

トピックス

光誘起構造相転移における非線形性と巨視的振動現象

岩野 薫

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所*

Nonlinearity and Macroscopic Oscillatory Phenomena
in Photoinduced Structural Phase Transitions

Kaoru IWANO

Institute of Materials Structure Science
High Energy Accelerator Research Organization

Abstract

We discuss photoinduced structural phase transitions from the viewpoints of “nonlinearity,” which is defined as that in the phase-converted fraction with respect to the absorbed photon number, and “macroscopic oscillatory phenomena” seen during their transient processes.

1. はじめに

近年「光誘起相転移」が話題になっている¹⁾。既に物理学学会の領域5(光物性分野)においては発表件数が毎回20件を軽く超え、その関心の高さがうかがわれる。一方で他分野の研究者からはまだ時々「光誘起相転移って何?」という質問を受けることがある。新しい現象であるからそれもまだやむなしとはいえ、現象の面白さを考えると多々多くの研究者に興味を持たれてもいいと思う。特に放射光との関係は今後大いに発展することが期待される。その最たるものが「時間分解X構造解析」であり、構造(格子, 電荷, スピンなど)が系全体で大域的に変化する本現象はそのような手法の絶好のターゲットになると考えられる。実際, そのような試みはESRFにおいてCailleauらのグループによって着手され, 初期データも既に始めているようである²⁾。筆者自身は理論家であるのでその取り組みの詳細を紹介することは出来ないが, 筆者の所属するフォトンファクトリー(PF)においても同様のテーマが将来計画の一つの柱として取り上げられていることは真に頼もしく嬉しい限りである。

本稿ではこのような状況を考慮して, 放射光と直接関係あると言うよりはもっと一般的に「光誘起相転移とは何か?」という問題について筆者なりに答える。まず, Fig. 1を見ていただきたい。これは光誘起相転移のかなり粗っぽい概念図であるが, 垂直矢印で示したような光吸収(可視光またはそれ以外)によって基底状態から励起された系がある特別な経路を辿って一種の準安定相に緩和することが表されている。もちろんこの新たな相は一種の励起状態であるから時間が経てばいつかは基底状態に緩和するが, しかし, 元々の基底状態とほぼ巨視的に直交するのでその寿命は原理的に非常に長くなり得る。これが光誘起相転移にほかならない。もちろん, このような説明はあまり

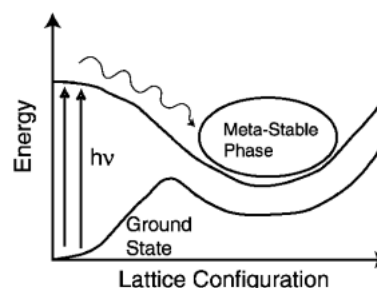


Figure 1. Schematic picture of a photoinduced phase transition.

に簡単過ぎ, 実際はいろいろな基本的な疑問が湧いてくる。例えば, 「どのような光励起なら相転移が起きるのか?」あるいは, 「『特別な経路』とは何か?」などなどである。ただし, そういった疑問・問題を全部扱いながら一般的なレビューをすることは筆者の手に余ることであるし, また本コーナーの性格にふさわしくもないであろう。そこで, 多少筆者の独断になるが, 光誘起相転移において筆者が重要と考える2側面(非線形性と巨視的振動現象)を実際の例で紹介し, それを単純化された理論モデルを使って詳しく説明したい。もちろん, ここで取り上げること以外にも重要な側面はあり, 例えばそれは「ふ化時間」³⁾や「光誘起相における対称性の破れ」⁴⁾であるが, それらについては末尾の文献を参考にして頂きたい。

2. 実現系の具体例

光誘起相転移の現実系は多岐にわたっている。実際, 現在までに確認されているのは共役高分子^{5,6)}, 中性イオン性相転移系⁷⁻¹⁰⁾, スピנקロスオーバー錯体³⁾, Mn酸化物¹¹⁾, 金錯体¹²⁾, MMX錯体¹³⁾などであり, 比較的性格の異なる系が「光誘起相転移」というキーワードで括られ

* 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5593 FAX: 029-864-5623 E-mail: kaoru.iwano@kek.jp

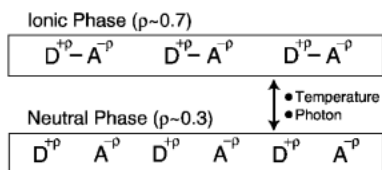


Figure 2. Two phases of TTF-CA.

ている。その一つ一つについては末尾の文献を参考にして頂くとして、ここでは2番目の「中性イオン性相転移系」の一種、tetrathiafulvalene-p-chloranil (以下、TTF-CA) に焦点を当てる。この系は後述のように電子が比較的自由に動ける「遍歴電子系」であり、従ってそのような系の光誘起相転移はスピントスオーバー錯体に代表される局在スピン系のそれとは対照的で興味深い。また、もっとも精力的に研究されているものの一つでもあるため多くの重要な知見が得られている。

まず、TTF-CAはFig. 2に示すようにドナー分子(D: TTF)とアクセプター分子(A: CA)がa軸方向に交互積層した構造を持つ。その基底状態は「イオン性」すなわち $D^{+p}A^{-p}$ ($\rho \sim 0.7$)のような電荷移動が起き、かつ、DAペアごとに2量体化した状態である。一方、中性状態では電荷移動が起きず各分子はほぼ中性 ($\rho \sim 0.3$)で各DA間隔はすべて等しい。この中性相(N)は転移温度約81 K以上で安定相となるが、転移温度以下の温度域(イオン性相(I))において光によって中性相を発生させることが既実現されており、その変換の割合(converted fraction)は励起光波長にも依るが最大で100%近くにも及ぶ⁸⁾。

問題はこの光誘起I-N転移のメカニズムの詳細で、その解明を狙った研究の一つが岩井等によるフェムト秒反射率測定である¹⁰⁾。Fig. 3(a)に最低電荷移動励起吸収帯(~ 0.65 eV)を照射した後の反射率(分子内遷移に対応するエネルギー)の時間変化を示す。図から明らかのように強励起(高励起密度)と弱励起(低励起密度)では本質的な差異があり、前者では準安定な反射率変化(N相ドメイン生成に対応する)が残るのに対し、後者では300 ps程度の時定数で減衰する。このような励起密度による違いをよりはっきり示したのがFig. 3(b)であり、4 Kにおいて、励起直後($\tau_D = 2$ ps)における励起密度と反射率変化(converted fractionと読み変えられる)との間の線形の関係が励起後500 psでは非線形に変化していることが分かる。これに対して77 Kにおいてはこのような非線形性は見られない。77 Kという温度は熱相転移温度(81 K)に近く、後述の理論結果を先取りしてしまうと、中性ドメイン形成のために必要なドメイン壁の生成エネルギーが1次転移ではあるが比較的小さいためと解釈される。ちなみに 0.15×10^{16} cm⁻²以上の励起密度では $\tau_D = 2$ psにおいて4 Kと500 K共通に飽和が見られるが、これはI相とN相

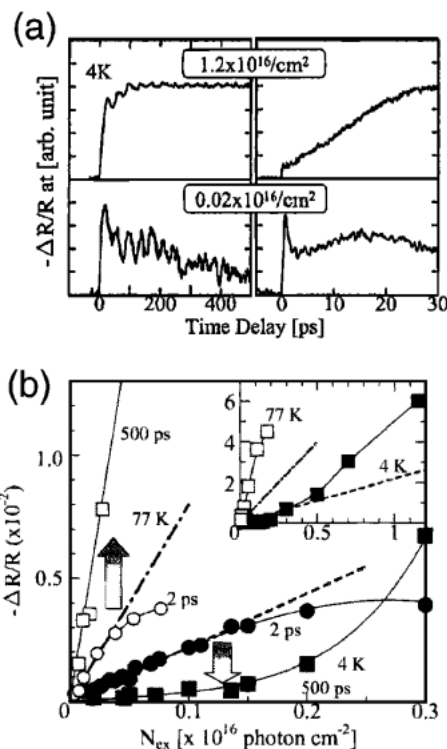


Figure 3. (a) Time evolutions of the transient reflectivity changes at 4 K. (b) Transient reflectivity at 2 ps (circles) and 500 ps (squares), as a function of excitation density N_{ex} . (S. Iwai *et al.* (2002). *Phys. Rev. Lett.* **88** 057402.)

が吸収の共鳴エネルギーがほぼ同じであることにより1対1の割合になったためと考えられている。

Fig. 3(a)においても一つ興味深いのは両方のカーブに見られる振動構造であり、より詳しい解析により少なくとも2種類の振動モードが選択的に励起されていることが分かっている。そのうちの一つはI相中に異なる単位体積を有するN相ドメインが突然発生したことによる音波であり比較的自明と言えるが、もう一つはドメイン成長の本質に関係していると思われ非常に興味深い。そしてさらに強調するならば、このような振動が観測されるということは系全体で振動がコヒーレントに起こっていることを意味し、その意味で「巨視的」と表現できる。

3. 理論モデル

さて、前節ではTTF-CAを例にとって本稿の主題である「非線形性」と「巨視的振動現象」について説明した。本節では、これらの現象を理論的にどう扱ったらいいかについて筆者自身の研究を紹介する¹⁴⁾。

3.1 モデル設計

まず第一にモデルについて説明する。前節の冒頭で述べたようにTTF-CAは「遍歴電子系」と大きく分類されるものに属する。また、DAペアの2量体化が起きることからも分かるように格子自由度が大きな役割を果たしている。このことはTTF-CAのみならず他の多くの実現系に

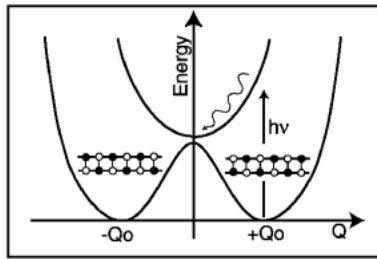


Figure 4. Two phases of CDW states and the adiabatic potential curves in the ground state and the first excited state. Filled (empty) circles mean double occupied (empty) sites. The lattice distortions are assumed to be $Q_l = Q(-1)^l(-1)^l$.

おいても同様であり、例えばポリジアセチレンや MMX 錯体などはその典型例であろう。そこで、本研究ではこれら二つの側面のみを取り出した「Holstein 型電子格子相互作用モデル」¹⁵⁾を用いることにする。従って必ずしも TTF-CA に密着したモデルにはなっていないが、一方で、「最小限の構成要素で何がどこまで言えるのか？」という基本的な疑問に答えることが出来る。具体的には次のハミルトニアンを見て頂きたい。

$$H = - \sum_{(l,l')\sigma} t_0 (C_{l\sigma}^\dagger C_{l'\sigma} + h.c.) - S \sum_l Q_l (n_l - 1) + \frac{S}{2\omega^2} \sum_l \dot{Q}_l^2 + \frac{S}{2} \sum_l Q_l^2, \quad (1)$$

ここで、 $C_{l\sigma}^\dagger (C_{l\sigma})$ はサイト位置 $l (= (l_x, l_y))$ における $\sigma (= \uparrow \text{ of } \downarrow)$ スピンを有する電子の生成(消滅)演算子であり、一方、 Q_l は同じサイトにおける格子変位である。パラメータ t_0 , S , および ω はそれぞれ、電子のトランスファーエネルギー、電子格子相互作用エネルギー、格子振動数であり、 $h.c.$ はエルミート共役、 n_l は l 番目のサイトの電子数 ($\sum_\sigma C_{l\sigma}^\dagger C_{l\sigma}$) である。このモデルにおいてはいろいろな幾何学的形状が考えられるが、今回は後で述べるような理由により 2 本の鎖が平行に並んだ「梯子形」を想定する (Fig. 4 等を参照)。なお、定義として、 x 方向が鎖に平行な方向、 y 方向が鎖に垂直な方向とする。このような系にちょうどサイト数と同じ数の電子を詰めた場合の基底状態は電荷密度波状態 (CDW) と呼ばれ、大雑把に言って電子が 2 個入ったサイトと空のサイトが交互に並び、それに応じて格子変位もそれぞれ $+Q_0$ および $-Q_0$ (Q_0 は正) の値を取る。さらにこのような状態は Fig. 4 に示されるようにサイトの入れ替えにより互いに変換されエネルギー的に縮退しているが、状態間の高いエネルギー障壁 (これはサイト数に比例する) により絶対 0 度では互いに移り変わることは出来ない。そこで登場してくるのが光であり、励起状態を経由して相互転換をさせることを考える。

それでは次の問題として、どのようにしてそのような相互変換を起こせばいいであろうか？ まず、重要なのは、

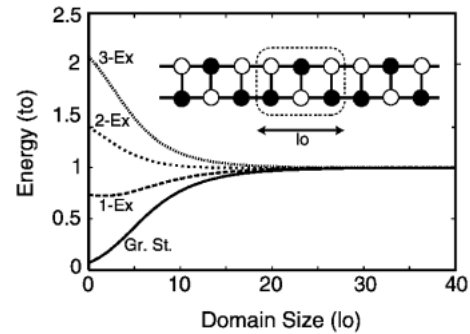


Figure 5. Adiabatic potential curves as a function of the domain size (l_0).

系全体を一様に変化させると非常に大きなエネルギーを要するので、そうならないようにまず局所的な「種」を作りそれを序々に広げるという事である。Fig. 5 にそのような格子変形に対応する断熱ポテンシャル曲線をドメインの広がり (l_0) の関数として描いた。用いたパラメータの値は $S=1.0$ である (以下すべて t_0 を単位とする)。ここで一番下側の曲線は基底状態のそれであり、その上の n -Ex は n 電子励起状態のうち最低エネルギー状態に対応する。図から明らかのように基底状態はもとより 1-Ex 状態においてもその始状態 ($l_0=0$) のエネルギーが $l_0=\infty$ のエネルギー (これは左右のドメイン壁のエネルギーの和に等しい) を下回るためドメインを拡げることが不可能である。対照的に 2-Ex および 3-Ex 状態においてはそのようなドメイン成長が少なくともエネルギー的に可能である。より詳しく述べると、このように重要な役割を果たしているドメイン壁の生成エネルギーは鎖の数にほぼ比例する。例えば、1 本の場合はほぼ半分でその結果 1-Ex 状態からのドメイン成長が可能になる一方、4 本以上の数の場合はさらに高い非線形性が実現する可能性がある¹⁵⁾。さらにもう一点付け加えると、1 電子励起状態でも十分高励起ならばドメイン成長が可能と言うことはあり得る。実際、TTF-CA においてもより高い分子内励起吸収帯を励起するとその「変換割合 vs. 励起強度」の関係は線形になり、1 電子励起でドメイン成長が始まることを示唆している⁹⁾。ここではむしろ光のエネルギーが 1-Ex のそれにチューニングされている (すなわち光学ギャップに共鳴している) と想定し、そういう比較的自明なケースは扱わないことにする。

さて、以上からドメイン成長を可能にするには 2-Ex 以上の状態を形成すればいいことが分かった。では、どうやって 1-Ex 状態に共鳴した光でそのような状態を形成すればいいのであろうか？ 答えは簡単で 2 個以上のフォトンと同時に (あるいは時間差をおいて) 吸収させればいい。別な言い方をすると、これが最初から何度も言及している「非線形性」に他ならないし、2 個以上のフォトンが協力して大きな変化をもたらすという一種の「協力現象」とも

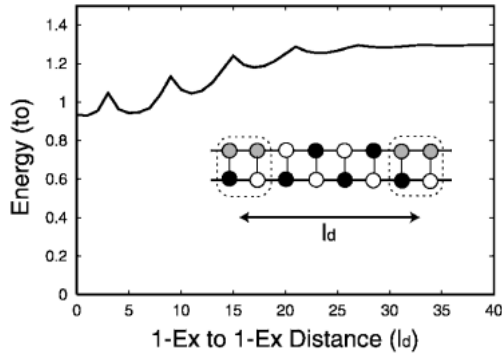


Figure 6. Adiabatic potential curve as a function of the 1-Ex to 1-Ex distance (l_d). Inset: Shaded circles mean singly-occupied sites.

言える。ただし一つだけ条件が必要で、その 2-Ex 状態が空間的に十分隔たった 2 つの 1-Ex 状態よりも安定でなければならない。そうでないと、たちまち解離してしまいドメイン成長の種として機能しなくなる。このことを確かめるために **Fig. 6** に新たな変数、すなわち、ドメイン間距離 (l_d) を横軸にして断熱ポテンシャル曲線を描いた。図から明らかのように 2 つの 1-Ex の間は引力が働く。従って結合 2-Ex 状態は確かにドメイン成長、ひいては相変換の種として機能できることが分かった。なお、**Fig. 6** においては引力圏内である $l_d < 25$ で多少の凹凸が曲線上に見られるが、これは 1-Ex の単独緩和状態における格子変位をそのまま 1-Ex 対に適応したため強調され過ぎている。実際はもっと滑らかな曲線と考えると問題ない。最後にこの引力発生メカニズムであるが、これは例えば水素分子におけるような結合軌道の形成に他ならず比較的単純なものである。したがって一般性があり他の系でも存在することは多いだろうと推測される¹⁵⁾。

3.2 計算方法

次に式 (1) のモデルの理論的な取り扱いについて簡単に述べる。まず、既に紹介したような断熱ポテンシャル曲線 (場合によっては面) を描く際は電子間クーロン相互作用が含まれていないため各格子パターン ($\{Q_i\}$) に対して厳密にエネルギーを計算できる。一方、これから紹介する動力学的計算においては格子自由度は完全に古典的と仮定し多自由度のニュートン方程式を解くことにする。ただし、電子自由度は完全に量子的に扱い時間依存のシュレディンガー方程式を解き、電子の演算子の各時間における期待値 (具体的には $\langle n_i \rangle$) を求め、これを前出のニュートン方程式のポテンシャル項の一部として用いる。従って、2 種の方程式は連立させて同時に解かなくてはならない。また用いるパラメータの値は同じく $S=1.0$ 、および、格子の古典的な扱いと矛盾しない出来るだけ小さい振動数 $\omega = 0.005$ である。最後にシミュレーションの初期条件であるが、まず、格子変位およびその運動量に対してガウスのな揺らぎを $Q_i(-1)^i(-1)^i = Q_0$ ($Q_0 \approx 0.38$: 基底状態配位

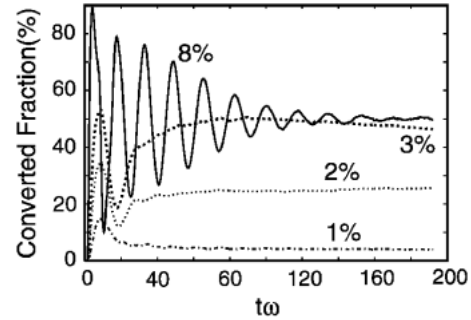


Figure 7. Evolutions of time-dependent converted fractions for various excitation densities. The percentage beside each curve specifies the excitation density. (K. Iwano (2002). Phys. Rev. B66 060302.)

の一つ)、および、 $\dot{Q}_i=0$ のまわりで与える。揺らぎの大きさはその零点振動に対応する程度とし、半古典的な取り扱いをする。一方、電子状態はその揺らいだ格子変位において得られる断熱的な基底状態から数個の電子を励起させた状態を用いる。最終的な答えはそのような揺らぎを含んだ初期条件から得られる終状態をすべてサンプル平均して求めることになる。

4. 計算結果の紹介

4.1 非線形性

Fig. 7 に converted fraction の時間発展を各励起密度ごとに示した。まず最初にいくつか定義を説明すると、converted fraction f は次のように定義されている。

$$f \equiv \frac{1}{N} \sum_i \theta(-Q_i(-1)^i(-1)^i) \quad (2)$$

ここで N は全サイト数、 θ はいわゆるステップ関数である。つまり、関数の引数が負、すなわち、 $Q_i(-1)^i(-1)^i \approx -Q_0$ である状態からシミュレーションを始めてどれだけのサイトが $Q_i(-1)^i(-1)^i \approx -Q_0$ の側に移ったかを指標としている (**Fig. 4** を参照)。また、1-8% の数字は excitation density (励起密度) であり、これは (励起された電子数/全サイト数) で定義される。あるいは (吸収されたフォトン数/全サイト数) と言い換えても良い。横軸は経過時間であり、 $1/\omega$ でスケールされている。ちなみに $2\pi/\omega$ が格子振動の 1 周期なので横軸最大目盛りの $t\omega = 200$ でだいたい 32 周期に相当する。

さて、以上のような定義をふまえて **Fig. 7** を眺めると、まず第一に時間の後半で converted fraction がほぼ定常値になっていることが分かる。そしてその値は励起密度が高くなると急激に増加している。そこで、この値の後半時間 ($t\omega = 100 \sim 200$) における時間平均を励起密度 (I) の関数としてプロットしたのが **Fig. 8** であり、低励起密度において振る舞いが非線形になっていることが見い

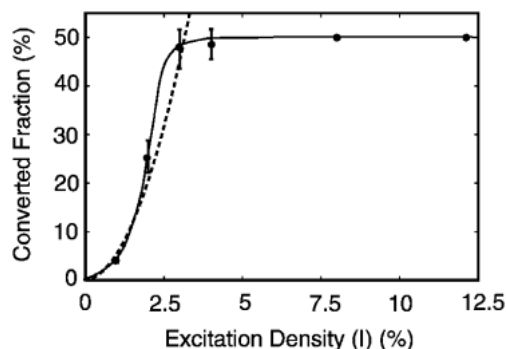


Figure 8. Time-averaged converted fraction as a function of the excitation density. The dashed curve corresponds to $f \propto I^2$. (K. Iwano (2002). Phys. Rev. B66 060302.)

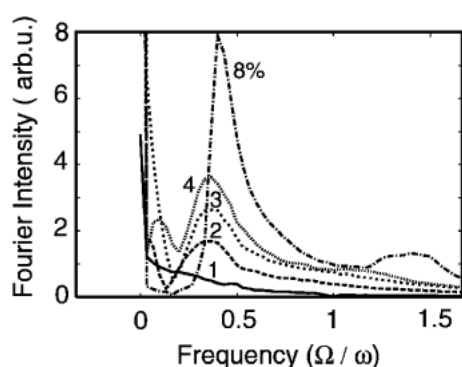


Figure 9. Fourier intensities of time-dependent converted fractions for various excitation densities. (K. Iwano (2002). Phys. Rev. B66 060302.)

れた。この非線形性は点線で示されるような $f \propto I^2$ のカーブと比較的近く、前節のモデル設計における予想が正当であることが確かめられる。ちなみに高い励起密度の側に $f \approx 50\%$ における飽和が見られるが、これは極度に高い励起密度においては初期状態のメモリーが失われ、どちらの相に変換されるかが5分5分になってしまうからである。

4.2 巨視的振動現象

Fig. 7 におけるもう一つの顕著なのはその振動的振る舞いである。これはこの中でもっとも高い励起密度 (8%) においてもっとも明瞭であり、その振幅は初期段階では実に100%近くに及び系全体が激しく振動している、すなわち、巨視的であることが分かる。また同じ振動は低い励起密度においても多少弱まった形であるが共通に見出すことが出来、系に特有の現象としてその nature に興味を持たれる。そこで、まず曲線後半のフーリエ分解を行いその結果を図示したのが Fig. 9 である。図から明かに非自明なモードの励起が読み取れ、しかも、このモードの振動数は励起密度が高くなるにつれ大きくなる傾向がある。実際、ここには図示していないがさらに高い励起密度 (12%) でも同様な解析を行いその傾向がさらに進むことも確認した。それではこのような励起密度との相関を持つ振動

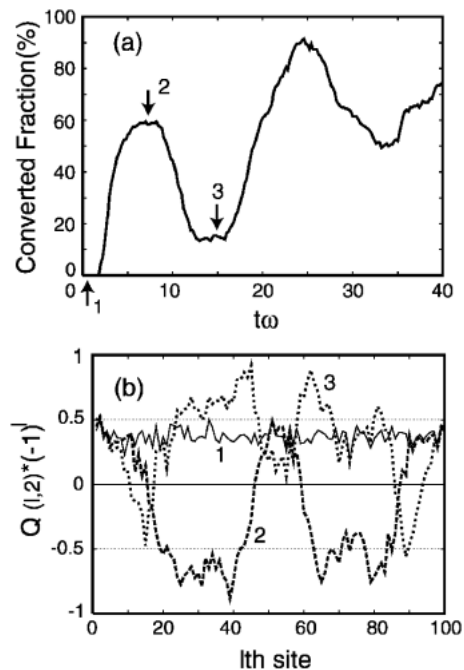


Figure 10. (a) A trajectory obtained from a sample with $I=4\%$. (b) Snapshots in one of the chains ($l_y=2$) at time 1-3. (K. Iwano (2002). Phys. Rev. B66 060302.)

モードとは一体どんなものであろうか？ それに答えるために Fig. 10 に励起密度 4% のある初期条件サンプルから出発したトラジェクトリと、そのいくつかの時刻における格子変位のスナップショットを示した。図から分かる通り格子変位の空間パターンは全系を通じて激しく振動しており、プリーザー¹⁶⁾ (あるいはキンク・反キンク束縛状態) 的な振動体が一種の buckling (反り返り) を繰り返している様子が見える。しかもこのプリーザー的振動体はこの場合は 2 個存在し、これらが連なってコヒーレントに系全体を振動させている。この振動体の数は励起密度を上げると増えることが他のケースの解析から分かっており、従って高励起密度においては振動体間の相互作用により巨視的振動の振動数が高くなると理解される。

5. 終わりに

以上、筆者自身の理論的研究を中心に「非線形性」と「巨視的振動現象」と言う 2 つのキーワードを使って光誘起相転移の特徴について述べた。最後に幾つか書き残した点に触れる。

まず第一に巨視的振動の nature について。理論ではプリーザー的振動の一種の buckling モードが明瞭に現れた。この振動数は当然と言えば当然だが、bare なフォノン振動数の 1/3 ほどとかなり高い。一方、TTF-CA の非自明な振動の周期は既に述べたように約 85 ps で、これは DA stretching モードの周期が約 1 ps (振動数に直して約 100 倍) であることを考慮すると相当にソフト化している。従って TTF-CA のそれはもっと穏やかな、たとえば、ドメ

イン壁の並進モードに関わったものではないかと推測される。実際現在のモデルでもそのようなモードは存在し、しかもその振動数のbareな振動数に対する比はTTF-CAのそれと同じオーダーになっているおり、それがFig. 9の Ω/ω のゼロ付近に裾を作っていると考えられる。いずれにしても、実験結果の正確な再現および解釈を与えるにはより現実的なモデルを使う必要がある。

次に格子の量子性について。3.2節でも触れたが、本研究では格子を古典的に扱った。これをもう少し数学的に定式化するには、まず、電子格子系における観測量の時刻 t における期待値を経路積分によって表す。そして、いわゆるstationary phase approximationを用いてその積分の停留値(パス)を探す。これが3.2節で述べた格子のニュートン運動方程式と電子のシュレディンガー方程式に他ならない。一般にはこの近似を称してただ漠然と「古典近似」と言うことが多いようであるが、そこをもう少し突き詰めてみると、この停留値のまわりの揺らぎの見積もりが重要であることにすぐに気付く。これは初期条件の取り方にも依るが、零点振動に対応するものを格子波動関数に与えた場合、 $\hbar\omega/S \rightarrow 0$ の極限で $\hbar\omega/S$ 程度になる。この事は電子格子系においては必ずしも自明ではないが純格子系と同様にそうである。従って、本研究の結果はその極限で厳密に正しく、さらには $\hbar\omega/S$ が十分小さい領域で良い近似になっていると言える。

最後に時間スケールについて。まず実際の現象であるが、例えばTTF-CAにおいてはおよそ100 ps程度で相転移の主要な部分が終了するように見える。一方、既に述べたように「巨視的振動」は周期が85 psとやはり同じ程度である。従って、この1/10程度の時間分解能があれば構造の動的変化の詳細を捉えることが可能になりそうである。参考のため理論の時間スケールについても述べると、例えば t_0 が1 eVとしてFig. 7の横軸1メモリ($t\omega=20$)が2.6 ps程度、0.5 eVなら5.2 ps程度となり、やはり格子運動が主体となっているため比較的ゆったりとした現象になっている。このように光誘起相転移の中でも巨視的な構造変化を伴った「光誘起構造相転移」は時間スケールが速くてもピコ秒オーダーであり、将来の時間分解構造解析の

有望な対象となると期待される。

謝辞

この分野の研究を勧めて下さった那須奎一郎先生、実験的情報を快く提供して頂いた岡本博先生、岩井伸一郎先生に心から感謝致します。また、本研究は文部科学省科学技術研究費基盤研究(c)(2)(No. 13640339)として行われました。関係者の方に感謝致します。最後に本研究の多くの数値計算は高エネルギー加速器研究機構スーパーコンピュータおよび放射光計算機において行われたことを付記して感謝の言葉と致します。

参考文献

- 1) 総説として例えば、那須奎一郎:「科学」(岩波書店, 2000年)第70巻, No. 2, 146頁.
- 2) 例えば、腰原伸也:日本物理学会2002年秋季大会講演概要集 第57巻, 第2号, 第4分冊, 602頁.
- 3) Y. Ogawa, S. Koshihara, K. Koshino, T. Ogawa, C. Urano and H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3181 (2000).
- 4) T. Tayagaki and K. Tanaka: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2886 (2001).
- 5) S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda and T. Koda: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1148 (1992); S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda and T. Koda: *Phys. Rev. B* **52**, 6265 (1995).
- 6) N. Hosaka, H. Tachibana, N. Shiga, M. Matsumoto and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1672 (1999).
- 7) S. Koshihara, Y. Tokura, T. Mitani, G. Saito and T. Koda: *Phys. Rev. B* **42**, 6853 (1990).
- 8) S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura and T. Luty: *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999).
- 9) T. Suzuki, T. Sakamaki, K. Tanimura, S. Koshihara and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **60**, 6191 (1999).
- 10) S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057402, (2002).
- 11) K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- 12) X. J. Liu, Y. Moritomo, M. Ichida, A. Nakamura and N. Kojima: *Phys. Rev. B* **61**, 20 (2000).
- 13) H. Okamoto: *private communication*.
- 14) K. Iwano: *Phys. Rev. B* **66**, 060302 (2002).
- 15) K. Iwano: *Phys. Rev. B* **61**, 279 (2000); *ibid.* **65**, 024302 (2001).
- 16) 例えば, G. L. Lamb, Jr.:「ソリトン」(培風館, 1983年)142頁.