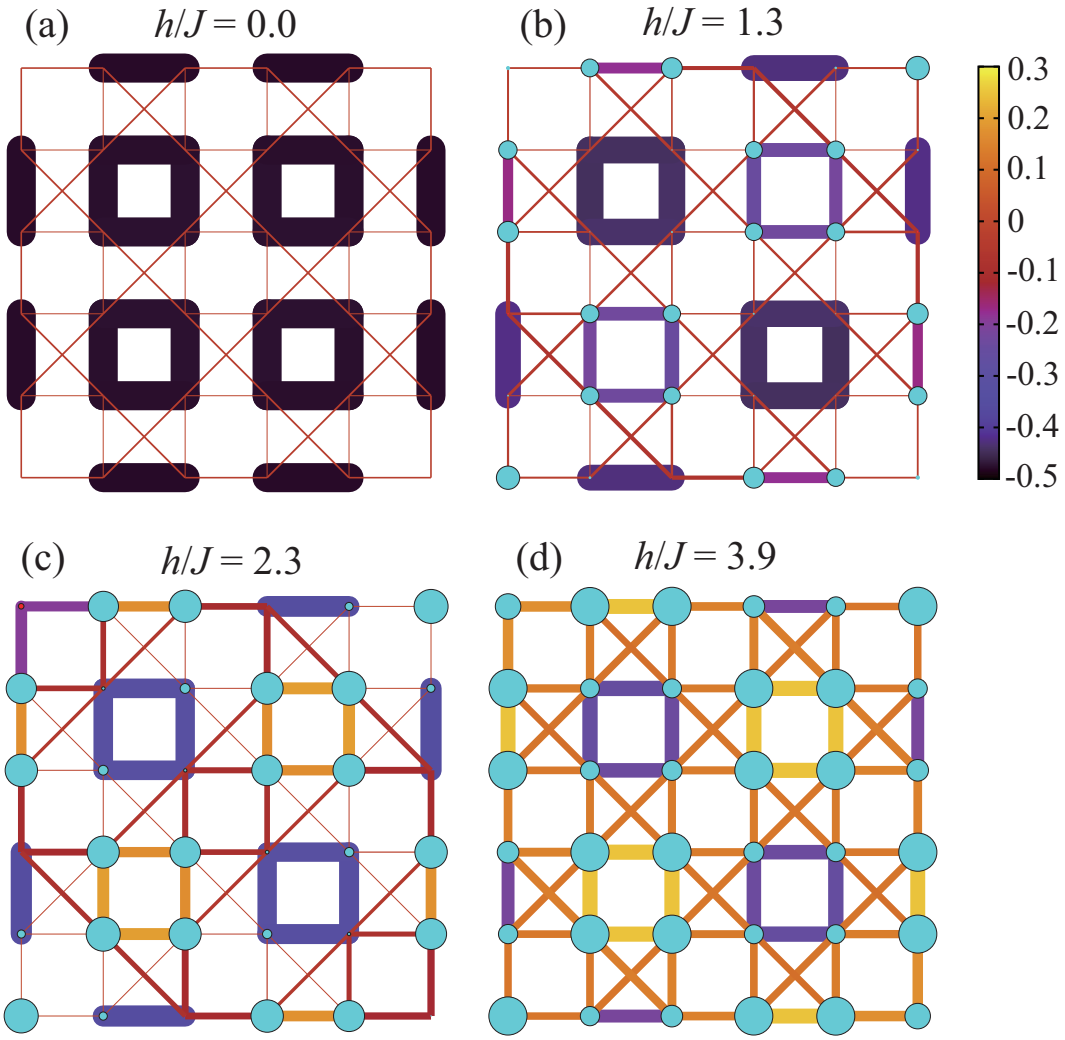


図 4.4: 各プラトー相の磁気構造．(a) 0，(b) 1/4，(c) 1/2，(d) 3/4 プラトー相．線の太さと色は $<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$ の大きさと符号を表し，丸の直径が $<S_i^z>$ の大きさを表す．

(a) は第一章で説明したように他の理論結果と同様に PVBC が明瞭に確認できる．今回新たに見つかった新相である 1/4 プラトー相は (b) のように $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 0$ と 1 の 2 種類の Plaquette が秩序した構造になっていることが確認できる．1/2 プラトー相は J_1-J_2 正方格子で確認された uuud 構造ではなく，$S^z_{4\mathrm{spin}} \approx$

0 と 2 の 2 種類の Plaquette が秩序した構造である．最後に 3/4 プラトー相は第一章でも説明した通り，厳密な固有状態となる，$S^z_{\rm 4spin} = 1$ と 2 の 2 種類の Plaquette が秩序した構造となった．また本手法で得られた 3/4 プラトー相のエネルギーと厳密解のエネルギーを比較すると，本数値計算結果が 0.35%大きな値になる程度であり，本モデルにおいても SSD 法の適用が妥当であることが分かる．

4.2.2 3/8 磁化プラトー相

次に 3/8 磁化プラトー相について述べる．3/8 磁化プラトー相は他のプラトー相に比べ長周期的な構造になる．図 4.5 が $<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$ と $<S^z_i>$ の分布である．磁気構造は 3 種類の Plaquette が秩序した構造とみなすことができる．$S^z_{\rm 4spin} \approx 0$ と 1 が 1:3 の割合で秩序している．ここで $S^z_{\rm 4spin} \approx 1$ は 2 種類あり，1/4 プラトー相と同類のものと uuud 構造 like のものである．

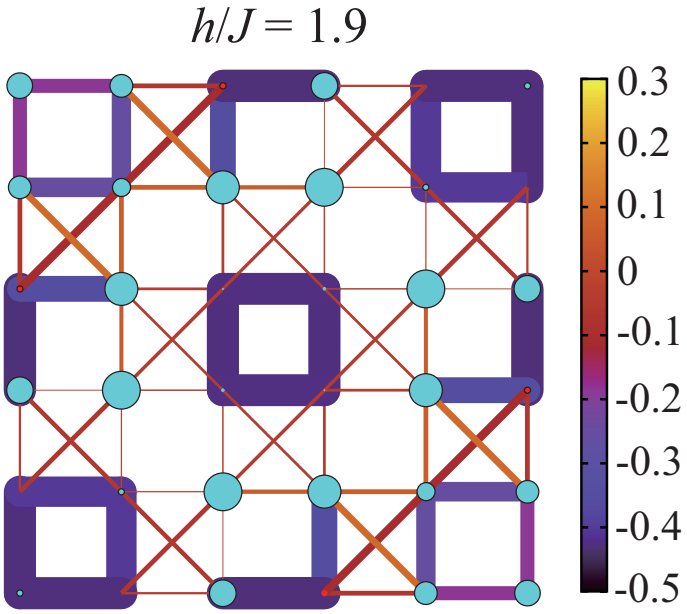


図 4.5: 3/8 プラトー相の磁気構造．線の太さと色は $<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$ の大きさと符号を表し，丸の直径が $<S^z_i>$ の大きさを，色が向き（赤が負，青が正）を表す．

4.2.3　プラトー相のまとめ

図 4.6 に各プラトー相の模式図を載せた．ここで A は $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 0$ の，B は $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 1$ の，C は uuud 構造の，D は $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 2$ の Plaquette を表している．また第一章で説明したように 3/4 プラトー相は (e) の構造が厳密な固有状態である (ただし，境界条件により (e) 以外の構造もなり得る)．このことからも (b)∼(d) の構造が磁場に対して安定であることが類推できる．

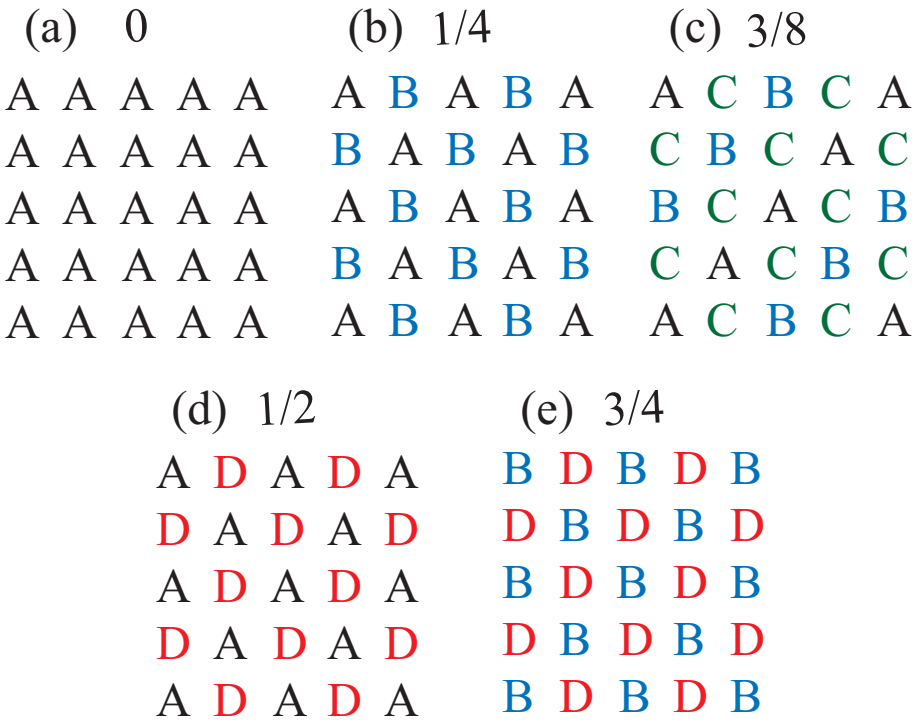


図 4.6: 各プラトー相の模式図．A : $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 0$，B : $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 1$，C : $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 1$，D : $S^z_{4\mathrm{spin}} \approx 2$.

4.3　他モデルとの比較

ここでは本モデルと籠目格子，J_1-J_2 正方格子の比較を行う．

4.3.1　籠目格子との類似性と差異

第一章でも紹介した籠目格子で予測されている 1/3, 5/9, 7/9 プラトーの磁気構造は図 1.9 のようになり，$S^z \approx 1/2$ の monomer スピンと，それらに囲まれた 6 つのスピンで構成される $S^z_{6\mathrm{spin}} \approx 0, 1, 2$ の Plaquette が秩序化した構造になる．この構造は，チェッカーボード格子の 1/2, 3/4 プラトーと同類の構造

であり，双方の差はチェッカーボード格子では Plaquette が 4 つのスピンで構成，籠目格子では 6 つのスピンで構成されている点だけである．次に籠目格子の 1/9 プラトーは Z_3 スピン液体と予測されているが，今回得られたチェッカーボード格子の 1/4 プラトー相は 4 重縮退を持つ PVBC である．この差については以下のように考えられる．もし籠目格子の 1/9 プラトー相で $S^z_{\rm 6spin} \approx 0$ の Plaquette が秩序化した場合，残りの monomer スピンが $S^z \approx 1/4$ にならなければならず，この monomer スピンは磁場に対して $S^z \approx 1/2$ まで連続的に増加可能であるために，この構造は磁場に対して安定ではない．一方，チェッカーボード格子では籠目格子での monomer スピンに対応するスピンは図 4.4(b) のように 4 つのスピンで構成される $S^z_{\rm 4spin} = 1$ の Plaquette であり，1 スピンあたり $S^z \approx 1/4$ で安定化することが可能である．そのため，今回新たに発見した 1/4 はチェッカーボード格子特有の磁化プラトー相である．また同様に籠目格子では 2/9 プラトーは安定構造になれないため，3/8 プラトー相もチェッカーボード格子特有の磁化プラトー相と考えられる．

4.3.2 J_1-J_2 正方格子との類似性と差異

$J_2/J_1 \approx 0.5$ の J_1-J_2 正方格子とチェッカーボード格子の零磁場基底状態は PVBC になるという同様の結果になった．ただし，チェッカーボード格子では明瞭な PVBC になるが (図 4.4(a) 参照)，J_1-J_2 正方格子はスピン-スピン相関 ($<\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j>$) にわずかな差が出る PVBC である (図 3.8 参照)．この差は，この Plaquette は対角スピン間の相関は正であり，J_1-J_2 正方格子では J_2 が反強磁性的であるために，PVBC の安定化を妨げることに由来する．次に 1/2 プラトーはどちらの格子も確認されたが，J_1-J_2 正方格子は uuud 構造 (図 3.11 参照) であり，チェッカーボード格子は PVBC である (図 4.4(c) 参照)．この差の原因も対角スピン間の相関で説明できる．uuud 構造は up スピン-up スピン間と up スピン-down スピン間の相関は正と負であり，J_2 によるエネルギーを打ち消しあっているのに対し，チェッカーボード格子の PVBC は $S^z_{\rm 4spin} \approx 0$ と 2 の 2 種類の Plaquette どちらも対角スピン間の相関は正であるために，J_1-J_2 正方格子では安定しない．以上のように，チェッカーボード格子は J_1-J_2 正方格子に比べ，磁場の有無に関わらず PVBC が安定化されることがわかる．

4.4 本章のまとめ

$S = 1/2$ チェッカーボード格子の磁性を SSD+DMRG 法を用いて解析した．その結果，0, 1/4, 3/8, 1/2, 3/4 の磁化に明瞭なプラトーが確認された．ここで 1/4 と 3/8 プラトー相は今回新たに発見した相である．また 3/4 プラトー相は厳密解が知られており，今回の数値計算結果とのエネルギー差はわずかに 0.35%になることがわかった．このことより，本モデルにおいても SSD 法の適用は妥当であることがわかる．また籠目格子との比較により，1/2, 3/4 プラトー相は籠目格子の 1/3, 5/9, 7/9 プラトー相と対応関係があることを示し，さらに 1/4 と 3/8 プラトー相はチェッカーボード格子特有の相であることも示した．

第5章　厳密解を持つ新奇 $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデル

量子スピン液体の探索は長年研究され続けているにもかかわらず，二次元以上のモデルに対しては，厳密な量子スピン液体状態は一部を除き見つかっていない [89]．Kitaev model は厳密な量子スピン液体になることで有名であるが，その相互作用は極端な異方性を持っており，現実の磁性物質に適用するには少し無理があるように感じる．磁性体の理想的な相互作用として考えられるハイゼンベルグモデルに限定すると，二次元以上では第一章で紹介した Shastry-Sutherland 格子のような dimer 系で厳密解が求められているが，その基底状態はスピン液体ではなく VBS である．そこでここでは通常とは逆に，RVB 状態が基底状態になるモデルが無いか考えることから始めてみる．

図 5.1 が正方格子における RVB 状態の描像である．任意の VB カバリング状態を $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \cdots$ とするとその線形結合が RVB 状態になる．この状態が基底状態になるモデルを探すのは容易なことではないが，$\phi_a, \phi_b, \phi_c, \cdots$ の一つ一つが基底状態になるモデルなら探せば見つかるだろうと考えた．そこで以下の条件を持つモデルを探し発見した．

1. $S = 1/2$ の等方的なハイゼンベルグモデルである．
2. ２次元である．
3. 厳密に基底エネルギーや基底状態が計算可能．
4. 無限に縮退した非磁性基底状態を持つ．
5. 構造が単純であり，モデル物質の作成が期待できる．

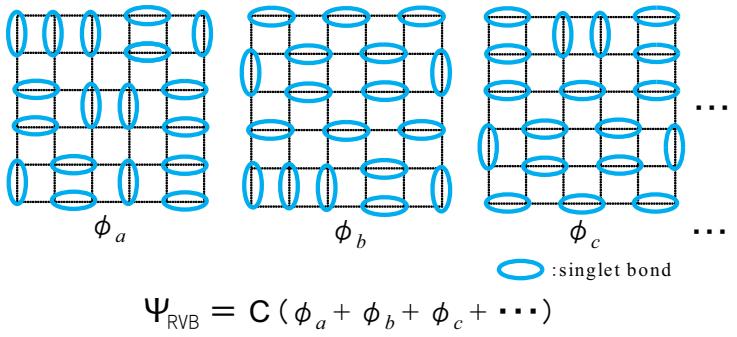


図 5.1: RVB 状態の描写

5.1　格子とハミルトニアン

前項の 1 ～ 5 の条件を満たすモデルを探す過程で，VB(dimer) カバリングが可能な格子を少しだけ変形（格子辺を図 5.2(a) のようなダイヤモンド型に変形）するだけで次元によらず全て厳密な非磁性基底状態を持つモデルになることがわかった．具体的には図 5.2(c),(d) のような Square diamond lattice や Hexagonal diamond lattice である．また図 5.2(b) のダイヤモンド鎖と呼ばれる 1 次元鎖も該当し，過去に厳密解について調べられている [90].

本モデルのハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= J\sum_{<i,k>}\mathbf{S}_i\cdot(\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d1})}+\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d2})})+J_\mathrm{d}\sum_k\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d1})}\cdot\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d2})} \\ &= J\sum_{<i,k>}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{T}_k+J_\mathrm{d}\sum_k\left(\frac{|\mathbf{T}_k|^2}{2}-S(S+1)\right), \end{aligned} \tag{5.1}$$

となる．ここで J と J_d は dimer-monomer 間相互作用と dimer 内相互作用である．$\mathbf{S}_i$ と $\mathbf{S}_k^{(\mathrm{dj})}$ は $S=1/2$ の量子スピンを表し，$\mathbf{T}_k\equiv\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d1})}+\mathbf{S}_k^{(\mathrm{d2})}$ である．また式 (5.1) の S は 1/2 である．

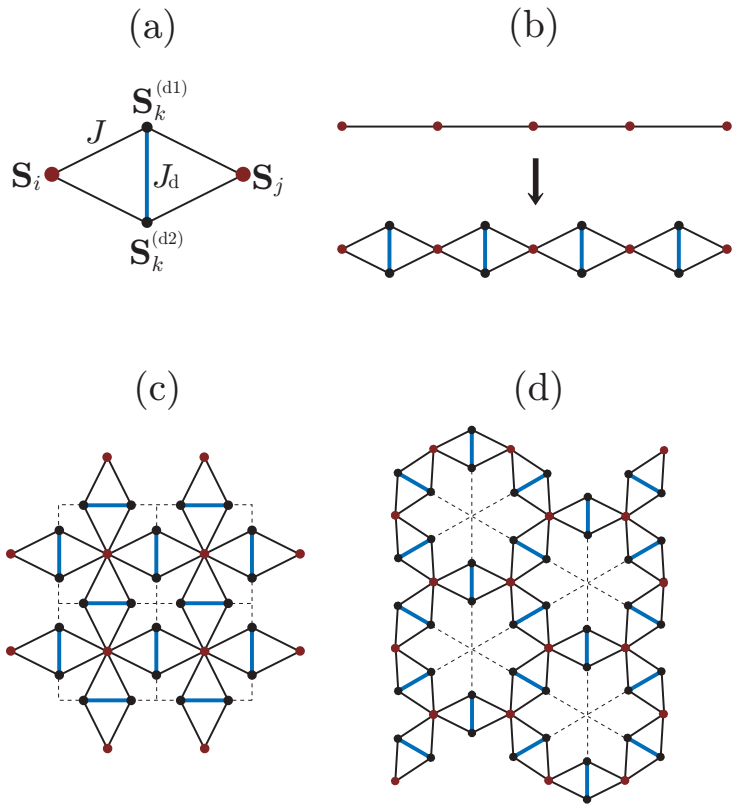


図 5.2: (a) ダイアモンド型，(b) ダイヤモンド鎖，(c) Square diamond lattice，(d) Hexagonal diamond lattice.

5.2　基底エネルギーと基底状態

本モデルのハミルトニアン式 (5.1) は $[H, \mathbf{T}_k^2] = 0$ $(\mathbf{T}_k^2 = T_k(T_k+1))$ が成り立つために，固有状態を T_k の組で特徴づけることができる．T_k は 0 か 1 のどちらかの値をとる．ここでハミルトニアンは以下のように部分ハミルトニアン h_i に分解すると，

$$H = \sum_i^N h_i, \tag{5.2}$$

変分原理により，

$$E_{(\min)} \geq \sum_i^N e_{i(\min)} \tag{5.3}$$

が成り立つ．もし，h_i の基底エネルギー $e_{i(\min)}$ が厳密に求まり，且つ，式 (5.3) の等号が成り立つ場合，H の基底エネルギー $E_{(\min)}$ も厳密に求めることができる．ここで有名な可解モデルである Majumdar-Ghosh, Sawtooth-Chain, Shastry-Sutherland model などでは全て h_i を三角形 1 個にすることにより厳密解を求めている [91]．一方，本モデルは部分格子を図 5.3 のように，h_i を式 (5.4) のようにとることで厳密に計算することができる．

$$h_i = J\sum_k^{n_\mathrm{d}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{T}_k + \frac{J_\mathrm{d}}{2}\sum_k^{n_\mathrm{d}} \left(\frac{|\mathbf{T}_k|^2}{2} - S(S+1) \right). \tag{5.4}$$

ここで n_d は h_i 内にある dimer の数である．また dimer 内相互作用は $J_\mathrm{d}/2$ であることに注意．これは式 (5.2) の和が dimer ボンドを 2 回カウントするためである．H と同様に h_i も $[h_i, \mathbf{T}_k^2] = 0$ が成り立つために，

$$h_i(n_\mathrm{t}) = J\sum_{k=1}^{n_\mathrm{t}} \mathbf{S}_i \cdot \mathcal{T}_k + \frac{1}{8}J_\mathrm{d}(4n_\mathrm{t} - 3n_\mathrm{d}), \tag{5.5}$$

と書き換えることが可能である．ここで $\mathcal{T}_k$ は $S = 1$ の有効スピン，n_t は h_i 内にある $T_k = 1$ の dimer の合計数であり，$0 \leq n_\mathrm{t} \leq n_\mathrm{d}$ となる．式 (5.5) の右辺の第二項は定数であり，第一項のみに注目すると，$S = 1/2$ のスピン一

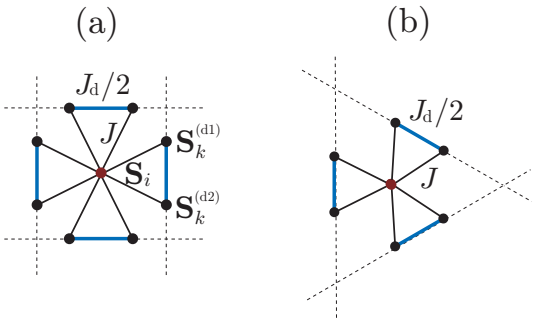


図 5.3: 部分格子　(a):$n_\mathrm{d} = 4$ の場合，(b):$n_\mathrm{d} = 3$ の場合

個と反強磁性的相互作用をする $n_{\rm t}$ 個の $S=1$ のスピンモデルになっていることがわかる．このモデルは Lieb-Mattis の定理 [92] から基底状態の全スピンは $S_{\rm tot}=n_{\rm t}-1/2$ になることがわかり，これを用いると簡単に基底エネルギーを求めることができる．$h_i(n_{\rm t})$ の基底エネルギーは

$$e_{\rm min}(n_{\rm t})=\begin{cases} -\frac{1}{2}J(n_{\rm t}+1)+\frac{1}{8}J_{\rm d}(4n_{\rm t}-3n_{\rm d}) & (n_{\rm t}\geq 1) \\ -\frac{3}{8}J_{\rm d}n_{\rm d} & (n_{\rm t}=0). \end{cases} \tag{5.6}$$

となる．以上から，h_i の基底エネルギーは

$$e_{\rm min}=\begin{cases} -\frac{1}{2}J(n_{\rm d}+1)+\frac{1}{8}J_{\rm d}n_{\rm d} & (J_{\rm d}<J,\ n_{\rm t}=n_{\rm d}) \\ -J+\frac{1}{8}J_{\rm d}(4-3n_{\rm d}) & (J<J_{\rm d}<2J,\ n_{\rm t}=1) \\ -\frac{3}{8}J_{\rm d}n_{\rm d} & (2J<J_{\rm d},\ n_{\rm t}=0) \end{cases} \tag{5.7}$$

となる．また $J_{\rm d}=2J$ では $n_{\rm t}=1,0$ が縮退し，$J_{\rm d}=J$ では $n_{\rm t}\geq 1$ が全て縮退する．

部分ハミルトニアンの基底エネルギーが求まったので，次は式 (5.3) の等号が $J_{\rm d}\geq J$ で成り立つことを証明する．

$J_{\rm d}>2J$ の場合

h_i の基底状態は $n_{\rm t}=0$ であり，部分格子内の全ての dimer は singlet になり，monomer は孤立した $S=1/2$ のスピンになる．この状態は monomer と dimer は一切の相関を持たないため，単純に図 5.4 のように展開でき，式 (5.3) の等号が成り立つ．この状態はダイヤモンド鎖の論文では dimer-monomer(DM) 状態と呼ばれており，ここでも同様の名称で呼ぶことにする．

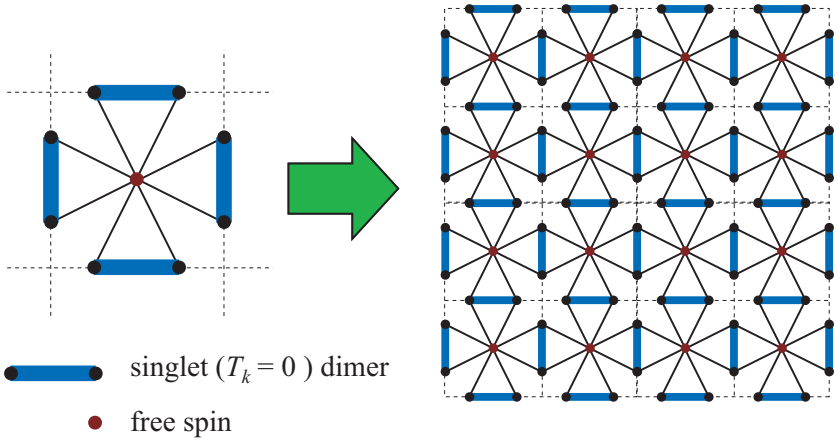


図 5.4: 部分格子から全格子への展開（$J_{\rm d}>2J$ の場合 ）

$J_{\rm d} < J$ の場合

h_i の基底状態は $n_{\rm t} = n_{\rm d}$ であり，dimer は全て $T_k = 1$ となり，また monomer は全ての dimer と相関を持つ．そのため多体効果のために式 (5.3) の等号が一般的に成り立たない．

$J < J_{\rm d} < 2J$ の場合

部分格子内に 1 個だけ $T_k = 1$ の dimer，残りは全て 0 の dimer となり，部分格子から全格子への展開は例えば図 5.5 のようになる（幾通りも存在する）．この状態はダイヤモンド鎖では tetramer-dimer（TD）状態と呼ばれている．以下ではこの状態において式 (5.3) の等号が成り立つことを証明する．3site 系 (図 5.6(a)) と 4site 系 (図 5.6(b)) を厳密に対角化すればよい．ダイヤモンド型の基底状態と基底エネルギーは

$$|gs\rangle_{\rm dia} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|t\rangle^{+}_{14}|t\rangle^{-}_{23} + |t\rangle^{-}_{14}|t\rangle^{+}_{23} - |t\rangle^{0}_{14}|t\rangle^{0}_{23}\right] \tag{5.8}$$

$$e_{\rm dia(min)} = -2J + \frac{1}{4}J_{\rm d} \tag{5.9}$$

ここで

$$|t\rangle^{+}_{ij} = |\uparrow\rangle_i|\uparrow\rangle_j \tag{5.10}$$

$$|t\rangle^{0}_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_i|\downarrow\rangle_j + |\downarrow\rangle_i|\uparrow\rangle_j) \tag{5.11}$$

$$|t\rangle^{-}_{ij} = |\downarrow\rangle_i|\downarrow\rangle_j \tag{5.12}$$

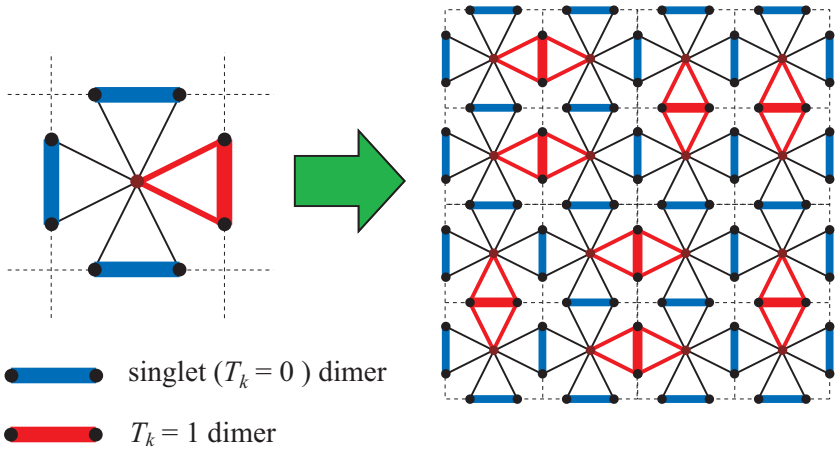


図 5.5: 部分格子から全格子への展開（$J < J_{\rm d} < 2J$ の場合 ）

次に三角形の基底状態と基底エネルギーは 2 重に縮退しており，$S^z_{\rm tot}=1/2$ と $-1/2$ で別けると，

$$|gs\rangle^{+}_{123,\rm tri} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\sqrt{2}|\downarrow\rangle_1|t\rangle^{+}_{23} - |\uparrow\rangle_1|t\rangle^{0}_{23}\right] \tag{5.13}$$

$$|gs\rangle^{-}_{123,\rm tri} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\sqrt{2}|\uparrow\rangle_1|t\rangle^{-}_{23} - |\downarrow\rangle_1|t\rangle^{0}_{23}\right] \tag{5.14}$$

$$e_{\rm tri(min)} = -J + \frac{1}{8}J_{\rm d} \tag{5.15}$$

となる．site4 番のスピンを式 (5.13),(5.14)に $S^z_{\rm tot}=0$ になるように足し合わせると，

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{2}}(|gs\rangle^{+}_{123,\rm tri}|\downarrow\rangle_4 + |gs\rangle^{-}_{123,\rm tri}|\uparrow\rangle_4)\\
=\ &\frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\downarrow\rangle_1|t\rangle^{+}_{23} - \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle_1|t\rangle^{0}_{23}\right]|\downarrow\rangle_4 + \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\uparrow\rangle_1|t\rangle^{-}_{23} - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle_1|t\rangle^{0}_{23}\right]|\uparrow\rangle_4\\
=\ &\frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\downarrow\rangle_4|t\rangle^{+}_{23} - \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle_4|t\rangle^{0}_{23}\right]|\downarrow\rangle_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|\uparrow\rangle_4|t\rangle^{-}_{23} - \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle_4|t\rangle^{0}_{23}\right]|\uparrow\rangle_1\\
=\ &\frac{1}{\sqrt{2}}(|gs\rangle^{+}_{234,\rm tri}|\downarrow\rangle_1 + |gs\rangle^{-}_{234,\rm tri}|\uparrow\rangle_1)\\
=\ &|gs\rangle_{\rm dia}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

となる．

以上より式 (5.3) の等号が成り立ち，またその基底状態は図 5.5 のような TD 状態であることがわかる．(ただし縮退しているため，任意の線形結合が全て基底状態になるため，必ずしも TD 状態であるわけではない．) 次にこのパラメータ領域では TD 状態のみ（の任意の線形結合状態）が基底状態になることを証明する．H の基底状態は全ての h_i で $n_{\rm t}=1$ でなければならない．またダイヤモンド型 (図 5.6(b)) の基底状態は $|gs\rangle_{\rm dia}$ のみであり，縮退していない．よって $J<J_{\rm d}<2J$ で 2 は TD 状態のみ（の任意の線形結合状態）が基底状態になる．

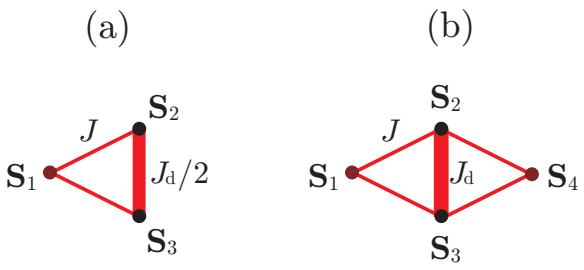


図 5.6: (a):三角形 (b):ダイヤモンド型（$J<J_{\rm d}<2J$ の場合 ）

$J_{\rm d} = J$ の場合

TD 状態が同様の手順で基底状態になることを示せる．ただし，h_i は $n_{\rm t} \geq 1$ で全て基底状態になるために，H の基底状態は TD 状態以外にもさらに縮退している可能性を排除することはできない．

$J_{\rm d} = 2J$ の場合

h_i は $n_{\rm t} \leq 1$ で基底状態になる．前述の手順で DM 状態や TD 状態も基底状態になることを証明できる．それ以外に tetramer 同士が隣接しないという条件全てが基底状態になり，非常に縮退している．またダイアモンド鎖においては，残留エントロピーは全体の約 42.4%にも達すると見積もられている [90]．その他のモデルの残留エントロピーは本論文ではこれ以上議論しない．

5.2.1 基底エネルギーのまとめ

以上からは全系の基底エネルギーは

$$E_{\rm min}/N = \begin{cases} -J + \frac{1}{8}J_{\rm d}(4 - 3\bar{n}_{\rm d}) & (J \leq J_{\rm d} < 2J) \\ -\frac{3}{8}J_{\rm d}\bar{n}_{\rm d} & (2J \leq J_{\rm d}) \end{cases} \tag{5.17}$$

ここで N は部分格子（部分ハミルトニアン）の数であり，$\bar{n}_{\rm d}$ は N あたりの dimer の数である．(部分格子全ての n_d が同じでなくてもよい．) また $J_{\rm d} < J$ は厳密に計算不可でありさらにモデル依存もあるために，これ以上議論しない．

5.3 励起エネルギーと励起状態

基底エネルギーが厳密に求まったので，次は励起エネルギーを求める．ここでは最も興味深い領域である $J < J_{\rm d} < 2J$ に限定する．$[H, \mathbf{T}_k^2] = 0$ と $[h_i, \mathbf{T}_k^2] = 0$ から $\{T_k\}$ の組の部分空間内の最低固有値についても同様に不等式（5.3）が成立し，さらに式 (5.6) を用いればエネルギーの下限値を求めることができることに注目する．ここで $N_{\rm t}$ を全系の T_k=1 を持つ dimer の数と定義する．TD 状態は $N_{\rm t} = N/2$ である．すると第一励起状態の候補として大きく分けて 3 つに分類される．

1. $N_{\rm t} \leq N/2 - 1$
2. $N_{\rm t} = N/2$
3. $N_{\rm t} \geq N/2 + 1$

$N_{\rm t} \leq N/2 - 1$ の場合

ここで p は $1 \leq p \leq N/2$ を満たす整数とする．$N_{\rm t} = N/2 - p$ とすると，式 (5.3),(5.6) を用いるとエネルギーギャップは以下の不等式が成立する．

$$\Delta E \geq p(2J - J_{\rm d}) \tag{5.18}$$

また式 (5.18) の等号は TD 状態の tetramer が p 個 singlet dimer に変わった状態で成り立つこともわかる．当然 $p = 1$ が最も ΔE が下がる．よって $N_{\rm t} \leq N/2-1$ の範囲の励起エネルギーの最小値は

$$\Delta E_{min} = 2J - J_{\rm d} \quad (N_{\rm t} = N/2 - 1) \tag{5.19}$$

となり，この状態は図 5.7(a) となる．

$N_{\rm t} = N/2$ の場合

2 通りの状態が考えられる．TD 状態から tetramer が動く場合と動かない場合である．

• tetramer が動く場合　$(n_{\rm t} \neq 1)$

2 つだけ tetramer が連結した場合と 3 つ以上連結した場合に場合分けする．式 (5.3),(5.6) を用いると

2 つだけの場合

$$\Delta E \geq 0.5J \tag{5.20}$$

3 つ以上の場合

$$\Delta E \geq J \tag{5.21}$$

となる．ここで，2つだけ連結した場合の状態は図5.7(c)のようになり，このエネルギーは7siteの数値対角化を行えば計算でき，この条件の励起エネルギーの最小値は

$$\Delta E_{min} = 0.6185J \tag{5.22}$$

となる．

• tetramerが動かない場合 ($n_{\rm t} = 1$)
TD状態から1つだけtetramerが励起状態になった状態（図5.7(d)）がこの条件の最小エネルギー状態になる．こちらは手計算が可能であり，

$$\Delta E_{min} = J \tag{5.23}$$

となる．

$N_{\rm t} \geq N/2 + 1$ の場合

ここで p は $1 \leq p \leq N/2$ を満たす整数とする．$N_{\rm t} = N/2 + p$ とすると，式(5.3),(5.6)を用いるとエネルギーギャップは以下の不等式が成立する．

$$\Delta E \geq p(J_{\rm d} - J) \tag{5.24}$$

よって，$N_{\rm t} \geq N/2 + 1$ の場合の励起エネルギーの最小値は

$$\Delta E_{min} \geq J_{\rm d} - J \tag{5.25}$$

という不等式を満たす．これ以上はモデル依存があるために，本論文では議論しない．最低エネルギー状態の候補として図5.7(b)のような状態が挙げられる．

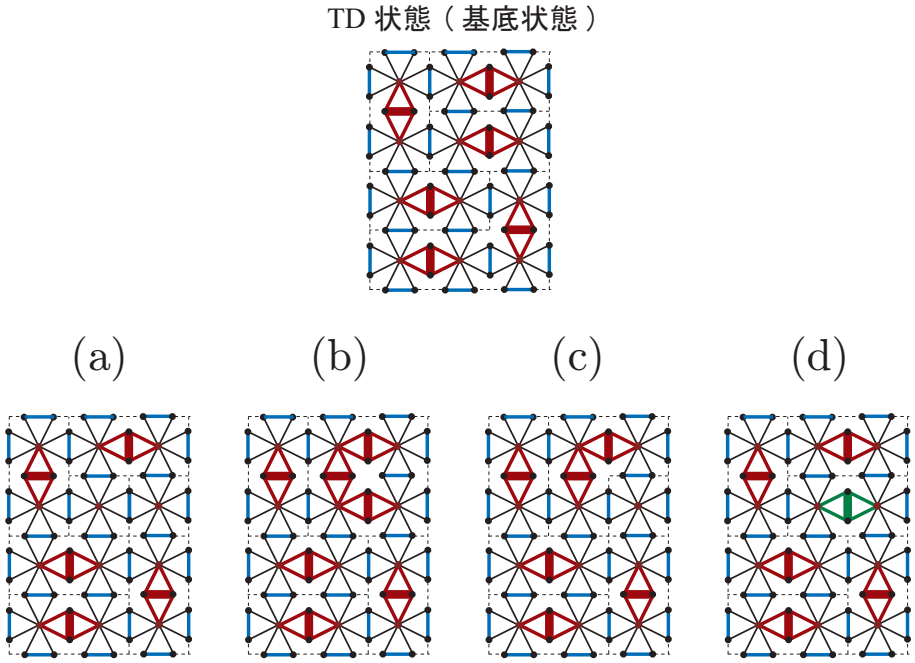


図 5.7: 励起状態の候補．(a) tetramer が一つ dimer へ，(b) dimer が一つ tetramer へ，(c) tetramer が一つだけ隣に動く，(d) tetramer が一つだけ励起状態へ

5.3.1 励起エネルギーのまとめ

以上の式 (5.19),(5.22),(5.23),(5.25) から第一励起エネルギーは

$$\begin{aligned} \Delta E_{\min} &\geq J_{\mathrm{d}} - J \quad (J < J_{\mathrm{d}} < \tfrac{3}{2}J) \\ \Delta E_{\min} &= 2J - J_{\mathrm{d}} \quad (\tfrac{3}{2}J \leq J_{\mathrm{d}} < 2J) \end{aligned} \tag{5.26}$$

となる．以上から $J \leq J_{\mathrm{d}} < 2J$ の範囲において，TD 状態からの励起は有限のエネルギーギャップが存在することが証明できた．

5.4　残留エントロピー

$J \leq J_{\mathrm{d}} < 2J$ に限定し，TD 状態の残留エントロピーを求める．ここでは図 5.2(c),(d) の Square diamond lattice と Hexagonal diamond lattice に限定する．図 5.8 のように (a) の Tetramer と (b) の dimer は対応関係にある．(b) の dimer の配置数については dimer ploblem, domino tiling ploblem などと呼ばれ古くから研究されてきた．そのため本モデルにおいても先行研究をそのまま適応可能である．本博士論文では Square diamond lattice と Hexagonal diamond lattice のみ残留エントロピーを計算したが，同様の手法によりそれ以外の diamond spin lattice も計算可能である．

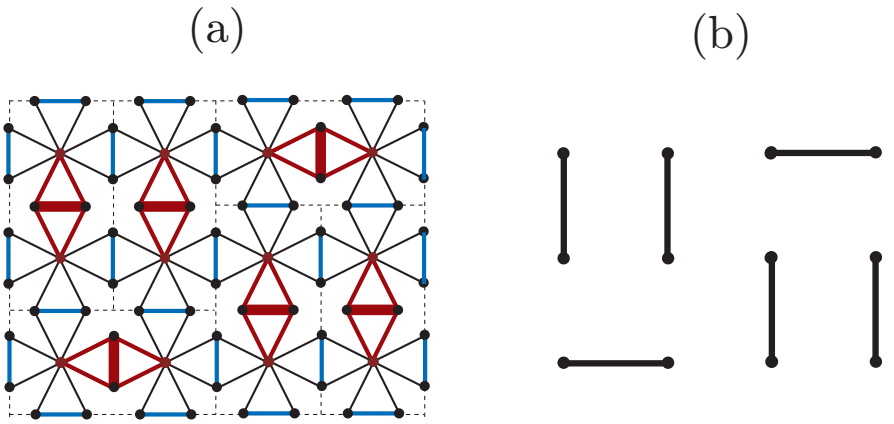


図 5.8: (a) Square diamond lattice の TD 状態.（b）正方格子の dimer 配置

5.4.1 Square diamond lattice

正方格子の n×m の開放的境界条件及び周期的境界条件（トーラス）の下での dimer covering のエントロピーは厳密に計算でき，どちらも

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\ln N_{\rm g}=0.2915609,\quad (N=nm) \tag{5.27}$$

となる [93, 94]．ここで $N_{\rm g}$ は dimer の配置数である．ただし，dimer ploblem は境界に強く依存することが古くから知られており，必ずしもエントロピーが有限になるわけではない．図 5.9 のような解放的境界条件の下での計算が 1994 年に Horst Sachs 氏らによって調べられており，

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{\sqrt{N}}\ln N_{\rm g}=1.24645048 \tag{5.28}$$

となる [95]．ここで左辺の分母が $\sqrt{N}$ であるために，エントロピーは 0 になることに注意．Sauare diamond lattice の TD 状態の残留エントロピーも同様に計算でき，単位胞内に 5site 存在することから，単純に 5 で割ればよい．式 (5.27) を用いると，残留エントロピーは高温極限のエントロピーの 8.4%となるが，一方，式 (5.28) では 0 になる．全ての境界条件について求めることはできないが，少なくとも周期的境界条件が最大になると推測できる．このことから Sauare diamond lattice の TD 状態の残留エントロピーは境界条件に強く依存し，0〜8.4%の範囲にあると考えられる．

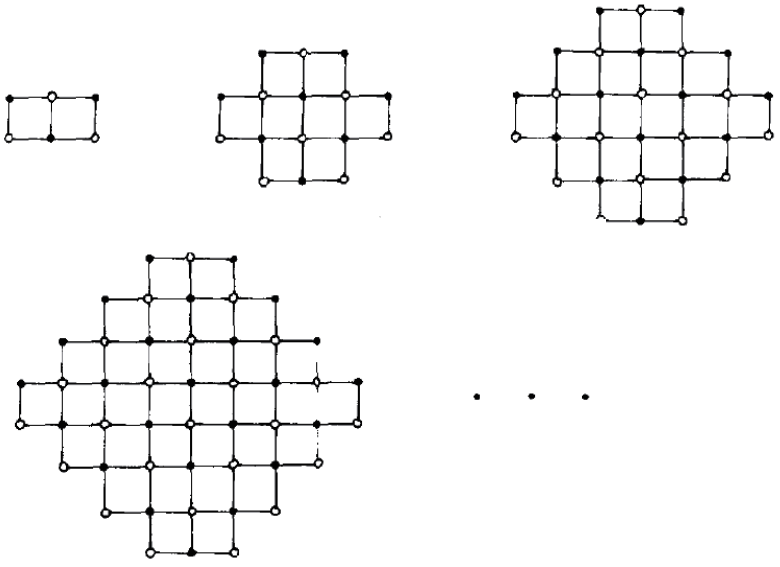


図 5.9: Horst Sachs らによって計算された格子 [95]．この形状を維持し，サイズを無限大にする．

5.4.2 Hexagonal diamond lattice

六角格子も正方格子と同様に周期的境界条件（トーラス）の下での dimer covering のエントロピーは厳密に計算されており，

$$\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\ln N_{\rm g}=0.169157 \tag{5.29}$$

となる [96,97]．六角格子も正方格子同様に境界条件に強く依存し，図 5.10 のような解放的境界条件の下では k,l,m の関数として計算でき，$N\to\infty$ の極限で

$$\begin{aligned} s(x,y,z) &= \frac{1}{2(xy+yz+zx)}[x^2\ln x+y^2\ln y+z^2\ln z-(1-x)^2\ln(1-x) \\ &\quad -(1-y)^2\ln(1-y)-(1-z)^2\ln(1-z)] \\ &\quad n=k+l+m,\quad x=k/n,\quad y=l/n,\quad z=m/n \end{aligned} \tag{5.30}$$

となる [98]．この式から，最小値は $s(0,1/2,1/2)=0$，最大値は $s(1/3,1/3,1/3)=0.130812$ になる．

以上から Hexagonal diamond lattice の TD 状態の残留エントロピーも同様に計算でき，境界に強く依存して 0〜6.1%の範囲にあると考えられる．

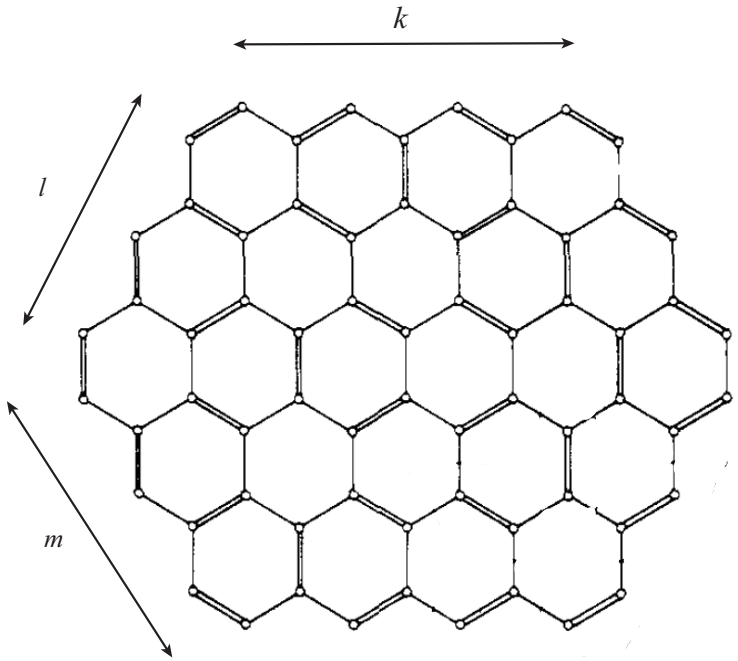


図 5.10: 計算された六角格子 [98]．$k=4,l=3,m=3$ の場合．

5.5　本モデルの今後の理論的研究課題

本モデルは交換相互作用が $J \leq J_{\rm d} < 2J$ の範囲にあれば境界条件に依存した縮退があることを前節で示した．この縮退が弱い相互作用でどのように解けるか？が今後の課題となる．特に図 5.11 のように弱い dimer-dimer 間相互作用 (J_{dd}) や monomer-monomer 間相互作用 (J_{mm}) などの次近接相互作用を考えるのが最も自然であろう．このとき，$J_{\rm dd}, J_{\rm mm} << \Delta E_{\rm min}$ を満たせばその基底状態は量子（非磁性) 基底状態になり，$J_{\rm dd}, J_{\rm mm}$ の値により量子スピン固体（PVBC 等）や量子スピン液体 (RVB 等) になると予想できる．特に $J_{\rm dd} = 0$ の場合は，$[H, \mathbf{T}_k^2] = 0$ を満たすため，縮退した TD 状態が混ざり合うことは無いため，RVB のようなスピン液体にはならない.（PVBC または縮退した基底状態が得られる.）$J_{\rm dd} \neq 0$ では $[H, \mathbf{T}_k^2] \neq 0$ であり，TD 状態が混ざり合い，量子スピン液体になる可能性が浮上する．絶対零度の解析として大規模な DMRG 法や摂動論などが考えられる．特に $J_{\rm dd} \neq 0$ の摂動計算により Quantum dimer model に変換できる可能性もある [99, 100]．元々TD 状態は境界条件に強く依存した縮退があるために，$J_{\rm dd}, J_{\rm mm}$ により縮退が解けた基底状態や励起状態も境界条件に依存する可能性が高い．この性質は多くの量子スピン液体のトポロジカルな性質と類似するため，興味深い．

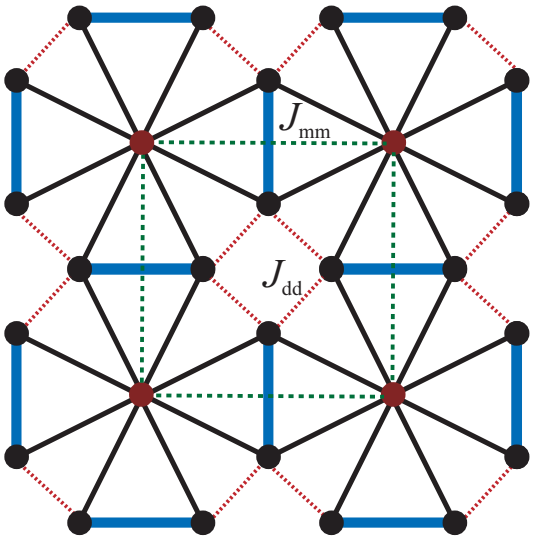


図 5.11: Square diamond lattice の $J_{\rm dd}$(赤の破線), $J_{\rm mm}$（緑の破線）相互作用

5.6　モデル物質の提案

この節ではモデル物質の提案を行う．有機物質で少し歪んだ Square diamond lattice [101, 102] や Hexagonal diamond lattice [103–105] を持つ物質が存在する．その 1 例として $[Fe(CN)_6Cu(apn)_3]_n(ClO_4)_{2n}(H_2O)_{4n}$ の結晶構造を図 5.12 に載せた．Fe と Cu が少し歪んだ Hexagonal diamond lattice を形成しているのがわかる．ただしこの物質は Fe^{2+} が $S = 0$ の低スピン状態であり，また Cu^{2+} はほとんど相互作用しない孤立スピン状態である．そこで Fe^{2+} をイオン半径が近い Mn^{2+}(低スピン状態では $S = 1/2$) に置換し，さらに磁気的相互作用を発生させる目的で圧力を加えるなどすれば，本モデルに近い物質の作成ができるのではないかと思われる．

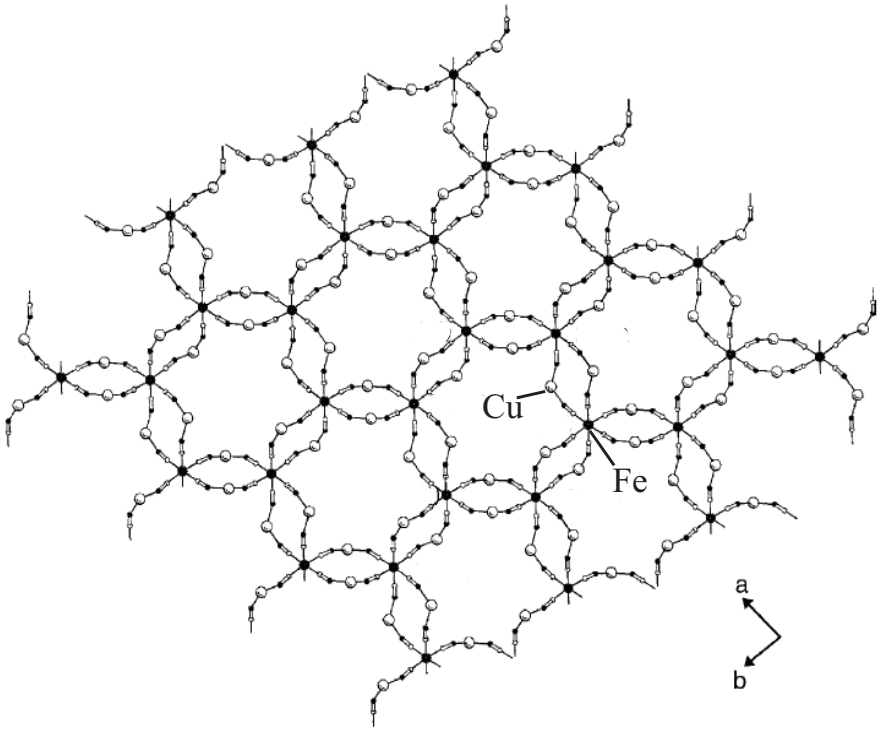


図 5.12: $[Fe(CN)_6Cu(apn)_3]_n(ClO_4)_{2n}(H_2O)_{4n}$ の結晶構造 [103].

5.7　本モデルについての補足

本モデルは Square diamond lattice や Hexagonal diamond lattice の他にも次元によらず全体を dimer covering 可能な格子の格子辺をダイヤモンド型に変形したモデル全てが該当する．例えば梯子格子，籠目格子，三角格子，スター格子，単純立方格子，体心立方格子，面心立方格子などである．また変形後の格子も dimer covering が可能であるために，さらに変形を行った格子も該当する．ただし，注意点として前述の基底エネルギーとその状態，励起エネルギーとその状態については TD 状態になることが可能な場合にのみ成り立つ．当然 monomer の数 N が奇数では成り立たない．系のサイズによらず dimer covering が可能ではない格子を変形したモデルでは成り立たないことに注意する必要がある．例えば正方格子で N が偶数でも成り立たない場合があり，それは図 5.13 のような場合である．さらに系のサイズを大きくしても両端のスピンを切り取った場合，格子全体を dimer covering できないことがある．非常に強い境界依存性を持つことをここでも強調しておく．

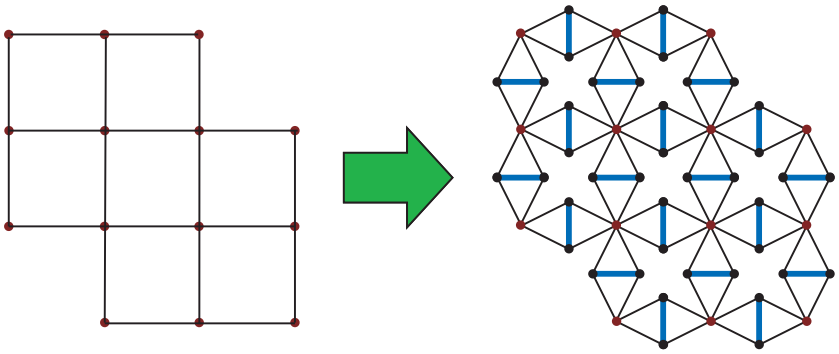


図 5.13: dimer covering ができない格子と TD 状態になれない格子

5.8　本章のまとめ

無限に縮退する非磁性基底状態を持つ新奇 $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデル群を発見した．その基底状態と基底エネルギーを厳密に求め，また第一励起状態とエネルギーについても厳密に求められる範囲において求め，それ以外の範囲も下限値を見積もることにより，磁気的状態との間に有限のギャップがあることを証明した．残留エントロピーについても Square diamond lattice と Hexagonal diamond lattice　の一部の境界条件について厳密に求めた．その結果，いくら系のサイズを大きくしても境界の影響を受け，残留エントロピーが有限になったり零になったりすることがわかった．またモデル物質の提案も行い，本モデルに対応する物質探索の可能性を示した．

第6章　本論文と研究のまとめ

本論文は J_1-J_2 正方格子，チェッカーボード格子，新しいフラストレート格子群について数値的または厳密解による解析により，新奇相や新現象を発見すること及びその磁気特性を明らかにすることを目的とし，各章において以下のことを述べた．

第 1 章ではフラストレートスピン系の特徴や先行研究について述べ，長い間研究されてきた分野であるにも関わらず，その解析の困難さから未解明事項が多く，フラストレートスピン系は新奇相や新現象が埋没している可能性があり，現在もなお多くの研究者がその物性の解明を試み研究していることを説明した．

第 2 章では古典スピン系のモンテカルロシミュレーション法，対角化法，DMRG 法について述べた．特に対角化法では従来の手法である計算速度が優れるダビッドソン法と省メモリ性が優れる LOBPCG 法のアルゴリズムについてまとめ，さらに両手法の特徴を併せ持つ新しい手法を開発し，この新手法が二次元 DMRG 法の中で行う対角化に最適であることを示した．

第 3 章では二次元フラストレーション系の代表格である J_1-J_2 正方格子に対し，量子スピン系 ($S = 1/2$) には DMRG+SSD 法を採用し絶対零度の磁化過程を，古典スピン系には MCS を用いて有限温度の磁化過程を調べた．その結果，量子スピン系においては，磁場中において先行研究同様に Neel 相，Stripe 相，uuud 相が確認でき，さらに今回新たに Ψ 相を発見し，また Y-like 相や V-like 相の存在の可能性についても明らかにした．さらにフラストレーション系特有のスピンフロップ現象も確認した．零磁場基底状態についてはおおよそ $J_2/J_1 = 0.5 \sim 0.61$ の範囲で PVBC と呼ばれる量子スピン固体相を確認した．古典スピン系においては，Neel 相，Stripe 相，uuud 相の他に Y-like 相や V-like 相の存在を確認した．この Y-like 相や V-like 相は今回新たに発見した相である．

第 4 章では二次元フラストレーション系のもう一つの代表格であるチェッカーボード格子の量子スピン系 ($S = 1/2$) においても同様に，DMRG+SSD 法を用いて絶対零度の磁化過程を調べた．その結果 0, 1/4, 3/8, 1/2, 3/4 の磁化プラトーを確認し，そのスピン構造を確定した．ここで 1/4 と 3/8 プラトー相は今回初めて発見した相である．これらのプラトー相は全て量子スピン固体相になることを数値的に確かめた．

第 5 章では無限に縮退した厳密な非磁性基底状態を持つ新奇 $S = 1/2$ ハイ

ゼンベルグモデル群を新しく提案した．このモデルの非磁性基底状態が有限なギャップを持つこと，また，基底状態における残留エントロピーは系のサイズを大きくしてもその境界の影響を受け，有限になったり，零になったりすること，つまり，境界条件により熱力学第三法則を満たしたり満たさなかったりするという今までに知られていないような特異な性質を持つことを厳密に示した．非磁性基底状態がマクロに縮退しているこのモデルの基底状態は無限小の有限温度で量子スピン液体のような特徴を持つと考えられる．このような二次元以上の $S = 1/2$ ハイゼンベルグモデルの可解モデルは極めて少なく，今後の更なる研究の発展が期待できる．

以上のように今回の研究でフラストレートスピン系の様々な新相や新現象を発見した．今後の物性研究の発展に寄与することができればと考えている．

謝辞

本研究の遂行と博士論文の執筆にあたり，多くの方々のご支援とご指導を賜りました．初めに指導教官である柴田尚和先生（東北大学理学研究科准教授）には博士後期課程の進学に躊躇していた私の背中を押して頂いたことから始まり，研究は勿論のこと，私生活でのアドバイス等，多岐に渡るご指導を頂きました．何度も議論させてもらいましたがその度に研究や論文をより良くするための素晴らしいご指摘を数多く頂きました．深く感謝致します．

本博士論文の審査員の先生方には様々な有益なご意見やご指導を賜りました．主査である齋藤理一郎先生（東北大学理学研究科教授）には論文のまとめ方や発表の仕方について熱心なご指導を頂きました．より良い論文の執筆や発表につながったと思っております．深く感謝致します．石原純夫先生（東北大学理学研究科教授），大串研也先生（東北大学理学研究科教授），越野幹人先生（東北大学理学研究科准教授）には鋭いご指摘を多く頂きました．大変感謝致します．

柴田グループの皆様には多くのご指摘やご支援を頂きました．セミナー発表での鋭いご指摘や個別での議論，計算機のセットアップ等様々な面でご支援を頂いたと思っております．大変感謝しております．物性理論の秘書の若生洋子さんと佐藤眞理さんには学生生活をより快適に過ごすための事務仕事によるご支援，また私が体調を崩したときに親身になって接して頂いたことに大変感謝しております．

最後に，いかなるときも変わらず私を支え，応援してくれた家族である父，母，姉，義兄に感謝致します．また私が仙台の病院に入院中，忙しい中，実家埼玉から駆けつけてくれた母に感謝の意を込めてお礼申し上げます．本当にありがとうございました．

参考文献

[1] A. Harrison: J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) S553 and references therein.

[2] G. Misguich and C. Lhuillier: *Frustrated Spin Systems*, ed. **H**. T. Diep (World Science, Singapore, 2005) p. 229.

[3] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).

[4] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).

[5] K. Husimi and I. Syozi, Prog. Theor. Phys. **1**, 177 (1950).

[6] R. M. F. Houtappel, Physica **16**, 425 (1950).

[7] J. Villain, R. Bidaux, J. P. Carton and R. Conte, J. Phys. (Paris) **41**, 1263 (1980).

[8] A. V. Chubokov and D. I. Golosov, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 69 (1991).

[9] C.K. Majumdar, D.K. Ghosh, J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969)

[10] B. S. Shastry and B. Sutherland, Physica B&C **108B**, 1069 (1981).

[11] S. Miyahara and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3701 (1999).

[12] H. Kawamura and S. Miyasita, J. Phys. Soc. Jpn **53**, 9 (1984).

[13] H. Kawamura and S. Miyasita, J. Phys. Soc. Jpn **54**, 4530 (1985).

[14] L. Seabra, T. Momoi, P. Sindzingre and N. Shannon, Phys. Rev. B **84**, 214418 (2011).

[15] T. Jolicoeur and J. C. Le Guillou, Phys. Rev. B **40**, 2727 (1989).

[16] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier and L. Pierre, Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).

[17] S. R. White and A. L. Chernyshev, Phys. Rev. Lett. **99**, 127004 (2007).

[18] D. J. J. Farnell, R. Zinke, J. Schulenburg and J. Richter, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 406002 (2009).

[19] T. Ono, H. Tanaka, H. Aruga Katori, F. Ishikawa, H. Mitamura and T. Goto, Phys. Rev. B **67**, 104431 (2003).

[20] Y. Shirata, H. Tanaka, A. Matsuo and K. Kindo, Phys. Rev. Lett. **108**, 057205 (2012).

[21] T. Susuki, N. Kurita, T. Tanaka, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **110**, 267201 (2013).

[22] Z. Zhu and S. R. White, Phys. Rev. B **92**, 041105 (2015).

[23] W.-J. Hu, S.-S. Gong, W. Zhu and D. N. Sheng, Phys. Rev. B **92**, 140403 (2015)

[24] P. Lecheminant, B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre and P. Sindzingre, Phys. Rev. B **56**, 2521 (1997).

[25] Ch. Waldtmann, H.-U. Everts, B. Bernu, C. Lhuillier, P. Sindzingre, P. Lechminant and L. Pierre, Eur. Phys. J. B **2**, 501 (1998).

[26] M. Mambrini and F. Mila, Eur. Phys. J. B **17** (2000) 651.

[27] R. R. P. Singh and D. A. Huse, Phys. Rev. B **76**, 180407 (2007).

[28] H. C. Jiang, Z. Y. Weng and D. N. Sheng, Phys. Rev. Lett. **101**, 117203 (2008).

[29] S. Yan, D. A. Huse and S. R. White, Science **332**, 1173 (2011).

[30] S. Depenbrock, I. P. McCulloch and U. Schollwöck, Phys. Rev. Lett. **109**, 067201 (2012).

[31] S. Nishimoto, N. Shibata and C. Hotta, Nature Communications **4**, 2287 (2013).

[32] H. Nakano and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 053704 (2011).

[33] Y. Iqbal, F. Becca, S. Sorella and D. Poilblanc, Phys. Rev. B **87**, 060405

[34] Y. Iqbal, D. Poilblanc and F. Becca, Phys. Rev. B **89**, 020407 (2014).

[35] M. Fu, T. Imai, T.-H. Han and Y. S. Lee, Science **350**, 655 (2015).

[36] F. Bert, S. Nakamae, F. Ladieu, D. L ' Hôte, P. Bonville, F. Duc, J. -C. Trombe and P. Mendels: Phys. Rev. B **76**, 132411 (2007).

[37] P. Mendels and F. Bert, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 011001 (2010).

[38] T. Picot, M. Ziegler, R. Orus and D. Poilblanc, arXiv:1508.07189

[39] S. Capponi, O. Derzhko, A. Honecker, A. M. Läuchli and J. Richter, Phys. Rev. B **88**, 144416 (2013).

[40] J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack, J. Richter and H.-J. Schmidt, Phys. Rev. Lett. **88**, 167207 (2002).

[41] S. Miyahara and K. Ueda, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R327 (2003).

[42] H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern, N. V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C. P. Slichter, T. Goto and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. **82**, 3168 (1999).

[43] K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic, C. Berthier, H. Kageyama, Y. Ueda, S. Miyahara, F. Becca and F. Mila, Science **298**, 395 (2002).

[44] Y. H. Matsuda, N. Abe, S. Takeyama, H. Kageyama, P. Corboz, A. Honecker, S. R. Manmana, G. R. Foltin, K. P. Schmidt and F. Mila, Phys. Rev. Lett. **111**, 137204 (2013).

[45] M. Moliner, D. C. Cabra, A. Honecker, P. Pujol and F. Stauffer, Phys. Rev. B **79**, 144401 (2009).

[46] C. Weber, L. Capriotti, G. Misguich, F. Becca, M. Elhajal and F. Mila Phys. Rev. Lett. **91**, 177202 (2003).

[47] C. L. Henley, Phys. Rev. Lett. **62**, 2056 (1989).

[48] A. Moreo, E. Dagotto, T. Jolicoeur and J. Riera, Phys. Rev. B **42**, 6283 (1990).

[49] C. A. Lamas, D. C. Cabra, P. Pujol and G. L. Rossini, Eur. Phys. J. B, **88**, 176 (2015).

[50] P. Chandra and B. Doucot, Phys. Rev. B **38**, 9335 (1988).

[51] F. Figueirido, A. Karlhede, S. Kivelson, S. Sondhi, M. Rocek and D. S. Rokhsar, Phys. Rev. B **41**, 4619 (1989).

[52] J. Richter and J. Schulenburg, Eur. Phys. J. B **73**, 117 (2010).

[53] J.-F. Yu and Y.-J. Kao, Phys. Rev. B **85**, 094407 (2012).

[54] H.-C. Jiang, H. Yao and L. Balents, Phys. Rev. B **86**, 024424 (2012).

[55] T. Li, F, Becca, W. Hu and S. Sorella, Phys. Rev. B **86**, 075111 (2012).

[56] S.-S. Gong, W. Zhu, D. N. Sheng, O. I. Motrunich and M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **113**, 027201 (2014).

[57] J. Richter, R. Zinke, D. J. J. Farnell, Eur. Phys. J. B **88**: 2 (2015).

[58] Z. Fan and Q.-L. Jie, Phys. Rev. B **91**, 195118 (2015).

[59] W.-J. Hu, F. Becca, A. Parola and S. Sorella, Phys. Rev. B **88**, 060402 (2013).

[60] S. Morita, R. Kaneko and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn **84**, 024720 (2015).

[61] M. E. Zhitomirsky, A. Honecker and O. A. Petrenko, Phys. Rev. Lett. **85**, 3269 (2000).

[62] M.-C. Chang and M.-F. Yang, Phys. Rev. B **66**, 184416 (2002).

[63] P. Thalmeier, M. E. Zhitomirsky, B. Schmidt and N. Shannon, Phys. Rev. B **77**, 104441 (2008).

[64] T. Coletta, M. E. Zhitomirsky and F. Mila, Phys. Rev. B **87**, 060407 (2013).

[65] P. Millet and C. Satto, Mater. Res. Bull. **33**, 1339 (1998).

[66] D. Iwanaga, Y. Inaguma and M. Itoh, J. Solid State Chem. **147**, 291 (1999).

[67] R. Melzi, S. Aldrovandi, F. Tedoldi, P. Carretta, P. Millet and F. Mila, Phys. Rev. B **64**, 024409 (2001).

[68] A. A. Tsirlin, A. A. Belik, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, E. Takayama-Muromachi and H. Rosner, Phys. Rev. B **77**, 092402 (2008).

[69] T. Koga, N. Kurita and H. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 115001 (2014).

[70] J.-B. Fouet, M. Mambrini, P. Sindzingre and C. Lhuillier, Phys. Rev. B **67**, 054411 (2003).

[71] R. F. Bishop, P. H. Y. Li, D. J. J. Farnell, J. Richter and C. E. Campbell, Phys. Rev. B **85**, 205122 (2012).

[72] P. H. Y. Li and R. F. Bishop, J. Phys.: Condens. Matter **27**, 386002 (2015).

[73] J. Richter, J. Schulenburg, A. Honecker, J. Schnack and H.-J. Schmidt, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S779 (2004).

[74] H. Kabbour, E. Janod, B. Corraze, M. Danot, C. Lee, M.-H. Whangbo and L. Cario, J. Am. Chem. Soc. **130**, 8261 (2008).

[75] C. Wang, M. Q. Tan, C. M. Feng, Z. F. Ma, S. Jiang, Z. A. Xu, G. H. Cao, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, J. Am. Chem. Soc. **132**, 7069 (2010).

[76] H. Wu, Phys. Rev. B **82**, 020410 (2010).

[77] N. Ni, E. Climent-Pascual, S. Jia, Q. Huang and R. J. Cava, Phys. Rev. B **82**, 214419 (2010).

[78] K. Hukushima and K. Nemoto, J. Phys. Soc. Jpn **65**, 1604 (1996).

[79] C. Lanczos, J. Res. Nat. Bur. Stand, **45**, 255 (1950).

[80] E. R. Davidson, J. Comput. Phys. **17**, 87 (1975).

[81] A. V. Knyazev, SIAM J. Math. Anal. **23**(2), 517 (2001).

[82] S. R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).

[83] S. R. White, Phys. Rev. B **48**, 10345 (1993).

[84] E. M. Stoudenmire and S. R. White, Annual Review of Condensed Matter Physics, **3**, 111 (2012).

[85] A. Gendiar, R. Krcmar and T. Nishino, Prog. Theor. Phys. **122**, 953 (2009).

[86] T. Hikihara and T. Nishino, Phys. Rev. B **83**, 060414 (2011).

[87] I. Maruyama, H. Katsura and T. Hikihara, Phys. Rev. B **84**, 165132 (2011).

[88] C. Hotta, S. Nishimoto and N. Shibata, Phys. Rev. B **87**, 115128 (2013).

[89] A. Kitaev, Ann. Phys. **321**, 2 (2006).

[90] K. Takano, K. Kubo and H. Sakamoto, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 6405 (1996).

[91] S. Miyahara, in *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory,* edited by C. Lacroix, P. Mendels and F. Mila (Springer, Berlin, 2011), pp. 513-536.

[92] E. Lieb and D. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).

[93] M. E. Fisher, Phys. Rev. **124**, 1664 (1961).

[94] P. W. Kasteleyn, Physica **27**, 1209 (1961).

[95] H. Sachs and H. Zernitz, Disc. Appl. Math. **51**, 171 (1994).

[96] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950).

[97] P. W. Kasteleyn, J. Math. Phys. **4**, 287 (1963).

[98] V. Elser, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 1509 (1984).

[99] S.A. Kivelson, D.S. Rokhsar and J.P. Sethna, Phys. Rev. B **35**, 8865 (1987).

[100] D.S. Rokhsar and S.A. Kivelson, Phys. Rev. Lett. **61**, 2376 (1988).

[101] M. Pilkington, M. Gross, P. Franz, M. Biner, S. Decurtins, H. Stoeckli-Evans and A. Neels, J. Solid St. Chem. **159**, 262 (2001).

[102] J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzeée, M. Julve, F. Lloret and M. Verdaguer, Inorg. Chem. **42**, 7052 (2003).

[103] Ch. S. Hong and Y. S. You, Inorg. Chim. Acta **357**, 3271 (2004).

[104] H.-X. Zhang, Y.-X. Tong, Z.-N. Chen, K.-B. Yu and B.-S. Kang, J. Organomet. Chem. **598**, 63 (2000).

[105] Z. Trávníček, Z. Smékal, A. Escuer, and J. Marek, New J. Chem. **25**, 655 (2001).