

# Chapter B

## Appendix : フラストレート磁性体

この章では、フラストレーションを内在する系の実験で観測された磁気現象および対応する理論的研究を解説する。

### B.1 フラストレーション

図 B.1 のようにスピン間に反強磁性的な交換相互作用がはたらく 2 つのイジングモデル (a), (b) を考える。 (a) のように磁性原子が四角形の格子点に位置して場合、全ての隣り合うスピンが反平行 ( $\uparrow, \downarrow$ ) に揃った構造をとることができる。しかし、(b) のように磁性原子が三角形の格子点に位置する場合は、2 つのスピンを反平行に置くと残りのスピンはどの方向を向いてもエネルギーが変わらないため、安定な配置が決まらない。

このように、幾何学的配置や相互作用の競合によって、すべての相互作用エネルギーを最低にすることができない状況をフラストレーションという。特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。フラストレーションをもつ量子スピン系の研究は、現在もなお実験理論問わず盛んに行われている。ここでは、例として三角格子、カゴメ格子、ジグザグ鎖、ハニカム格子におけるフラストレーションの効果について解説する。

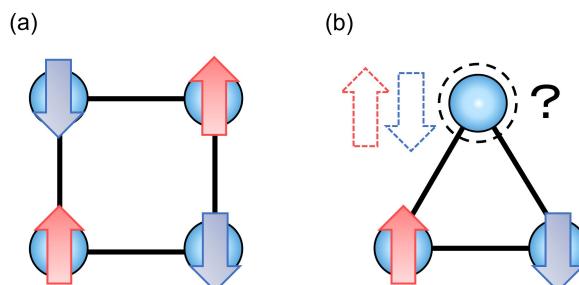


図 B.1: 反強磁性イジングモデル。(a) 四角形における電子のスピンの配列。(b) 三角形のスピンフラストレーションの様子。

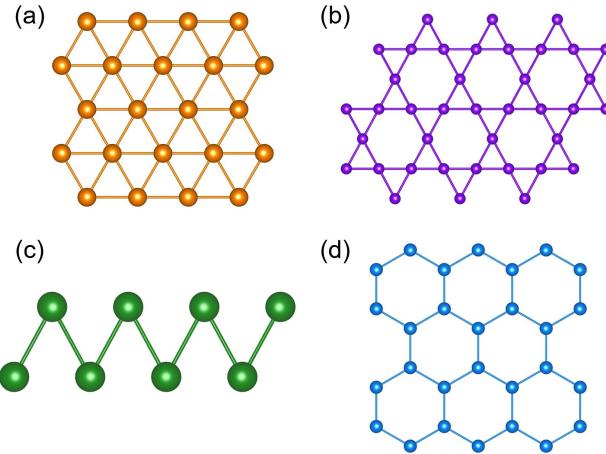


図 B.2: フラストレーションをもつ (a) 三角格子, (b) カゴメ格子, (c) ジクザグ鎖, (d) ハニカム格子。

### B.1.1 三角格子

$S = 1/2$  三角格子ハイゼンベルグ (Heisenberg) 反強磁性体 ( $J > 0$ ) は、幾何学的フラストレーションを示す典型的な模型である。

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{B.1})$$

基底状態はアンダーソンにより、図 B.3(a) のように 2 つのスピンがバレンスボンド (valence bond) = シングレット

$$|v_{ij}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\uparrow\rangle_i |\downarrow\rangle_j - |\downarrow\rangle_i |\uparrow\rangle_j \} \quad (\text{B.2})$$

を組み、それが時間的に変化して液体のように振る舞うという Resonating-valence bond (RVB) 理論 [1] が提案され、これに触発されて理論的研究が活発に行わた。その結果、基底状態は RVB 状態のような量子スピン液体ではなく、図 B.3(b) のようにスピンが  $120^\circ$  構造をとる秩序状態であることが現在の理論的コンセンサスである [2–4]。

### 揺らぎに依る秩序 (order by disorder) と磁場中量子相転移

ゼロ磁場の基底状態は定性的には古典スピン模型の基底状態と同じ  $120^\circ$  構造である一方、磁場中の基底状態は量子揺らぎの効果で古典スピン模型のものとは全く異なる。 $S = 1/2$  三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体に磁場  $\mathbf{H}$  を加えた場合

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i \quad (\text{B.3})$$

を考える。スピンの数を  $N$  として、3副格子を仮定し、各副格子スピンを  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  とすると、系のエネルギーは

$$\begin{aligned} \frac{E}{N/3} &= 3J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) - g\mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) \\ &= \frac{3J}{2} \left[ \left( \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \frac{g\mu_B \mathbf{H}}{3J} \right)^2 - \left( S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 + \left( \frac{g\mu_B \mathbf{H}}{3J} \right)^2 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

と書ける。エネルギーが最小となるのは

$$\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 = \frac{g\mu_B \mathbf{H}}{3J} \quad (\text{B.5})$$

のときである。したがって、磁化は飽和するまで磁場に比例して増大する。[\(B.5\)](#) は、ベクトルに関する式なので、最低エネルギーが実現する条件式は3つある。一方、 $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  を大きさ一定の古典スピンとすると、スピン方向を完全に決めるためには、 $2 \times 3 = 6$  個の変数を決定する必要がある。つまり、[\(B.5\)](#) を満たす限り、 $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  は何であってもよい。このように、スピンを古典的なベクトルのように扱うと、安定なスピン構造は一意的には決まらず、古典的基底状態には無数の縮退が残る。

このとき、基底状態の決定に量子揺らぎが重要な役割を果たす。量子揺らぎのために、2つの副格子磁化が同じ方向を向き、残り1つが逆向きの up-up-down 構造が有限の磁場範囲で安定化され、[図 B.4](#) のように磁化曲線に飽和磁化  $M_{\text{sat}}$  の  $1/3$  の位置に平坦領域（プラトー）が現れる。up-up-down 構造は、3つの副格子磁化が同一直線上にある collinear な磁気構造である。一方、 $M < M_{\text{sat}}$  と  $M/3 < M < M_{\text{sat}}$  で安定となるのは、副格子磁化が同一平面上にある coplanar 構造であり、それぞれ Y 相、V 相と呼ばれる。通常、量子揺らぎは磁気秩序を壊すように作用するが、この場合は逆に磁気秩序を起こすような作用をもつ。このように、無数の縮退した状態から量子揺らぎによってある構造が安定化される現象は揺らぎによる秩序 (order by disorder) と呼ばれる。

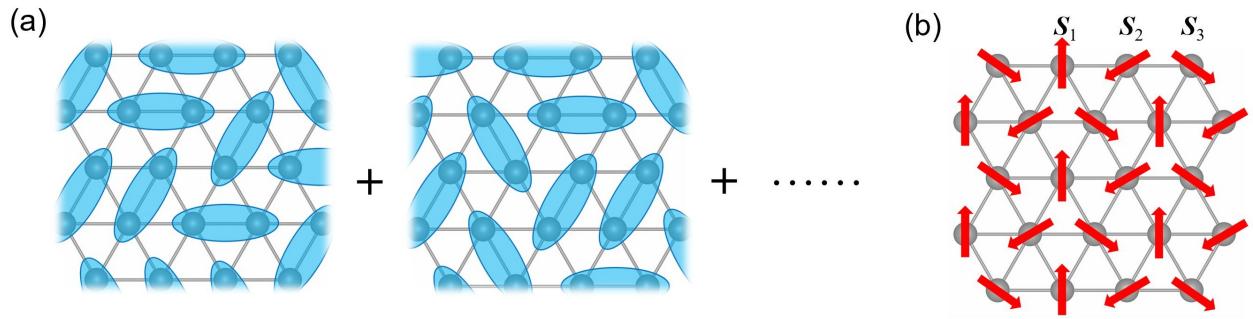


図 B.3: (a)Resonance Valence Bond (RVB) 状態の概念図。楕円は、(B.2) で示したスピン一重項状態を表す。(b) 三角格子反強磁性体の  $120^\circ$  構造。

図 B.4:  $S = 1/2$  三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体の磁化曲線 [5]。

### $S = 1/2$ 三角格子反強磁性体 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$

実験的にも  $S = 1/2$  三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体のモデル物質の探索が精力的に行われてきた。 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  は  $\text{Co}^{2+}$  の有効スピン  $S = 1/2$  をもつ三角格子反強磁性体である [6,7]。結晶構造は空間群  $P6_3/mmc$  の六方晶であり、図のように八面体  $\text{CoO}_6$  の中心に位置する  $\text{Co}^{2+}$  が  $ab$  面内で歪みのない正規の三角格子を形成している [6]。

図 B.6 に、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  における磁化過程を示す。 $H \parallel ab$  では、量子揺らぎにより up-up-down 状態が安定化されることで生じる  $1/3$  磁化プラトーが明瞭に観測される。一方、 $H \parallel c$  では明瞭なプラトーは観測されず、カスプ上の異常が見られることから容易面型の磁気異方性が存在することが示唆される。交換相互作用の XXZ 異方性を考慮した量子三

## 角格子反強磁性体モデル

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J_z \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - H \sum_i S_i^z \quad (\text{B.6})$$

の基底状態相図との比較から  $J/J_z \sim 1.3$  程度である [8]。ここで、 $g\mu_B$  を省略している。以降、断りなく  $g\mu_B$  を省略する場合がある。

図 B.7 に  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  の磁場温度相図 ( $\mu_0 H < 18$  T) を示す。ゼロ磁場では  $ab$  面内で  $120^\circ$  構造となるが、 $H \parallel ab$  の場合、Y 相から up-up-down 相が安定化され、さらに高磁場では V 相となる。 $H \parallel ab$  の場合、低磁場では容易面型異方性を得する umbrella 構造が安定であり、磁場を増加すると、umbrella 相から up-up-down 相をスキップして高磁場の V 相へ直接転移する。

また、 $H \parallel ab$  では飽和磁場の 7 割 ( $\mu_0 H = 22$  T)あたりに非自明な磁気異常が観測される。この磁気異常の原因は、微小な面間相互作用  $J'$  とフラストレーションに起因する新奇な量子一次相転移である。図 B.8 のように、実験で得られた磁化曲線は、擬 2 次元層状三角格子反強磁性体

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} \left[ J (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J_z S_i^z S_j^z \right] + J' \sum_{\langle i,l \rangle'} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_l - H \sum_i S_i^x \quad (\text{B.7})$$

の厳密対角化や結合クラスター法による計算結果と定量的に良く一致する [9]。

このように、 $S = 1/2$  三角格子反強磁性体の基底状態に関しては理論及び実験的研究により、かなり理解が進んでいる一方、磁気励起については理論的なコンセンサスは少ないので現状である。中性子散乱実験から、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  において通常のマグノンとしては説明できない磁気励起スペクトルが観測されており [10]、最近の理論研究によって、アンダーソンが提唱した RVB 状態に特徴的なスピン  $1/2$  の励起（スピノン）によって理解できることが報告されている [11]。

## Yb 三角格子磁性体

B.1.1 で解説しているように  $S = 1/2$  三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体の基底状態は RVB 状態のような量子スピン液体ではなく、スピンが  $120^\circ$  構造をとる秩序状態であることが現在の理論的コンセンサスである [2–4]。一方で、希土類イオンに由来する強いスピン軌道相互作用は、モーメント間の異方性が強く、結合依存性のある交換相互作用を引き起こすために、量子スピン液体状態の安定化に重要な役割を果たす強い量子ゆらぎを誘発することが期待できる。そのため、近年、Yb 三角格子磁性体の研究が盛んになっている。

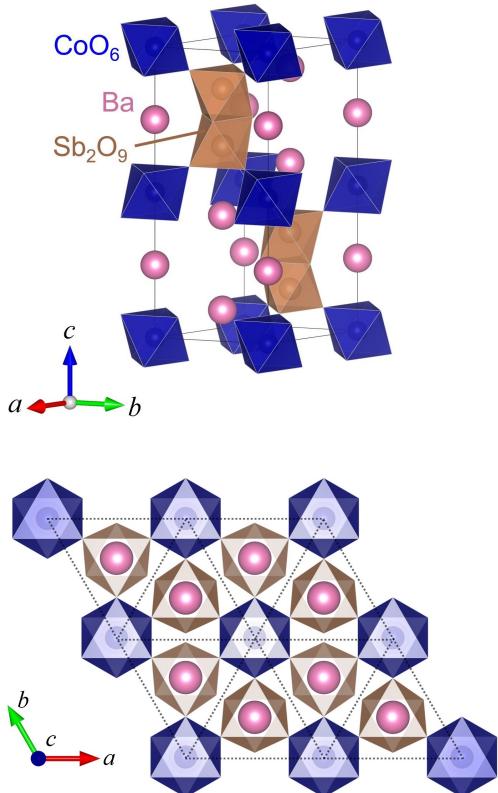
図 B.5:  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  の結晶構造 [6]。

図 B.6:  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  の  $T = 1.3$  K における磁化過程 [12]。

図 B.7:  $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  の磁場温度相図 [13]。

図 B.8: 擬 2 次元層状三角格子反強磁性体の磁化過程に現れる磁化プラトーと高磁場磁気異常（横磁場中）。計算結果 [9]、古典スピン解析、 $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$  の実験値 [12] の比較。

結晶場中の  $\text{Yb}^{3+}$  の状態は  $|m_J\rangle$  ( $m_J = -7/2, -5/2, \dots, 5/2, 7/2$ ) の線型結合で表される。 $\text{Yb}^{3+}$  三角格子のような三方晶の空間群  $R\bar{3}m$  の場合、結晶場ハミルトニアンはスティーブンス (Stevens) 等価演算子  $O_n^m$  および結晶場パラメータ  $B_n^m$  を用いて

$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6 \quad (\text{B.8})$$

で与えられ、 $J = 7/2$  の 8 重に縮退している  $J_z$  多重項が

$$\begin{aligned} |\Psi_1^\pm\rangle &= \mp\alpha_1 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{7}{2} \right\rangle + \beta_1 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{1}{2} \right\rangle \pm \gamma_1 \left| \frac{7}{2}, \mp\frac{5}{2} \right\rangle \\ |\Psi_2^\pm\rangle &= \alpha_2 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{7}{2} \right\rangle \pm \beta_2 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{1}{2} \right\rangle + \gamma_2 \left| \frac{7}{2}, \mp\frac{5}{2} \right\rangle \\ |\Psi_3^\pm\rangle &= \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{3}{2} \right\rangle \\ |\Psi_4^\pm\rangle &= \mp\alpha_4 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{7}{2} \right\rangle - \beta_4 \left| \frac{7}{2}, \pm\frac{1}{2} \right\rangle \pm \gamma_4 \left| \frac{7}{2}, \mp\frac{5}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

に分裂する。ここで、係数  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  は  $|\alpha_i|^2 + |\beta_i|^2 + |\gamma_i|^2 = 1$  を満たす  $\{B_l^m\}$  の関数である。このうちの結晶場基底 2 重項  $|\pm\rangle$  に対して

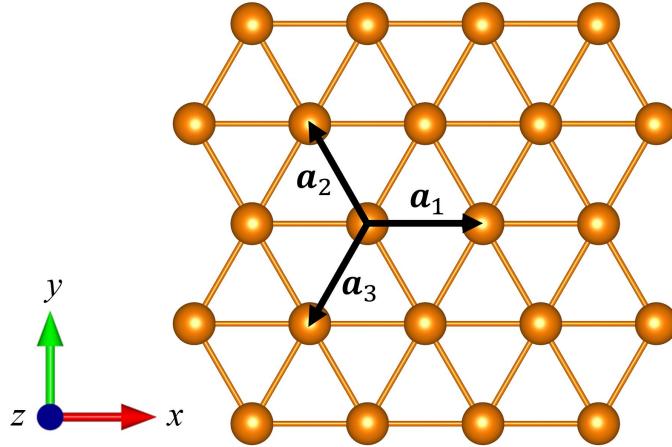
$$\langle \pm |S_z| \pm \rangle = \pm \frac{1}{2}, \quad \langle + |S_x| - \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle + |S_y| - \rangle = \frac{1}{2i} \quad (\text{B.10})$$

を満たすような擬スピン演算子  $\mathbf{S}$  を導入する。 $R\bar{3}m$  空間群対称性の下で不変であるという条件から、 $\text{Yb}^{3+}$  三角格子のハミルトニアンは以下のように表される [14]。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} & \left[ J_{zz} S_i^z S_j^z + J_\pm \left( S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+ \right) + J_{\pm\pm} \left( \gamma_{ij} S_i^+ S_j^+ + \gamma_{ij}^* S_i^- S_j^- \right) \right. \\ & \left. - \frac{i J_{z\pm}}{2} \left( \gamma_{ij}^* S_i^+ S_j^z - \gamma_{ij} S_i^- S_j^z + \langle i \leftrightarrow j \rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

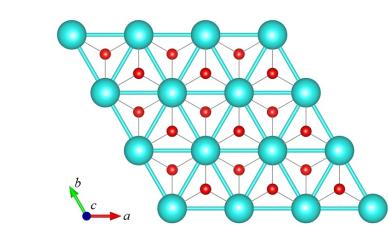
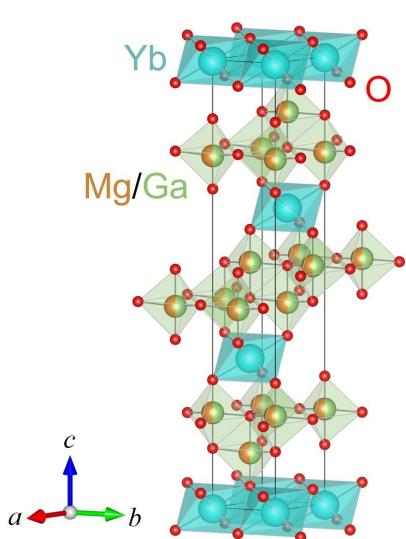
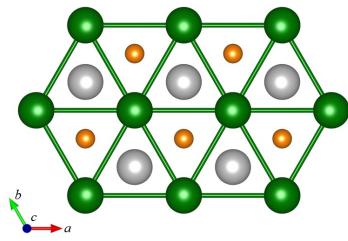
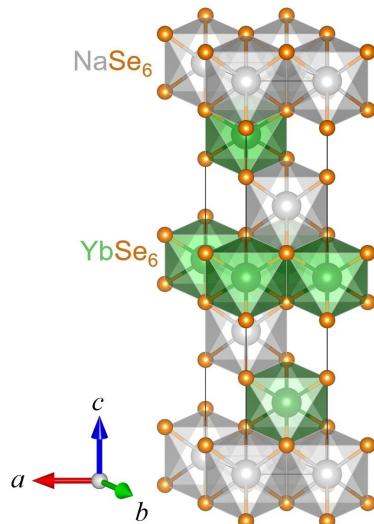
$$\gamma_{ij} = 1, \exp(i2\pi/3), \exp(-i2\pi/3) \quad \text{for } \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2 \text{ and } \mathbf{a}_3 \text{ directions}$$

ここで、 $\gamma_{ij}$  は図 B.9 に示したベクトル  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  の結合方向に依存する位相因子である。このようなスピン軌道相互作用による異方性や結合依存性を考慮した理論計算がいくつか行われている [15, 16]。さらには第 2 近接相互作用  $J_2$  も含めた状況下での計算 [17] など  $\text{Yb}^{3+}$  三角格子に関する理論的研究は盛んに行われており、基底状態としてスピノンフェルミ面 [15, 16],  $Z_2$  スピン液体や擬ディラックスピン液体 [17] などが提案されている。

図 B.9: 三角格子と  $xyz$  座標。

実験的には  $\text{YbMgGaO}_4$  [14, 18–20] や  $\text{NaYbSe}_2$  [21, 22] などの Yb 三角格子磁性体で研究がなされている。 $\text{YbMgGaO}_4$  はゼロ磁場の 0.04 K まで磁気秩序を示さず [19]、比熱が  $T^{0.7}$  のべき乗則に従う振る舞いが観測されている [18]。さらに、中性子散乱実験 [20] から連続励起が観測されており、スピノンフェルミ面の量子スピン液体の実現が提案されている。ただし、図 B.10 のような  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  のサイト混合が存在するため、基底状態の別の解釈としてサイト混合によってスピンの配向無秩序が生じ、スピン液体のような状態を模倣しているという報告もある [23, 24]。

一方、図 B.11 の  $\text{NaYbSe}_2$  [21, 22] には、 $\text{YbMgGaO}_4$  のような Mg-Ga サイトの問題はない。電子スピン共鳴スペクトルの線幅の温度依存性から、 $\text{Yb}^{3+}$  の結晶場基底状態と励起状態とのエネルギー差は 160 K と計算されているため、有効スピン  $1/2$  の基底状態が期待される。ゼロ磁場の比熱は 50 mK まで異常を示さず低温で  $T$  に比例し、磁場を印加すると磁場誘起の磁気秩序に起因した異常を示す。また、 $c$  軸の垂直方向に磁場を印加したときに磁化は  $1/3$  プラトーを示す（図 B.12）が、 $c$  軸に平行な磁場ではプラトーは現れず、磁場とともに線形的に増加する。図 B.13 の磁場-温度相図に示すように、ゼロ磁場の基底状態は量子スピン液体状態である一方、磁場を印加することで量子スピン液体状態は不安定となり、三角格子で期待される collinear 構造や coplanar 構造が安定化していると考えられる [21]。

図 B.10:  $\text{YbMgGaO}_4$  の結晶構造。図 B.11:  $\text{NaYbSe}_2$  の結晶構造。図 B.12:  $\text{NaYbSe}_2$  の  $H \perp c$  の磁化  $M$  と  $dM/dH$  の磁場依存性 [21]。図 B.13:  $\text{NaYbSe}_2$  の (a)  $H \perp c$  と (b)  $H \parallel c$  の磁場-温度相図 [21]。

### B.1.2 カゴメ格子

カゴメ格子は図 B.2(b) のように三角形が頂点共有した格子であり、 フラストレーションと量子効果がより顕著に現れる。カゴメ格子ハイゼンベルグ反強磁性体のゼロ磁場の古典的基底状態には無数の縮退がある。これは、同じ  $120^\circ$  構造をユニットとしていて図 B.14(a) のような  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造（三角格子の磁気構造と同じ周期構造で三角格子から正六角形のサイトを 1 つ置きに抜いた構造）や図 B.14(b) のような  $q = 0$  構造（格子と同じく三角ユニットが単位となった磁気構造）などがエネルギー的に縮退しているからである。一方、量子スピン系についてスピンが大きい場合には、order by disorder 機構により  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造が安定となる [25, 26]。 $S = 1/2$  の場合には、ゼロ磁場の基底状態が非磁性のシングレット状態になることが理論的に予測されている [27–35]。しかし、具体的なスピン状態について、シングレットが規則的に配列した固体状態（Valence-bond solid, VBS 状態 [27]）や、シングレットの配置が時々刻々変化する RVB 状態（スピンギャップのある  $Z_2$  スピン液体状態 [28–32] やギャップレスのディラックススピン液体 [33–35]）などが提唱されているが、依然としてコンセンサスはない。

また、磁場中基底状態について、磁化過程が堀田氏らによって計算されており、 $1/9, 1/3, 5/9, 7/9$  にプラトーが確認されている [31]。

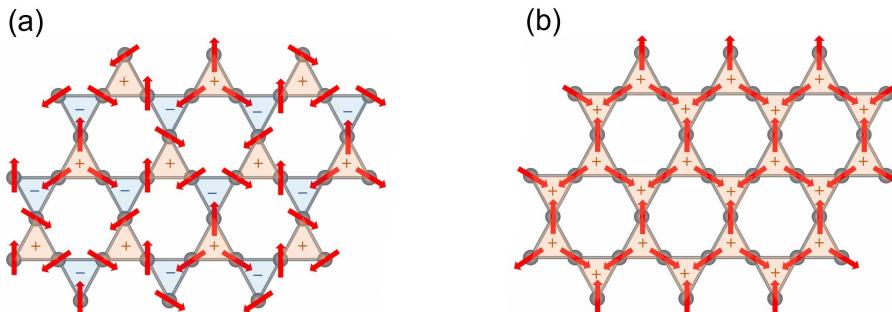


図 B.14: カゴメ格子反強磁性体の (a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造と (b)  $q = 0$  構造。

### ボルボサイト $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ボルボサイト (volborthite)  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は長年カゴメ格子のモデルと期待され研究されてきた。ボルボサイトでは図 B.15 のように  $S = 1/2$  を担う  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが歪んだカゴメ格子を形成する [36]。

ボルボサイト粉末試料の比熱・磁化等の測定では 60 mK まで磁気秩序の兆候は見えていない [37]。低磁場 (1-4 T) における 40mK までの  $^{51}\text{V}$ -NMR 測定 [37–39] では、約 1 K において核磁気緩和率  $1/T_1$  は鋭いピークを示し、より低温で  $^{51}\text{V}$ -NMR スペクトルは大きく広がる。このことはボルボサイトが約 1 K である種の反強磁性的状態に転移した

ことを示している。しかし、転移点温度以下の  $1/T_1$  は図 B.16 に示すように  $T$  の 1 次に比例し、測定温度範囲内でスピングィップの兆候は全く見えない。最低温でも何か別のゆらぎが残っていると考えられており、カゴメ格子で提案されているスピノンの磁気励起 [40, 41] の可能性が指摘されている [38]。

近年、吉田氏がボルボサイトの単結晶化 [42] に初めて成功して以来、良質な単結晶が得られるようになった。単結晶を用いた NMR 及び磁化測定で 28 T 以上で  $1/3$  磁化ブラー、4-23 T の広い磁場領域でスピンドル密度波 (SDW) 秩序、ブラーと SDW 相の間に奇妙な磁気相が観測された [43]。これらの磁気相はカゴメ格子をベースにしたモデルでは説明できず、トライマー上の有効スピン  $1/2$  をユニットに強磁性的  $J_1$  と反強磁性的  $J_2$  で競合するモデルが新たに提案されている [44]。

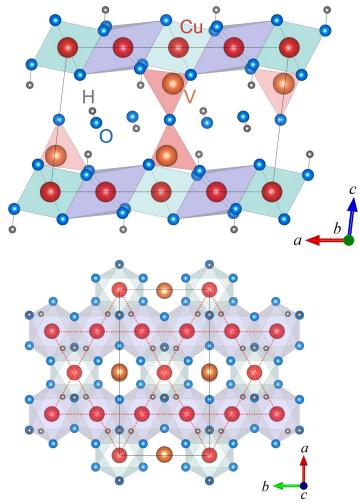


図 B.15: ボルボサイトの結晶構造。

図 B.16: ボルボサイトの  $^{51}\text{V}$ -NMR 核磁気緩和率  $1/T_1$ 。

### ハーバースミサイト $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

ハーバースミサイト (herbertsmithite)  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$  は、図 B.17 のように結晶学的に完全なカゴメ面を有する  $S = 1/2$  反強磁性絶縁体である。最初、2005 年にノセラ (D. G. Nocera) らのグループによって合成され、その後いくつかの実験グループによって精力的にその物性が調べられた [45]。ハーバースミサイトはその相互作用スケール  $J \sim 180$  K よりはるか低温の 50 mK まで磁気秩序化の兆候を示さず、量子スピン液体的に振る舞う。通常の磁化測定や比熱測定ではスピングィップの傾向が無く [46]、中性子実験はギャップレスを支持している [47]。ただし、 $^{17}\text{O}$ -NMR 測定で  $J/20$  程度のギャップの存在を報告するものもある [48]。

また、ハーバースミサイトは構造的な観点からしばしば“perfect kagome”と呼ばれる。しかし、 $\text{Zn}^{2+}$  の一部が磁性イオンの  $\text{Cu}^{2+}$  によってランダムに置換される [49] ことから

くるヤーンテラー歪みが、カゴメ面内のスピン間相互作用  $J$  にランダムネスの効果を与える可能性があると指摘されている。この系の理論モデルとして、ボンドランダムネス有する  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性ハイゼンベルグモデル [50, 51] が提案された。空間的に拡がった非局在状態である RVB 状態が相互作用  $J$  の乱れのため空間的に局在した状態をとる「ランダムシングレット状態」が、このモデルの低温の量子状態として安定化することがわかっている。このモデルの数値計算の結果は非弾性中性子散乱実験の結果を半定量的に再現する。さらに磁化曲線の振る舞いは実験結果と定量的に一致しており、ハーバースミサイトの物理を理解するためにはランダムネス効果が重要だと明らかになった。

最近では、より強いランダムネスを内包した、歪んだ  $S = 1/2$  カゴメ格子反強磁性体 Zn-brochantite  $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4$  においても、極低温まで量子スピン液体的挙動が報告されている [52–54]。

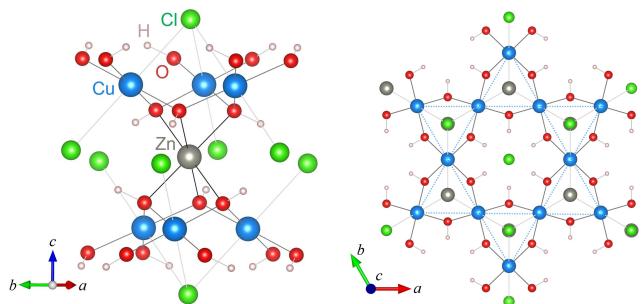


図 B.17: ハーバースミサイトの結晶構造。



図 B.18: ハーバースミサイトの磁化率 [46]。

図 B.19: 1.6 K でのハーバースミサイト の非弾性中性子散乱によって得られた散乱強度 [47]。(a), (b) はそれぞれ逆空間上で異なる方向に沿ったものである。いずれにも、連続的な散乱強度が得られ、スピンギヤップの兆候は見られない。

### B.1.3 ジグザグ鎖

ジグザグ鎖では、最近接相互作用  $J_1$  と次近接相互作用  $J_2$  の競合によるフラストレーションが期待される。 $S = 1/2$  反強磁性ジグザグ鎖のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + J_2 \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} - H \sum_i S_i^z \quad (\text{B.12})$$

を考える。図 B.20(a) のように、ジグザグ鎖は歪んだ三角格子を 1 次元方向に切り出したモデルであり、図 B.20(b) の 1 次元  $J_1 - J_2$  スピン鎖と等価である。

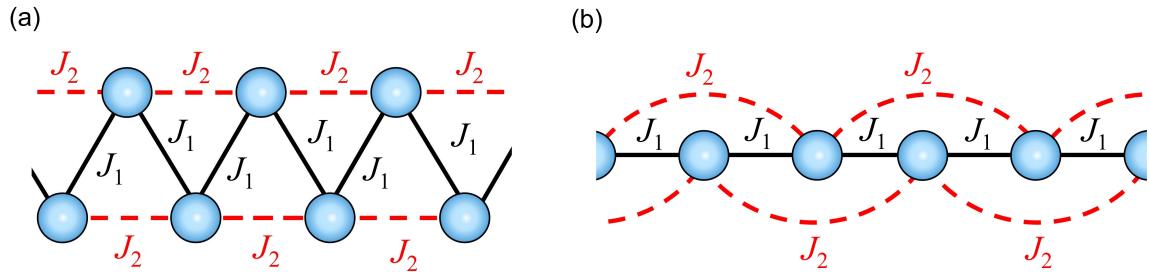


図 B.20:  $J_1$  と  $J_2$  が競合した (a)1 次元鎖と (b) ジグザグ鎖。

### マジャンダーゴーシュモデル

マジャンダー (Majumdar) とゴーシュ (Ghosh) は、(B.12) のゼロ磁場  $H = 0$  の基底状態が  $J_2 = J_1/2$  のときに厳密に求められることを示した [55]。そのときのハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i \left[ J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+1} + \frac{1}{2} J_1 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+2} \right] \\ &= \frac{J_1}{4} \sum_i \left[ (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+2})^2 - \frac{9}{4} \right] \\ &= \frac{J_1}{4} \sum_i \left[ 3P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2} - \frac{3}{2} \right] \\ P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2} &\equiv \frac{1}{3} (\mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+2})^2 - \frac{1}{4} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

ここで  $P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2}$  は、3 つの格子点上のスピンの合成が最大の  $3/2$  になる空間への射影演算子であり、 $\mathbf{S}_\Delta(i) \equiv \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_{i+1} + \mathbf{S}_{i+2}$  について、 $P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2} |S_\Delta = 3/2\rangle = |S_\Delta = 3/2\rangle$ ,  $P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2} |S_\Delta = 1/2\rangle = 0$  が成り立つ。射影演算子の性質から  $P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2} \geq 0$  であり、これを足したのがハミルトニアンであるため、 $S_\Delta = 3/2$  の状態がどの 3 つの格子点上にも現れず、 $\sum_i P_{i,i+1,i+2}^{S=3/2}$  に対して固有値 0 をもつ状態が基底状態である。よって、この系の基

底状態  $|\text{Grand State}\rangle$  は図 B.21 のように、(B.2) のシングレットの直積で表される状態

$$|\text{Grand State}\rangle = \begin{cases} \prod_m |v_{2m,2m+1}\rangle \\ \prod_m |v_{2m-1,2m}\rangle \end{cases} \quad (\text{B.14})$$

であり、二重に縮退している。この系は有限のスピンギャップをもつ。

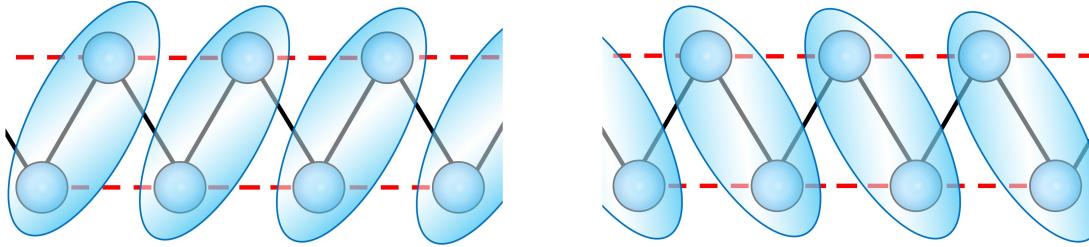


図 B.21: マジャンダーゴー・シュモデルの二重縮退した基底状態。楕円は、(B.2) で示したスピン一重項状態を表す。

### $S = 1/2$ ジグザグ鎖の多彩な基底状態

$S = 1/2$  の  $J_1 - J_2$  ハイゼンベルグモデルにおけるゼロ磁場の基底状態についてはよく調べられており [55–57]、 $J_2/J_1 < 0.2411$  ではギャップレススピン液体(朝永・ラッティンジャー液体)、 $J_2/J_1 > 0.2411$  ではギャップをもつダイマー状態であることが分かっている。相互作用が強磁性的な場合や異方的な場合は、これらに加えてベクトルカイラリティ  $\kappa_l^{(n)} = [\mathbf{s}_l \times \mathbf{s}_{l+n}]_z$  の長距離秩序も発現し得る [58]。

さらに、磁場中では、図 B.22 のように多彩な基底状態の発現が指摘されている [59–62]。 $0.56 \leq J_2/J_1 < 0.7$  の範囲では、図 B.23(a) のように、磁化は  $1/3$  磁化プラトーと矢印で示す 2 つのカスプをもつ [59]。カスプは、波数の異なる 2 つのマグノンが凝縮した 2 成分の朝永・ラッティンジャー液体(TLL2) と 1 つのマグノンが凝縮した 1 成分の朝永・ラッティンジャー液体(TLL1) の相境界に対応している。 $J_2/J_1$  の増加に伴い高磁場側のカスプは低磁場側へ、低磁場側のカスプは高磁場側へシフトし、それぞれ  $J_2/J_1 \simeq 0.82$  と  $J_2/J_1 \simeq 0.7$  で消失する。また、 $0.25 \leq J_2/J_1 \leq 0.56$  の磁化過程でも、TLL1 相と TLL2 相の境界においてカスプが現れる。TLL2 相は、素励起の分散曲線が  $J_2/J_1 \geq 0.25$  で 2 つの極小をもつために発現する。

$J_2/J_1 > 0.7$  では、図 B.23(b) の矢印で示すように、磁化曲線にプラトー相より低磁場側のカスプが再び現れる。カスプとプラトー相の間の磁場範囲で、磁化は偶奇性により振動し、スピン密度波(SDW) が実現している [62]。TLL2 とベクトルカイラリティ相の境界で、磁化は明瞭な異常は示さないが、ベクトルスピンカイラリティが、 $0 < M < 0.05$  と  $0.24 < M < 0.365$  の範囲で有限になり、ベクトルカイラリティ秩序の発現する [60, 62]。

図 B.22:  $S = 1/2$  反強磁性ジグザグスピニン鎖の磁気相図 [62]。 (a) の縦軸は磁場/最近接相互作用 ( $h/J_1$ ), (b) の縦軸は磁化  $M$  である。TLL1 と TLL2 はそれぞれ 1 成分と 2 成分の朝永・ラッティンジャー液体を表す。その他の記号はそれぞれ, D : ダイマー, P :  $1/3$  磁化プラトー, VC : ベクトルカイラリティ, SDW : スピニン密度波, F : 強制強磁性を表す。

図 B.23: (a)  $J_1 = 1.0$ ,  $J_2 = 0.6$  と (b)  $J_1 = 1.0$ ,  $J_2 = 0.8$  の磁化曲線 [59]。

### $S = 1/2$ ジグザグ鎖磁性体 $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{CuCl}_3$

これまで、一次元ジグザグ鎖の実験的研究はいくつかなされている。典型的な例として  $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{CuCl}_3$  の研究 [63] について紹介する。 $(\text{N}_2\text{H}_5)\text{CuCl}_3$  は空間群  $Pnma$  の直方晶であり, Cu と Cl が脚に沿って交互に整列して  $\text{Cu}^{2+}$  のジグザグ鎖を形成する梯子構造を持つ。

$(\text{N}_2\text{H}_5)\text{CuCl}_3$  の磁化率の温度依存性を図 B.24 に示す。実験結果からはギャップレスな振る舞いが観測されており,  $J_2/J_1 = 0.5$  の数値計算と一致する。しかし, ギャップをもつダイマー状態の  $J_1/J_2 = 0.25$  ( $J_2/J_1 = 4$ ) の数値計算ともよく一致する。これは,  $J_2 > J_1$

の領域で、スピンギャップ  $\Delta \sim \exp(-\text{constant} \times J_2/J_1)$  が非常に小さいことに起因する。図 B.25 に示すように、高磁場領域の磁化曲線は、 $J_1/J_2 = 0.25$  ( $J_2/J_1 = 4$ ) の方でよく再現され、見積もられるダイマーギャップの大きさは  $0.001J_2 \sim 0.02$  K と非常に小さい。

実際には鎖間の三次元の相互作用  $J'$  があるため、 $T_N = 1.55$  K で反強磁性の長距離秩序を示唆する比熱の異常が観測されている。しかし、平均場近似から推定される鎖間相互作用は  $J' \sim 0.04J_2 \sim 0.6$  K と鎖内相互作用に比べて十分に小さく、この系に対してジグザグ鎖の描像は有効であると考えられている。

図 B.24:  $(N_2H_5)CuCl_3$  の磁化率の温度依存性と数値計算の比較。(a) $J_2/J_1 = 0.1$ , (b) $J_1/J_2 = 0.25$  ( $J_2/J_1 = 4$ ) [63]。

図 B.25:  $(N_2H_5)CuCl_3$  の磁化曲線と数値計算の比較。(a) $J_2/J_1 = 0.1$ , (b) $J_1/J_2 = 0.25$  ( $J_2/J_1 = 4$ ) [63]。

### B.1.4 ハニカム格子

ハニカム（蜂の巣）格子は、図 B.2(d) のように 6 角形をベースにした格子である。B.1.2 で紹介したカゴメ格子は B.1.1 で紹介した三角格子から  $1/4$  のスピンを周期的に取り除いたものとみなすことができる一方、 $1/3$  のスピンを取り除くと、ハニカム格子が得られる。隣り合うスピン間の相互作用（最近接相互作用）のみを考えた場合、ハニカム格子には幾何学的フラストレーションは存在しないため一見フラストレーションとは無縁な格子のように思われる。しかしながら、ハニカム格子は、最近接・次近接相互作用の競合 ( $J_1 - J_2$  モデル) やボンド方向に依存したイジング的な相互作用 (キタエフモデル) に由来するフラストレート物理の舞台として近年精力的に研究が行われている。

#### $J_1 - J_2$ モデル

図 B.26 のように、最近接相互作用  $J_1$  に加えて、次近接相互作用  $J_2$  の存在を仮定するとフラストレーションが生じる。

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + J_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{B.15})$$

古典スピニ系では  $J_2$  が  $J_1$  の  $1/6$  倍以上 [64]、 $S = 3/2$  の系では  $0.15$  倍以上あるときに長距離秩序が消失することが予言されている [65]。特に古典スピニ系で反強磁性境界 ( $J_2/J_1 = 1/6$ ) 近傍にある場合には、「リング液体」や「パンケーキ液体」と呼ばれる新奇なスピニ液体状態を取ることが明らかになっている [66]。また、 $S = 1/2$  の系については、 $J_2/J_1 \approx 0.23$  においてネール相から VBS 相への量子相転移が起き、 $J_2/J_1 \approx 0.36$  において VBS 相内で更に（「プラケット型 VBS 相」から「柱状 VBS 相」への）相転移が起きることが近年の理論研究で報告されている [67, 68]。

これまで、ハニカム格子系の候補物質はいくつかみつかっている。 $S = 3/2$  ハニカム格子反強磁性体  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  は、図 B.27 のように、 $\text{MnO}_6$  の八面体が辺共有でつながりながらハニカム格子を形成している。2 枚のハニカム格子が  $\text{Bi}$  層を挟んでつながっており、それらは 2 枚の  $\text{Bi}$  層と  $\text{NO}_3$  層で隔てられている。この物質は、相互作用のエネルギー・スケール  $30\text{ K}$  程度より低温の  $0.4\text{ K}$  まで長距離秩序のない揺らいだ状態が続いている、低温で短距離磁気秩序相が現れることが報告されている [69, 70]。また、短距離秩序相が磁場印加によって長距離秩序相へ変化し、 $6\text{ T}$  にメタ磁性的な磁化の跳びが観測されるため、秩序相と無秩序相の相境界近傍に位置していることが示唆されている [70]。しかしながら、磁化率温度依存性から  $J_2$  は  $J_1$  の  $0.12$  倍程度と見積もられ、長距離秩序がなくなるとされている  $0.15$  より小さいため、この系のフラストレーションは、 $J_2$  だけから来るのではなく、六角形の対角方向である次々近接相互作用や、面間の斜め方向の相互作用が作用していることが指摘されている [71]。

## キタエフモデル

キタエフモデルは2006年にキタエフ（Kitaev）によって考案された量子スピンモデルで、図B.28のように、蜂の巣格子上でスピンが3つの異なる方向 ( $\langle ij \rangle_x, \langle ij \rangle_y, \langle ij \rangle_z$ ) に沿って

$$\mathcal{H} = -J_x \sum_{\langle ij \rangle_x} S_i^x S_j^x - J_y \sum_{\langle ij \rangle_y} S_i^y S_j^y - J_z \sum_{\langle ij \rangle_z} S_i^z S_j^z \quad (\text{B.16})$$

のようにイジング型の強磁性的相互作用をするモデルである [72]。このモデルの特徴は交換相互作用定数  $J_x, J_y, J_z$  の広い範囲にわたって、基底状態が厳密に量子スピン液体状態になることと、熱力学特性や磁気励起が自身が反粒子と同一であるマヨラナ粒子で記述できることである。

スピン演算子は、スピンレスのフェルミオン演算子によって

$$S_i^+ = (S_i^-)^\dagger = S_i^x + iS_i^y = \prod_{i'=1}^{i-1} (1 - 2n_{i'}) a_i^\dagger, \quad S_i^z = n_i - \frac{1}{2} \quad (\text{B.17})$$

と書き直すことができ、マヨラナ演算子

$$\gamma_{r,w} = \frac{a_{r,w} - a_{r,w}^\dagger}{i}, \quad \bar{\gamma}_{r,w} = a_{r,w} + a_{r,w}^\dagger, \quad \gamma_{r,b} = a_{r,b} + a_{r,b}^\dagger, \quad \bar{\gamma}_{r,b} = \frac{a_{r,b} - a_{r,b}^\dagger}{i} \quad (\text{B.18})$$

を用いて、(B.16) は

$$\mathcal{H} = \frac{iJ_x}{4} \sum_{\langle r',w;r,b \rangle_x} \gamma_{r',w} \gamma_{r,b} - \frac{iJ_y}{4} \sum_{\langle r,b;r',w \rangle_y} \gamma_{r,b} \gamma_{r',w} - \frac{iJ_z}{4} \sum_r \eta_r \gamma_{r,b} \gamma_{r,w} \quad (\text{B.19})$$

と書き換えることが可能である。ここで、 $\eta_r = i\bar{\gamma}_{r,b} \bar{\gamma}_{r,w}$  ( $\eta_r = \pm 1$ ) である [73]。この書き換えにより、ボンドに局在するマヨラナ粒子と遍歴的する自由マヨラナ粒子からなる系へと変換することができる。また、磁場に対する応答はさらに興味深く、同種粒子を2回入れ替えて元の状態には戻らないという非可換統計にしたがう非可換エニオン粒子が創発されることが理論的に提案されている。理論と実験の両面で活発な研究がなされており、Ir<sup>4+</sup> や Ru<sup>3+</sup>などのスピン軌道相互作用が強く、有効スピン 1/2 をもつ磁性イオンが八面体配位をし、その八面体が稜を共有して配置する結晶構造をもつ場合にキタエフ相互作用が実現することが知られている [74]。

$\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> は、図B.29のように八面体 RuCl<sub>6</sub> が稜を共有してハニカム格子を形成する物質で、キタエフモデルの候補物質として注目を浴びている。 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> ではハニカム格子面間の相互作用のために 7.6 K で磁気秩序が生じるが、磁場をハニカム格子面内に加えると、磁気秩序が抑制され 7 T 以上で消失する [75]。中性子非弾性散乱の実験では、7 T 以上で連続的な磁気励起スペクトルが観測されており、量子スピン液体状態が実現している可能性が指摘されている [76]。さらに、半整数熱量子ホール効果が観測されており [77, 78]、物質中にマヨラナ粒子および非可換エニオン粒子が存在することの直接的証拠となっている。

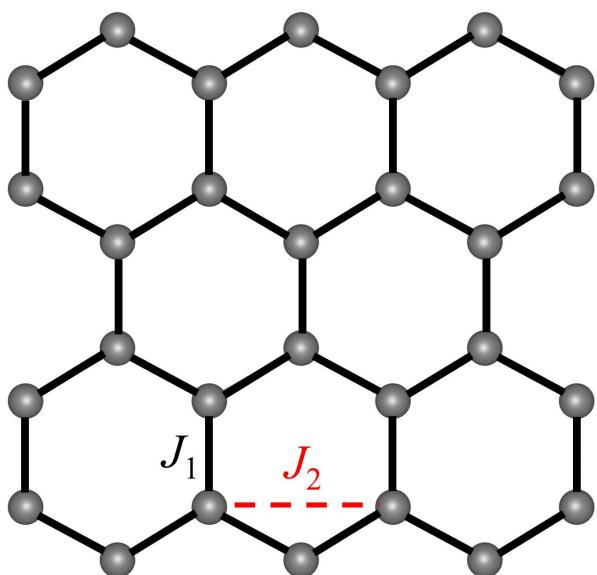
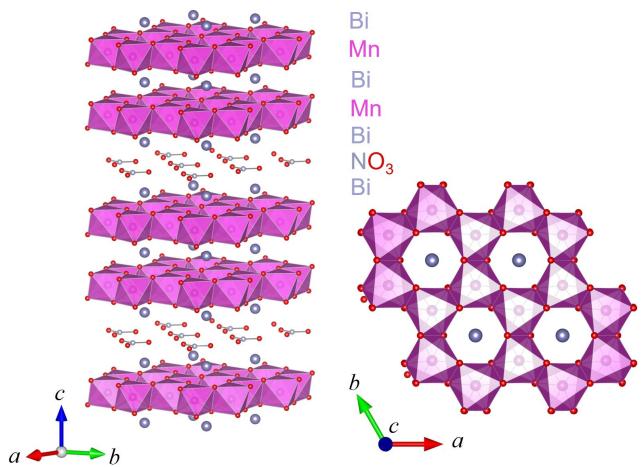
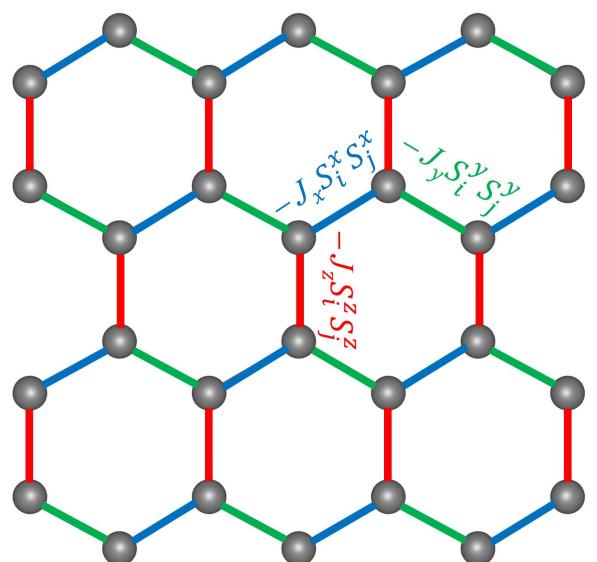
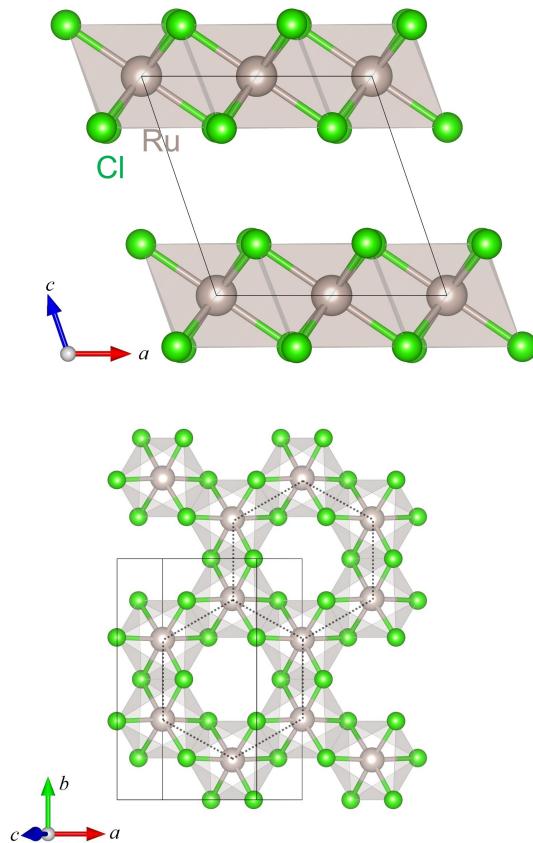
図 B.26: ハニカム格子  $J_1 - J_2$  モデル。図 B.27:  $\text{Bi}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}(\text{NO}_3)$  の結晶構造 [69]。

図 B.28: ハニカム格子キタエフモデル。

図 B.29:  $\alpha\text{-RuCl}_3$  の結晶構造。

# References

---

- [1] P. Anderson, P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [2] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier and L. Pierre, Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).
- [3] L. Capriotti, A. E. Trumper and S. Sorella, Phys. Rev. Lett. **82**, 3899 (1999).
- [4] S. R. White and A. L. Chernyshev, Phys. Rev. Lett. **99**, 127004 (2007).
- [5] A. V. Chubukov and D. I. Golosov, J. Phys. Condens. Matter **3**, 69 (1991).
- [6] Y. Doi, Y. Hinatsu and K. Ohoyama, J. Phys. Condens. Matter **16**, 8923 (2004).
- [7] Y. Shirata, H. Tanaka, A. Matsuo and K. Kindo, Phys. Rev. Lett. **108**, 057205 (2012).
- [8] D. Yamamoto, G. Marmorini and I. Danshita, Phys. Rev. Lett. **112**, 127203 (2014).
- [9] D. Yamamoto, G. Marmorini and I. Danshita, Phys. Rev. Lett. **114**, 027201 (2015).
- [10] S. Ito, N. Kurita, H. Tanaka, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, S. Itoh, K. Kuwahara and K. Kakurai, Nat. Commun. **8**, 235 (2017).
- [11] C. Zhang and T. Li, Phys. Rev. B **102**, 075108 (2020).
- [12] T. Susuki, N. Kurita, T. Tanaka, H. Nojiri, A. Matsuo, K. Kindo and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **110**, 267201 (2013).
- [13] G. Quirion, M. Lapointe-Major, M. Poirier, J. A. Quilliam, Z. L. Dun and H. D. Zhou, Phys. Rev. B **92**, 014414 (2015).
- [14] Y. Li, G. Chen, W. Tong, L. Pi, J. Liu, Z. Yang, X. Wang and Q. Zhang, Phys. Rev. Lett. **115**, 167203 (2015).
- [15] Y.-D. Li, X. Wang and G. Chen, Phys. Rev. B **94**, 035107 (2016).
- [16] Y.-D. Li, Y.-M. Lu and G. Chen, Phys. Rev. B **96**, 054445 (2017).

- [17] Z. Zhu, P. A. Maksimov, S. R. White and A. L. Chernyshev, Phys. Rev. Lett. **120**, 207203 (2018).
- [18] Y. Li, H. Liao, Z. Zhang, S. Li, F. Jin, L. Ling, L. Zhang, Y. Zou, L. Pi, Z. Yang, J. Wang, Z. Wu and Q. Zhang, Sci. Rep. **5**, 16419 (2015).
- [19] Y. Li, D. Adroja, P. K. Biswas, P. J. Baker, Q. Zhang, J. Liu, A. A. Tsirlin, P. Gegenwart and Q. Zhang, Phys. Rev. Lett. **117**, 097201 (2016).
- [20] Y. Shen, Y.-D. Li, H. Wo, Y. Li, S. Shen, B. Pan, Q. Wang, H. Walker, P. Steffens, M. Boehm *et al.*, Nature **540**, 559 (2016).
- [21] K. M. Ranjith, S. Luther, T. Reimann, B. Schmidt, P. Schlender, J. Sichelschmidt, H. Yasuoka, A. M. Strydom, Y. Skourski, J. Wosnitza, H. Kühne, T. Doert and M. Baenitz, Phys. Rev. B **100**, 224417 (2019).
- [22] P.-L. Dai, G. Zhang, Y. Xie, C. Duan, Y. Gao, Z. Zhu, E. Feng, Z. Tao, C.-L. Huang, H. Cao, A. Podlesnyak, G. E. Granroth, M. S. Everett, J. C. Neufeind, D. Voneshen, S. Wang, G. Tan, E. Morosan, X. Wang, H.-Q. Lin, L. Shu, G. Chen, Y. Guo, X. Lu and P. Dai, Phys. Rev. X **11**, 021044 (2021).
- [23] Z. Zhu, P. A. Maksimov, S. R. White and A. L. Chernyshev, Phys. Rev. Lett. **119**, 157201 (2017).
- [24] I. Kimchi, A. Nahum and T. Senthil, Phys. Rev. X **8**, 031028 (2018).
- [25] A. Chubukov, Phys. Rev. Lett. **69**, 832 (1992).
- [26] S. Sachdev, Phys. Rev. B **45**, 12377 (1992).
- [27] R. R. P. Singh and D. A. Huse, Phys. Rev. B **77**, 144415 (2008).
- [28] S. Sachdev, Phys. Rev. B **45**, 12377 (1992).
- [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, Nat. Commun. **4**, 2287 (2013).
- [32] J.-W. Mei, J.-Y. Chen, H. He and X.-G. Wen, Phys. Rev. B **95**, 235107 (2017).
- [33] Y. Ran, M. Hermele, P. A. Lee and X.-G. Wen, Phys. Rev. Lett. **98**, 117205 (2007).

- [34] H. Nakano and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 053704 (2011).
- [35] Y.-C. He, M. P. Zaletel, M. Oshikawa and F. Pollmann, Phys. Rev. X **7**, 031020 (2017).
- [36] Z. Hiroi, M. Hanawa, N. Kobayashi, M. Nohara, H. Takagi, Y. Kato and M. Takigawa, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3377 (2001).
- [37] H. Yoshida, Y. Okamoto, T. Tayama, T. Sakakibara, M. Tokunaga, A. Matsuo, Y. Narumi, K. Kindo, M. Yoshida, M. Takigawa and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 043704 (2009).
- [38] M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **103**, 077207 (2009).
- [39] F. Bert, D. Bono, P. Mendels, F. Ladieu, F. Duc, J.-C. Trombe and P. Millet, Phys. Rev. Lett. **95**, 087203 (2005).
- [40] M. Hermele, Y. Ran, P. A. Lee and X.-G. Wen, Phys. Rev. B **77**, 224413 (2008).
- [41] Z. Hao and O. Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. **103**, 187203 (2009).
- [42] H. Yoshida, J.-i. Yamaura, M. Isobe, Y. Okamoto, G. J. Nilsen and Z. Hiroi, Nat. Commun. **3**, 860 (2012).
- [43] H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **114**, 227202 (2015).
- [44] O. Janson, S. Furukawa, T. Momoi, P. Sindzingre, J. Richter and K. Held, Phys. Rev. Lett. **117**, 037206 (2016).
- [45] M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett and D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc. **127**, 13462 (2005).
- [46] 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).
- [47] T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm and Y. S. Lee, Nature **492**, 406 (2012).
- [48] M. Fu, T. Imai, T.-H. Han and Y. S. Lee, Science **350**, 655 (2015).

- [49] D. E. Freedman, T. H. Han, A. Prodi, P. Muller, Q.-Z. Huang, Y.-S. Chen, S. M. Webb, Y. S. Lee, T. M. McQueen and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 16185 (2010).
- [50] H. Kawamura, K. Watanabe and T. Shimokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 103704 (2014).
- [51] T. Shimokawa, K. Watanabe and H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **92**, 134407 (2015).
- [52] Y. Li, B. Pan, S. Li, W. Tong, L. Ling, Z. Yang, J. Wang, Z. Chen, Z. Wu and Q. Zhang, *New J. Phys.* **16**, 093011 (2014).
- [53] M. Gomilšek, M. Klanjšek, M. Pregelj, F. C. Coomer, H. Luetkens, O. Zaharko, T. Fennell, Y. Li, Q. M. Zhang and A. Zorko, *Phys. Rev. B* **93**, 060405 (2016).
- [54] M. Gomilšek, M. Klanjšek, R. Žitko, M. Pregelj, F. Bert, P. Mendels, Y. Li, Q. M. Zhang and A. Zorko, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 137205 (2017).
- [55] C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, *J. Math. Phys.* **10**, 1399 (1969).
- [56] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. B* **25**, 4925 (1982).
- [57] K. Okamoto and K. Nomura, *Phys. Lett. A* **169**, 433 (1992).
- [58] S. Furukawa, M. Sato and S. Onoda, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257205 (2010).
- [59] K. Okunishi and T. Tonegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 479 (2003).
- [60] K. Okunishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114004 (2008).
- [61] T. Hikihara, L. Kecke, T. Momoi and A. Furusaki, *Phys. Rev. B* **78**, 144404 (2008).
- [62] T. Hikihara, T. Momoi, A. Furusaki and H. Kawamura, *Phys. Rev. B* **81**, 224433 (2010).
- [63] N. Maeshima, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, T. Kobayashi and K. Okunishi, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 3607 (2003).
- [64] S. Katsura, T. Ide and T. Morita, *J. Stat. Phys.* **42**, 381 (1986).
- [65] K. Takano, *Phys. Rev. B* **74**, 140402 (2006).
- [66] S. Okumura, H. Kawamura, T. Okubo and Y. Motome, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 114705 (2010).
- [67] F. Ferrari, S. Bieri and F. Becca, *Phys. Rev. B* **96**, 104401 (2017).

- [68] F. Ferrari and F. Becca, J. Phys. Condens. Matter **32**, 274003 (2020).
- [69] O. Smirnova, M. Azuma, N. Kumada, Y. Kusano, M. Matsuda, Y. Shimakawa, T. Takei, Y. Yonesaki and N. Kinomura, J. Am. Chem. Soc. **131**, 8313 (2009).
- [70] M. Azuma, M. Matsuda, N. Onishi, S. Olga, Y. Kusano, M. Tokunaga, Y. Shimakawa and N. Kumada, **320**, 012005 (2011).
- [71] M. Matsuda, S. E. Dissanayake, D. L. Abernathy, Y. Qiu, J. R. D. Copley, N. Kumada and M. Azuma, Phys. Rev. B **100**, 134430 (2019).
- [72] A. Kitaev, Ann. Phys. **321**, 2 (2006).
- [73] Y. Motome and J. Nasu, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 012002 (2020).
- [74] G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **102**, 017205 (2009).
- [75] Y. Kubota, H. Tanaka, T. Ono, Y. Narumi and K. Kindo, Phys. Rev. B **91**, 094422 (2015).
- [76] A. Banerjee, P. Lampen-Kelley, J. Knolle, C. Balz, A. A. Aczel, B. Winn, Y. Liu, D. Pajerowski, J. Yan, C. A. Bridges *et al.*, npj Quant. Mat. **3**, 8 (2018).
- [77] Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi and Y. Matsuda, Nature **559**, 227 (2018).
- [78] T. Yokoi, S. Ma, Y. Kasahara, S. Kasahara, T. Shibauchi, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, C. Hickey, S. Trebst and Y. Matsuda, Science **373**, 568 (2021).