

解 説

強い電子間相互作用を示す 分子性化合物の熱力学的研究

中澤 康浩

大阪大学大学院理学研究科 化学専攻・構造熱科学研究センター

(受取日: 2015年11月26日, 受理日: 2015年12月24日)

Thermodynamic Studies on Molecule-Based Compounds with Strong Electron Correlations

Yasuhiro Nakazawa

Department of Chemistry & Research Center for Structural Thermodynamics,
Graduate School of Science, Osaka University

(Received Nov. 26, 2015; Accepted Dec. 24, 2015)

Electron correlations in charge transfer complexes consisting of organic donor/acceptor molecules with their counter ions play an important role for realizing various kinds of ground states. Among numerous compounds, those classified as the dimer-Mott system such as κ -type and β' -type 2:1 complexes give a conducting/superconducting phase and a Mott insulating phase due to the difference of U/W ratio. In the conducting region, unconventional superconductors with $T_c \approx 10$ K class appear at low temperatures. In order to cultivate new features and to verify the mechanism of them, we constructed several calorimetry systems for measuring heat capacity by small amount of samples with varying temperatures, magnetic fields and external pressures. The systematic heat capacity measurements of the superconductive phase revealed that the pairing symmetry is anisotropic d-wave accompanied by line-node gap structures. The angle resolved heat capacity measurements with in-plane magnetic fields detected a clear four-fold modulation of the electronic heat capacity coefficient. The importance of the antiferromagnetic spin fluctuations for pair formation is strongly suggested. In the dimer-Mott triangle lattice compounds, a spin liquid-like feature was observed from the analyses of low temperature heat capacity data under magnetic fields. The advantages of the heat capacity measurements to clarify the phase relations and to detect low energy excitations from the ground states are emphasized.

Keywords: heat capacity, relaxation calorimetry, organic superconductor, spin liquid, organic ferromagnet



中澤 康浩
Yasuhiro Nakazawa
E-mail: nakazawa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

物質中でおこる様々な状態変化の探索とその機構の解明は、物質科学研究の根幹であり、こうした基礎研究に立脚した材料開発は20世紀から今世紀に至るまでの飛躍的な産業の発展を支えて来た。精密な熱容量測定から得られる絶対精度のある熱力学的な情報は、物質中でおこる状態変化に対して、その起源や安定性を考える定量的な指標を与えてくれる。¹⁻³⁾ 原子、分子レベルでのミクロな自由度の秩序形成の程度を示すエントロピー、さらにそれを取り込んだギブズエネルギーを通じた議論は、物性研究に確固たる信頼性を与えていると言って良い。分子性固体の物性研究においては、構成単位となる分子のもつ様々な自由度がどのようなかたちで相互作用をして集団秩序を形成するか、自由度の間の協奏効果によってどのような新しい機能が出現するかを調べて行くことが重要な意味をもつ。分子の構造、外場への応答、さらにその電子状態に関する情報を直接調べることができる分光実験、各種回折実験、磁気共鳴、輸送現象等のミクロな実験と、それを集団や秩序形成と結び付ける熱的な測定は相補的な位置づけであり、両者が互いに相乗的に機能して新現象の理解、探索が広くなされている。筆者はこれまで、分子性化合物を対象に、有機分子のもつ π -電子が引き起こす様々な伝導物性、スピン物性と、金属錯体や有機・無機のハイブリッド系における π , d電子の相互作用等による物性の解明を目指して、微量の単結晶試料を用いた絶対精度のある熱容量測定を行ってきた。電荷、スピン、格子振動や分子運動などミクロなレベルでの様々な自由度がおりなす多様な物性を熱的に評価し、その起源について議論するスタンスで研究を進めている。本稿では、その中で、電子間の強いクーロン相互作用が大きな役割をもつ超伝導体、磁性体での熱測定結果とそこから考えられる分子性化合物の新規な物性を中心に紹介したい。

2. 測定装置

分子性化合物の熱力学的な研究を進めるにあたり、筆者らのグループでは、単結晶を使って熱容量測定を行うことができる緩和型熱測定法^{4,5)}に注目し、その測定手法の確立、高精度化のための工夫を進めてきた。分子性化合物の試料は溶液から電解法、拡散法などによって析出させるため mg を超える大きな結晶を得るのは大変に困難である。また同じ組成であっても構造や分子配列が異なる、いわゆる多形が形成されることが多く大量合成も困難な面がある。微量の単結晶による測定が要求される領域である。そこ

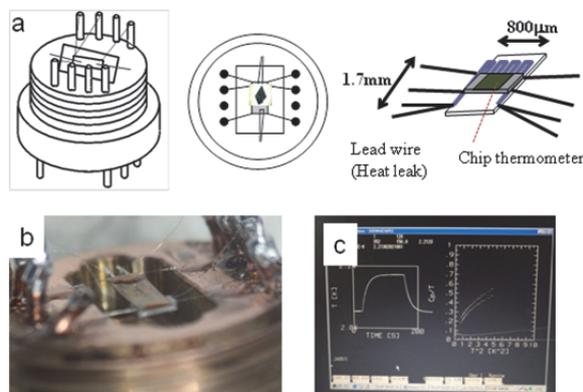


Fig.1 (a) Schematic drawings of the relaxation calorimetry cell.⁷⁻⁸⁾ (b) A photo picture of the cell which has a support for fixing the cell just parallel to the magnetic field.⁷⁾ (c) A typical relaxation curve for measuring heat capacity.

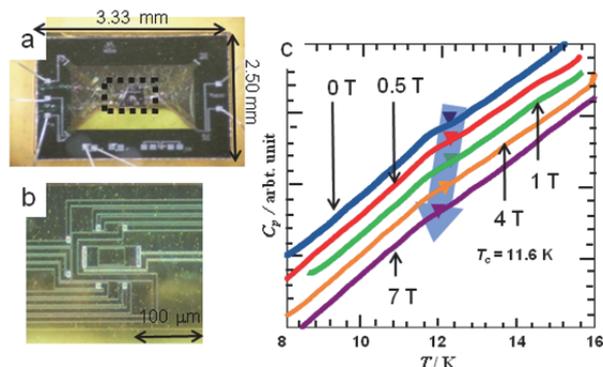


Fig.2 (a) A photo picture of TCG3880¹⁰⁾ on which a piece of single crystal is mounted. (b) A photo picture of the sensor part. (c) Heat capacities measured by ac method of κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br up to 7 T applied parallel to the conducting layer.¹³⁾

で、筆者らは市販装置では出来ないような「10 - 数百 μ g」程度の微小単結晶を測定対象とできる絶対精度を伴う測定方法の開発を行ってきた。さらに、これらの分子性化合物において、「圧力、磁場、電場」などの外的に制御可能な場や摂動を加えることによって生じる物性の変化を追跡するための熱測定の開発も進めている。はじめに、筆者らのグループで使っている実験装置について紹介したい。**Fig.1**に示したのは、バルクの固体試料、あるいは粉末をペレットに成型した試料で熱力学的な測定を行う際に有効な、チップセンサーを用いた緩和型熱容量測定装置の概略図と実際のセルの写真、緩和カーブである。セルは試料の温度を計測するチップセンサー（温度領域に応じて、酸化ルテニウム, Cernox, 白金抵抗を用いる）と試料ステージも兼ねた抵抗体からなる試料部と、周辺の銅製の熱浴から構成される。試料部と熱浴との間は極細のリード線で熱的に弱くリンクされており、試料の温度が熱浴温度に近づく過程（緩和過程）を指数関数でフィットすることで熱容量を決定する。熱リンクに用いる線材の材質と太さによってきまる熱伝導度 κ と緩和の時定数 τ から、試料部の熱容量は $C_p = \tau\kappa$ で決まる。セルを³He 冷凍機や希釈冷凍機に搭載することで極低温領域での絶対精度のある測定が可能になり、また最大 15 T までの縦磁場超伝導磁石と 7 T までの横磁場を印加できるスプリット磁石によって磁場印加条件下での測定も可能である。⁷⁻⁸⁾ 試料ステージをさらに微小化するため、チップ温度計の台座部を研磨し、試料ヒーターも極微チップを用いたセルも作成した。このセルでは、スピンをもつような磁性体の試料では 10 μ g オーダーの単結晶の熱量測定も可能になる。⁸⁾ 磁場印加しても試料の磁気異方性によって試料ステージの方向が変化せず磁場方向に依存した角度分解型の熱測定を実現するために **Fig.1** の下側に示したように、ステージ方向を固定したセルの作成を行った。このセルでは $\pm 1^\circ$ 以内で面内の水平を保つことができる。^{7,9)} より微小な単結晶の測定を行うためには、TCG-3880, XEN-39390^{10,11)}などの熱測定チップも 1 K 付近の低温までの熱容量の測定にも用いることができる。¹²⁻¹⁴⁾ **Fig.2** に示しているのは分子性の超伝導体の超伝導転移をこのチップ熱量計で検出したものである。緩和法に用いた酸化ルテニウムなどのチップ型の温度計からなる測定ユニットを改良して高压セルの中に入れることで交流法による熱容量測定で転移の圧力依存性、磁場、圧力を組み合わせた複合環境下での熱容量測定も単結晶試料で行うことができる。¹⁵⁻¹⁸⁾ 装置開発等の詳細については、文献 6-9, 12-14) を参照して頂きたい。

3. 有機強磁性体の熱力学的性質

筆者が分子性物質の熱的な研究を始めることになった契機となったのは有機分子の強磁性に関する研究である。エントロピーを評価する熱的な実験が、新物質、新物性の開拓にいかほど大切であるか、また熱的な情報をどのように物性評価に用いるのかを示す良い例であるので、最初に紹介する。C, H, O, N などから構成される純粋な有機分子を使って、無機固体に無いような伝導体や磁性体をつくるということは化学の大きな挑戦である。安定に存在する有機ラジカル分子の電子スピンを使った分子磁石（強磁性体）をつくる研究は、分子の磁性研究の一つの柱であり、様々な分子の合成とその物性研究は現在、活発に行われている。*para*-nitrophenylnitronitroxide (*p*-NPNN)ラジカルとその類縁体は、分子磁石の分野で広く研究されている分子の一つである。この物質は、単結晶でも様々な多形を生じ、種々の分子パッキング様式をとることが分かっている。その中でラジカル電子が占める SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) が分子の分極をうまく用いて、互いの分子軌道が直接には大きく重なりあわないように配置された β 相や γ 相では、分子間の相互作用が強磁性的になることが 1989年-1991年に阿波賀、木下ら（物性研グループによって）報告された。¹⁹⁾ 筆者は、当時、物性研の低温物性のグループに所属しており、木下グループと協力してその低温磁性の研究を行うことになり、極低温の装置で交流磁化率、熱容量測定を行った。^{20,21)} その熱容量の結果を Fig.3 に示す。シャープな相転移が現れ、 β 相が 0.60 K でバルクの強磁性転移を起こすこと、 γ 相は分子の積層方向に強い強磁性的な相互作用を示すが 0.65 K で反強磁性秩序を示すことが明らかになった。*p*-NPNN の β 相は、世界初の純粋有機強磁性物質（分子磁石）として位置づけられている。Fig.3 に示したデータは相転移の有無だけでなく、磁場を印加した場合の熱容量ピークの構造とそのエントロピーの温度依存性の変化が、強磁性と反強磁性では大きく異なることを示している。強磁性体では、外部磁場は強磁性を助ける方向に働きエントロピーの温度変化は高温側に移動するが、反強磁

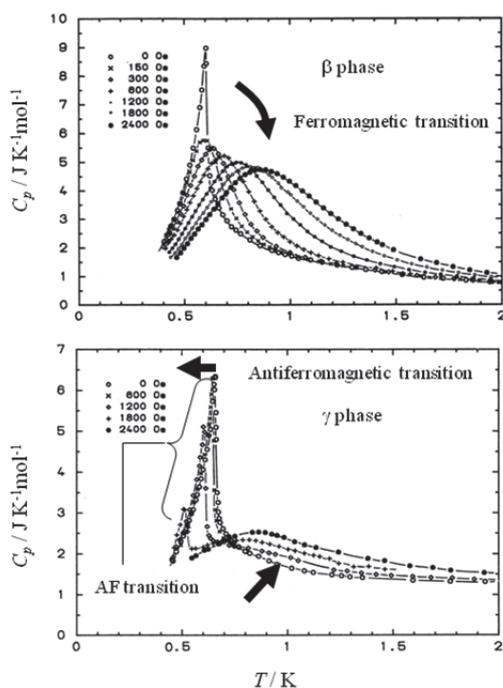


Fig.3 Low temperature heat capacities of β -phase and γ -phase of *p*-NPNN with magnetic fields.²¹⁾

性体では逆に磁場は転移温度を下げる方向に働き転移のエントロピーは低温側に移動していく。また、強磁性体では僅かにでも磁場を印加すると熱容量のピークはブロード化を起し、臨界温度が無くなるのがわかる。磁化率測定では見えない情報が熱容量には様々なかたちで反映されており、スピン物性の議論で磁場をかけながらエントロピーを評価していくことが、有用であることを示しているデータである。強磁性体の磁場中での熱力学挙動についてはあまり系統的に調べられた例がなく、その意味でも *p*-NPNN は分子磁石のモデルケースとなっている物質である。

4. 強い電子間相互作用をもつ分子性化合物

金属や半導体中の電子は、固体結晶中を動きまわりバンドを形成する。電子が原子や分子などのサイト間を移動するためには、隣接するサイト間に波動関数の重なりが必要になる。このような重なりは移動積分 t (電子のサイト間でのトランスファーエネルギーに相当する) で表われ、強束縛近似の理論では t が大きければバンドが安定化し金属的な伝導が生まれる。ところが Fig.4 に示したように電子

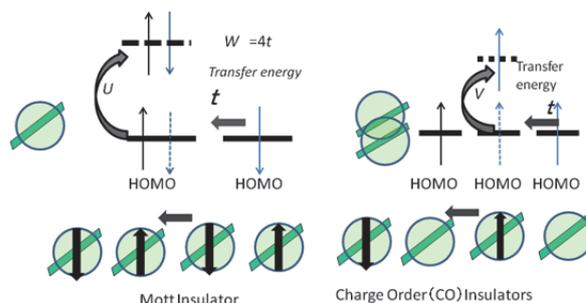


Fig.4 Schematic drawings to explain electron correlation effects induced by on-site Coulomb (U) and inter-site Coulomb (V) repulsions in molecular compounds.

が隣接サイトから移動してくると、そのサイト上の 2 個の電子間に on-site の斥力 U が働くことになり、実際にはその分のエネルギーが余計に必要な。もし、サイトあたりに丁度 1 個の電子、あるいはホールがある場合（半充填の場合）にはこの反発によって電子は移動せず、それぞれのサイトに局在した絶縁体状態をつくる。これを Mott 絶縁体状態と呼び、実際、数多くの物質でこのような状態が知られている。図の右側には、1/4 充填の場合（分子二個あたりに一個の電子もしくはホールがある場合）が記されている。この場合は、波動関数の広がりのためクーロン斥力が隣接サイト間でも働き、電子が隣接サイトに移動することもクーロン反発エネルギー V によって抑制される。 V は当然 U よりも小さいが、分子性化合物の場合には軌道の広がりが大きいため U と近いオーダーになって働くこともある。このため 1/4 充填の系では電子が一つおきに存在する絶縁体状態、すなわち電荷秩序 (CO) 絶縁体が生じる。移動積分の大きさ t とバンド幅 W には $W = 4t$ の関係があり、 W と U (もしくは V) の大小関係によって系は金属または絶縁体になる。これらの状態は、外部から圧力を印加したり、サイズの異なる分子に置換して化学的な圧力変化を引き起こしたり、あるいは系に僅かな電子やホールをドープすることでも制御することができる。一方、Mott 絶縁体、電荷秩序絶縁体状態では隣接サイト間では波動関数の重なりにより、それぞれのサイトに局在したスピンは反平行になった方がエネルギー的に安定になるため反強磁性の基底状態を示す。Mott 絶縁体、電荷移動絶縁体の多くのものが低温で

反強磁性転移をおこす。絶縁体状態に近い金属相ではクーロン相互作用が強く働くためスピン揺らぎや電荷揺らぎの強い金属が生じる。この状態を異常金属状態とも呼び、単純なバンド描像ではあらわせない特異な電子状態を与え、条件が揃えば、高い転移温度をもつ超伝導などが出現する。このようにクーロン相互作用が作用した電子状態を強相関状態と呼ぶ。時間応答や外場応答の速い電子が起源となる劇的な相変化をもたらすため、温度・圧力、磁場・電場や電流、光等による制御により様々な応用への展開の可能性が指摘されている。^{22,23)}

本稿で中心的に取り上げる分子性の伝導体は、ドナー性、アクセプター性の強い分子、またはそれらの分子と対になるカウンターイオンが分離積層して配列した電荷移動塩である。上記の強相関効果が顕著に発現する物質群を与える。ドナー、アクセプターの組み合わせでできる TTF-TCNQ, TTF-CA や、ドナーと対アニオンが組み合わさった (TMTSF)₂X (X = PF₆, ClO₄, NO₃, AsF₆ など) や (BEDT-TTF)₂X (X = Cu(NCS)₂, I₃, IBr₂, AuI₂ など) などが代表例であり、数多くの伝導体、超伝導体、磁性体が知られている。^{24,25)} これらの塩の試料合成は電解法、拡散法で行い、有機溶媒中で酸化もしくは還元して結晶固体をつくる。電解合成の場合には、分子を完全に酸化/還元するには大きな電圧が必要になるが、部分酸化/還元を通して上記のような組成の 2:1 塩が形成されることが多い。Fig.5 にこれらの代表的な分子配列のパターンを示した。このような 2:1 塩でも分子の配列にダイマー性が強ければ、このダイマーをユニットとした半充填の構造をとる。κ型、β型、β'型、λ型と呼ばれるものがその典型である。図に丸で囲んで示したように、分子が正面から face to face で向き合ったユニットでは分子軌道同士が大きく重なり相互作用の強いダイマーが形成されている。一方、α型、θ型、β''型などの様にダイマー性がなければ 1/4 充填となる。構造によって、スピンの揺らぎや電荷の揺らぎが重要な役割を果たすことになる。分子性の電荷移動塩では、このような構造とスピンや電荷が関連した強電子相関効果、さらには電子格子相互作用などが拮抗し、多様な電子物性の研究舞台となっている。特に、ダイマー性の強い 2:1 塩をダイマー-Mott 系と呼び、超伝導や反強磁性の Mott 絶縁体、フラストレーションによって生じるスピン液体、さらにはダイマー内部での電荷の不均衡も関連した誘電異常や複雑な輸送特性など熱力学測定にとっても興味深いテーマが沢山存在している。

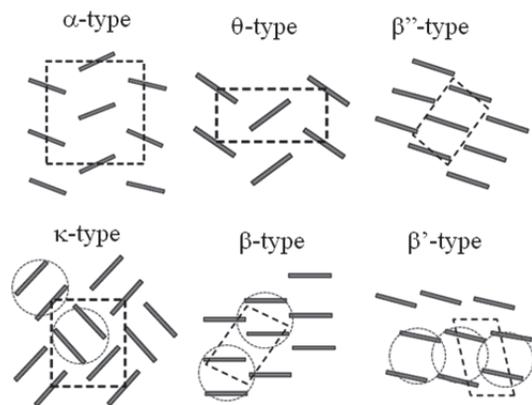


Fig.5 Typical molecular arrangements of the organic donor/acceptor molecules in the two dimensional layers of charge transfer complexes. The upper three types are categorized as non-dimeric structures, while the lower three types are dimeric structures.

5. ダイマー-Mott 系電荷移動塩の超伝導

ダイマー-Mott 系に分類される典型的な物質は、κ-(BEDT-TTF)₂X (X はカウンターアニオン) である。このκ型の塩は Fig.5 の下段左図のように BEDT-TTF 分子のダイマーをユニットにもち、互いに隣接するダイマー同士が拮じられた構造をつくるため、ダイマーの特徴が最も現れ易い構造をもつ。同型の構造をもつ一連の物質群を総称してκ系という言い方をする。この系は、10 K を超す様な高い超伝導転移温度をもつ物質を与えることで、最も広く研究されている。超伝導相と反強磁性絶縁体相が互いに隣接しており、X であるカウンターアニオンのサイズによって BEDT-TTF 二次元面への実効的な圧力が変化し、いわゆる化学的圧力の違いによって Mott 絶縁体になるものと超伝導になる物質が存在する。Fig.6(a) に示した状態図を概念的に示したもので、ダイマー-Mott 系状態図として広く知られる。^{26,27)} この状態図は二次元のハバードモデルで良く説明でき、図の右側はダイマー間の移動積分が小さく電子相関によって局在する Mott 絶縁体相である。一方、左側になるとダイマー間の距離が狭まることで、バンド幅 *W* が大きくなり伝導的な性質が出現する。境界から離れた図の左端では超伝導が消え通常の金属状態となる。横軸は *U/W* の比であるが、X の違いによって変化する化学的圧力変化、あるいは外部圧力 *p* の印加による変化に置き換えることができる。物質依存性が系統的に調べられ、化学的圧力と物理圧力の関係がきれいに対応付けられている系であり、1 次元電子系の状態図を与える TMTSF, TMTTF の 2:1 の塩²⁸⁾ や、アクセプター分子である DCNQI とカチオンの 2:1 塩²⁹⁾ などと並び、電子状態図に基づく物性の研究が多角的に行われている。

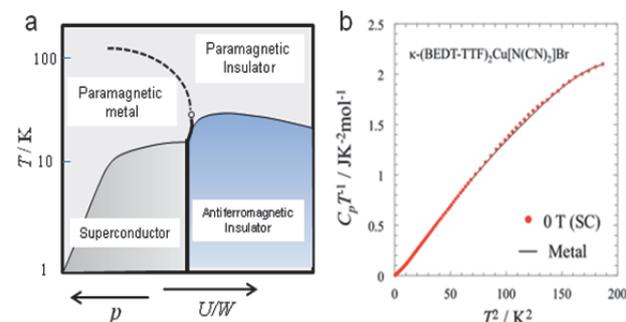


Fig.6 (a) A conceptual phase diagram of typical dimer-Mott systems with κ-type structure.^{24,26,27)} (b): Low temperature heat capacity of κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br at 0 T and that of normal metallic state obtained by applying magnetic field above *H*_{c2}.

筆者らは、Mott 絶縁体に隣接した超伝導状態の特徴を明らかにするためにκ-(BEDT-TTF)₂X 系の塩に対して、単結晶を用いた熱測定を行った。超伝導は、固体中を動きまわり伝導に重要な役割を担う電子の間に引力が生じ、スピンを一重項にするような電子対が形成され、さらにそれが位相を揃えたコヒーレントな状態になる相転移である。Fermi 粒子である電子が対をつくることでスピンの整数になり、Bose-Einstein 凝縮する相転移として、定性的に捉えることができる。そのため、超伝導の性質を調べるためには熱容量データに基づき、ピークのかたちや熱容量の不連続な跳びの大きさ ΔC_p などを解析することが重要となる。Fig.6(b) に 11.6 K で超伝導転移を示すκ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の熱容量の測定結果を示す。717 μg の試料で微小単結晶セルを用いて実験を行っているため、試料の寄与が全体の 8 割程度を占めており、得られた絶対値は過去に報告され

ている文献と $\pm 1\%$ 以内の緩和法の一般的な精度の範囲内で、ほぼ一致している。^{30,31)} 図にプロットしたのは、0 T の条件下のデータであり、磁場印加下での正常金属状態での熱容量を実線で示している。分子性固体では低温領域まで格子振動による熱容量の寄与が残るため低温領域でも熱容量の値は大きい。そのことが電子物性の研究を難しくしているが、格子熱容量そのものはデバイモデルに分子の Libration 振動に由来する Einstein モードを加えることでかなり良く再現できる。伝導面に垂直方向に磁場をかけた場合の上部臨界磁場は 10 T 程度であり、この時の熱容量は格子熱容量に金属状態の電子熱容量が加算されたものになっている。超伝導のピーク構造の詳細を議論するため、超伝導になる 0 T のデータから正常状態の熱容量を差し引いて示したものが Fig.7(a) である。Fig.7(b) に示したのは同様に 10 K 級の $T_c = 9.4$ K をもつ超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂³²⁻³⁴⁾ であり、この塩でも定性的にはほぼ同様の熱容量の温度依存性が見られる。両塩ともに転移温度でシャープなピークをつくるのがわかる。ここで、超伝導周辺のピークの構造と低温での温度依存性に注目したい。電子格子相互作用で超伝導の機構を説明した BCS 理論によると転移付近の熱容量の変化は ΔC_p は $\Delta C_p/\gamma T_c = 1.43$ という値になる。 γ は正常状態の電子熱容量係数であり、 T_c は転移温度である。この値と比べると κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は評価の仕方にもよるが 2.4-2.8 程度の大きな値をとる。大きな熱容量の跳び ΔC_p は超伝導の凝集エネルギーが強く電子対が強く結合していることを示している。一方、低温領域では Fig.7 中に破線で示したように温度の二乗に比例する電子熱容量が現れる。BCS 型の超伝導体では、引力を引きおこす相互作用が等方的であるため、転移によって Fermi 面に Fig.8(a) のような方向依存性のないエネルギーギャップが開くため、ギャップを反映した活性型の準粒子励起が起こり熱容量もエネルギーギャップの大きさで定まるショットキー型熱容量の低温極限のような振る舞いになるが通常である。しかし、もし超伝導対の形成機構に k 依存性があると、それを反映して Fermi 面のまわりのギャップ構造にゼロノードが存在することになる。このような異方性を伴う超伝導の場合、ノードの構造の違いによって、熱励起される電子の状態密度の現れ方が異なりそれが熱容量の温度依存性となって検出される。3 次元の Fermi 面でポイント状のノードができる場合には熱容量は温度の三乗に、ノードが線状になっている (ラインノード) 場合には温度の二乗の温度変化を与えることがわかっている。観測された κ 型の超伝導の結果は二次元の Fermi 面付近の電子に d 波の対称性をもつ電子対ができ Fig.8(b) のように円筒に沿う様なかたちでラインノードが生じることを示している。³⁵⁻³⁷⁾ 温度の二乗に比例する項の存在は、 κ 型の構造をもつ

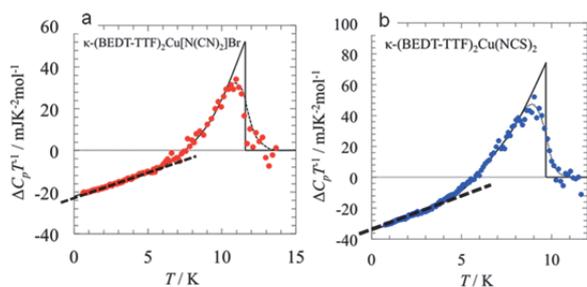


Fig.7 The shape of thermal anomalies in the electronic heat capacity around the superconductive transition temperatures for (a) κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br and (b) κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂.⁸⁾

塩で共通であり 4-5 K 程度の超伝導転移温度をもつ κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O, κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈, ドナー分子が非対称になるが κ -(MDT-TTF)₂AuI₂ などでも見出されている。この事は、この系の超伝導が BCS 型ではなく、電子相関によって引き起こされる異方的な超伝導状態であることを示唆している。ラインノードをもつギャップ構造の特徴は、磁場の強度を変えながら超伝導状態中に渦糸 (Vortex) を誘起することで対破壊をおこし、誘起された正常状態の電子熱容量係数の回復を調べることによって確認できる。Volovik³⁸⁾ の理論的な計算によると、二次元面に垂直方向に磁場を印加し Vortex 状態を作った場合に、BCS 型の超伝導体では磁場に対して直線的な γ の回復が起こすが、ラインノードがあるとノード近辺での状態密度が僅かなエネルギーで壊れ弱磁場でも γ の急激な回復が起こる。 γ は磁場 H/H_{c2} に対して低磁場領域で 1/2 乗のかたちで回復することが判っており、実際 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br や κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ での実験では、この d 波超伝導の理論と非常に良くあう結果が得られている。^{35-37), 39)}

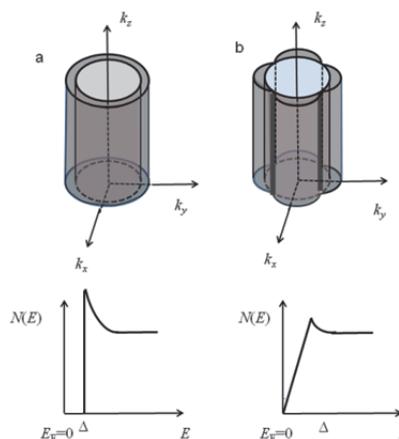


Fig.8 Schematic drawings of the gap structure of isotropic s-wave superconductors (a) and that of anisotropic d-wave superconductors with line-node structure in the superconductive gap (b).

6. 圧力下熱容量・角度分解磁気熱容量でみた超伝導

超伝導転移に対する圧力効果は、超伝導相についてより掘り下げた情報を与えてくれる。Fig.9(a) はカウンターイオンの相違によって超伝導転移温度が異なるいくつかの κ 型塩の超伝導転移の熱異常のピークの構造を比較したものである。試料の量や差し引きの問題もあり、またデータそのものにもバラつきはあるが、アニオンが Cu[N(CN)₂]Br の塩、BEDT-TTF に BEDSe-TTF を混ぜて僅かに転移温度が下がった Cu[N(CN)₂]Br の塩、Cu(NCS)₂ 塩など 10 K クラスの物質と転移温度が 4-5 K 程度のものでピークの構造が異なっている。10 K クラスの物質は $\Delta C_p/\gamma T_c$ の値が大きく強結合的であるが転移温度が低いものは跳びが小さくなり弱結合的になっている。^{40,41)} 同じ κ 型の構造をもつ塩で、アニオンサイズの相違で誘引されるこのような超伝導転移温度の変化は、先に述べた様に BEDT-TTF がつくる伝導面に一種の化学的な圧力効果が生じ Fig.6(a) に示した電子状態図の横軸を変化させていることになる。Fig.9(b) に、いくつかのアニオンが状態図のどこにあるかを示している。このような化学圧力は高圧測定が不要なため熱的な情報を得るためには有効であるが、面内のドナー分子の配列に静水圧を印加しているかは問題として残る。化学圧力が状態図に対応し

変化を捉えているかを確認するため、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ を使った静水圧加圧下での交流熱容量測定の実験も行ったところ、常圧下 9.4 K で、シャープな構造を示した熱容量のピークが 0.15 GPa で 5.4 K、0.30 GPa で 4.7 K に低下し、転移温度の低下とともに熱容量のピークの構造が小さくなりブロード化していることが見出された。化学圧力で見られた効果を静水圧下での実験で再現できることが確認できた。相境界付近でみられたシャープな強結合の超伝導の特性が、境界から離れるに従って次第に小さなピークになっていることは反強磁性のゆらぎが超伝導に有効に作用しているという d 波超伝導の考え方と整合している。 T_c が低くなった塩でも、低温での熱容量は温度の二乗に比例しているが、同時に極低温領域では温度の 1 乗に比例する項が現れる。この項の係数は、超伝導体の中に超伝導になれずに正常状態で残っている電子からくる状態密度を表わしており、磁場で超伝導を完全に壊した正常状態での電子熱容量係数 γ と区別して、残留電子熱容量係数 γ^* という呼び方をする。Fig.9(b)にはダイマー-Mott 系の状態図の中のいくつかの塩と、ドナーの一部を混晶化、あるいは BEDT-TTF 分子の一部を重水素化した塩で得られる、 γ^* の γ に対する比を超伝導の相図と対応させてプロットしたものである。境界から離れるに従って、この γ^* が相対的に増大しているように見える。BEDSe-TTF の置換はドナー相に乱れを誘引している可能性もあるが、 κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O、 κ -(MDT-TTF)₂AuI₂ でも有意な γ^* の増加があることが判っている。^{40,41)} Fig.9(a)のピーク形状と低温での電子熱容量の測定結果は、超伝導相の内部であっても、 U/W の相対関係の変化によって超伝導対の特徴が大きく変化していることを示している。境界に近いところでは、相互作用が局所的になり電子対の形成力は強いが、空間的な広がり狭くなり短いコヒーレンス長に特徴付けられる強相関の超伝導が現れる。一方、 W が相対的に大きくなると、電子がバンドとしての性質を顕著に示すようになるが同時に対形成の機構は弱められ、弱結合的になるとともに超伝導のバルク性も下がってきってしまうと考えられる。対形成の機構は Mott 絶縁体相に近いところで強く働き、Fermi 流体的な性質がむしろ超伝導を抑制する方向に働いているという点では、酸化物超伝導のオーバードープ領域に似ている現象が起こっている。

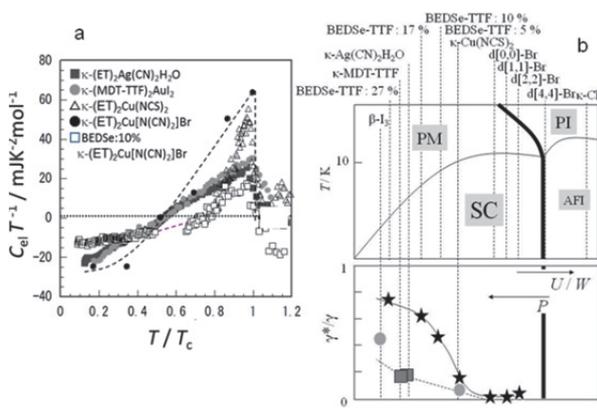


Fig.9 (a) Comparison of the peak shapes of the electronic heat capacity divided by temperature for various organic superconductors with κ -type structure. The horizontal axis is scaled by T_c of each compound. ET is abbreviation of BEDT-TTF. (b) A plot of the ratio of the residual heat capacity coefficient γ^* against the normal state electronic heat capacity coefficient γ of various compounds with κ -type structure. (Refs. 2, 40, 41)

ここまで、強相関の効果に由来した異方性を伴う d 波の超伝導が実現していることを議論してきた。熱測定のようなマクロな量からノードの方向がどのようになっているのか知ることができるだろうか？ 第 5 節で、磁場の印加によって超伝導が壊れることによる、電子の状態密度の回復を熱容量で検出できることを示したが、そのことを利用して磁場の方向を制御しながら磁場角度分解型熱容量測定をしていくとノードの方向に関する情報も厳密に得ることができる。Fig.10 に示したように二次元の Fermi 面のまわりに異方的なギャップが形成されている中で二次元面に平行に磁場を印加した場合を考える。実空間では、二次元面の超伝導面に磁場をかけた方向に Vortex が貫くことになる。面内に入る Vortex は、面に垂直方向に磁場をかけた場合とちがって楕円形に大きく歪んだかたちになるが、その構造は垂直方向の場合と同様、磁束が貫いたコアと周辺に流れる超伝導の渦から成る。面内でも Vortex が通らない部分は超伝導として残り、結果として二次元面は不均一構造になる。

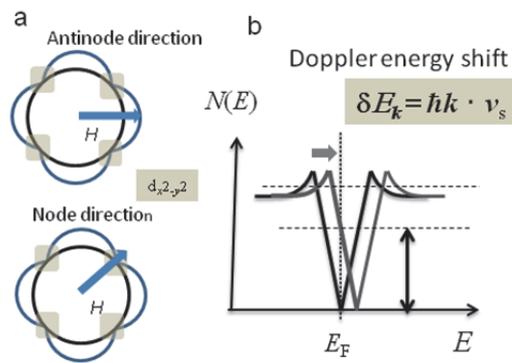


Fig.10 (a) A schematic view of the relation between the node direction of the $d_{x^2-y^2}$ type pairing and in-plane magnetic fields. (b) The shift of energy spectrum due to the Doppler effect.

渦の中で運動している電子は、その励起エネルギースペクトルにドップラーシフトを生じることになる。ドップラーシフトのエネルギー δE は電子の速度ベクトル v_s とその波数ベクトル k を用いて $\delta E = \hbar k \cdot v_s$ となる。ラインノードをもっている d 波超伝導体の場合、ドップラーシフトの影響が現れ Fermi 面近傍でのスペクトルが図のように移動し、熱的な準粒子励起が現れることになる。もちろん、これは様々な波数をもつ電子の寄与の和であらわされるためその磁場方向、大きさ、温度の依存性は複雑であるが、ノードのある方向と無い方向に同じ磁場を印加した場合では、発生する電子の状態密度の相違が観測可能なレベルでの差となって現れる。弱磁場、低温の基底状態に近いところでは磁場方向がノード方向と一致すると準粒子励起があまりおこらず、磁場によって破壊される超伝導電子対が多くはならないため、正常電子の状態密度の回復は小さいが、アンチノードの方向に磁場をかけた場合、対破壊が相対的に大きくなり回復する正常電子の状態密度が大きくなる。^{42,43)} 磁場を面内で一周回転させると 4 回振動が現れ、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性をもつ場合と d_{xy} の対称性をもつ場合は、ノードの方向が異なるため振動の位相が 45° ずれて見えることになる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br で実験を行うと $C_p T^{-1}$ の 4 回対称性を確認することができ、磁場方向の解析からノードが d_{xy} の対称性を示す対が形成されていることが示唆されている。⁴⁴⁾ 同じ κ 型の構造をもつ塩でも相関の強さを決めるダイマー内での移動積分の大きさの相違によっても対称性が異なることも指摘されている。対の対称性は、電子間の引力の働き方にも直接関係しているため、その理解は超伝導の形成機構の解明に極めて有効である。 κ 型だけでなく、

他の構造をもつダイマー-Mott 系超伝導体, 特に非ダイマー系の塩で 1/4 充填の金属塩や電荷揺らぎの強い塩などでも系統的に実験を行うことで, 超伝導のマイクロなレベルの問題にも熱容量から踏み込んで行くことが可能である。系統的な理解と, 新奇な対称性の探索が今後の重要な課題である。

7. スピン液体状態の熱力学的性質

ここでは, Mott 絶縁体の方に焦点をあて, その中でフラストレーションの効果によって出現するスピン液体の熱力学について紹介したい。スピン液体の研究でも, 超伝導ギャップの異方性や準粒子励起の構造をみてきたのと同様に, 熱容量測定のもつ利点, すなわち分子の集団系に対して外場などの摂動がない条件でも温度を使った高感度なスペクトロスコピーができる点が重要な役割を發揮している。スピン液体という状態は, フラストレーションの科学の中で古くから議論されている特異な量子状態である。二次元の三角格子の各頂点に $S=1/2$ のスピンの存在し, 隣接するスピン間に反強磁性的な相互作用がある場合, 相互作用が強くても秩序状態をつくることができず低温まで揺らぎを残した状態になる。⁴⁵⁾ 格子の乱れや欠陥, 歪などがあれば, しばしば非平衡状態として凍結することになるが, 乱れない理想的な系ではスピンがもつ量子性が集団へと広がりスピン系全体が特異な量子基底状態を形成する。スピンの自由度に基づく多体的になったエネルギー状態が電子バンドのように連続的になり Fermi 縮退したような解をもつことが考えられる。また, 縮退を回避し, より安定な集団秩序をつくるため超伝導のようにギャップをあける可能性もある。 κ 型塩は, Fig.11 に示すように, 正方格子の対角方向の移動積分 (トランスファーエネルギー) の大きさによっては三角格子として記述した方が良いケースが存在する。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl などでは正方格子に近く, 室温付近では二次元的な短距離秩序を示しながらより低温の約 27 K 付近で三次元的な長距離秩序を形成しているが, カウンターアニオンが Cu₂(CN)₃ になった κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ という塩では, このアニオンとドナー層のダイマーの構造的なマッチングから二次元面内ではダイマーをユニットとする理想的な三角格子構造がつけられる。この物質の場合も Mott 絶縁体状態になっているため, ダイマーに局在したスピン間には $J/k_B = -250$ K という大きな反強磁性的な相互作用が働くことがわかっており, フラストレーションによって秩序形成が抑制された強い磁気相関をもつ系になっている。⁴⁶⁾ 磁性測定や NMR, μ SR などの測定では 1 K 以下になっても内部磁場が観測されず磁気的な秩序化の兆候が現れない。基底状態までスピンの揺らぎをもつスピン液体の状態が形成されていることになる。Pd(dmit)₂ というアクセプター分子が β' 型構造で三角格子を形成する塩でも, カウンターイオンが EtMe₃Sb⁺ の場合には理想的な三角格子構造をあたえる。⁴⁷⁾ この塩もスピン

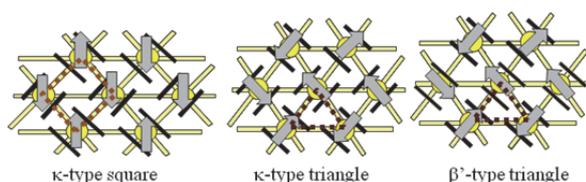


Fig.11 Schematic drawings of dimer-based structures of κ -type and β' -type compounds. The κ -type structure can be identified as both square and triangle lattices depending on the difference of counter ions. The arrows show electron spins on dimer units.

液体状態になることが判っている。この二つの塩をかわきりに, 最近, 分子性のダイマー-Mott系で数種類のスピン液体物質が見出されている。

この二つの塩の低温熱容量の結果を Fig.12 に示す。⁴⁸⁻⁵²⁾ 低温でも相転移がなく 1 K 以下でも秩序化していないスピンのエントロピーに由来した大きな熱容量の値を示す。

Fig.12(a)は κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の低温熱容量を $C_p T^{-1}$ vs T^2 でプロットした図であり磁場も最大 4 T まで印加している。絶縁体であるにも関わらず, 熱容量に温度に比例する項が存在する。通常, スピン系の議論をする場合, 磁場によってそのスピン配列や異方性がどの様に変化するかが問題になる。常磁性の不純物が存在する場合には磁場の印加とともにピーク位置が高温側に移動するショットキー的な熱容量が出現する。また, もしスピンのガラス的な凍結 (スピングラス) が起こる場合もテスラ級の磁場を印加するとエントロピーの温度依存性に変化が出てくることが期待されるが, 今の場合は強い磁場をかけても全く変化を起こさない。これは P.W. Anderson らによって提案された resonating valence bond (RVB) 理論⁵³⁾ のように, スピン励起が連続的になり, Fermi 流体のように Fermi 縮退したエネルギー準位の状態密度を反映した有限の電子熱容量係数 γ が出現していることを意味している。^{54,55)} EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ でも, ギャップのないスピン液体状態が全く同様に実現している事が熱容量測定から明らかになり, 基底状態からギャップがない連続励起が起こる事はダイマー-Mott 系のスピン液体に共通した普遍的な性質のように思われる。三角格子から正方格子方向に歪んだため基底状態が反強磁性秩序状態をもつ塩 (上記の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, 並びに重水素化した κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br) や逆に対角方向のトランスファーが大きくなり電荷秩序状態をつくる塩では, スピンの寄与が無くなり $C_p T^{-1}$ 軸に切片のないギャップのあいた通常の絶縁体の振る舞いになる。もちろん, スピン液体状態も電気伝導の観点からは絶縁体であるが, 低温での熱伝導率などの測定から, 伝導電子がなく格子振動も静かになった極低温領域で非常に良い熱の伝達をスピン自由度が行っていることがわかっている。⁵⁶⁾

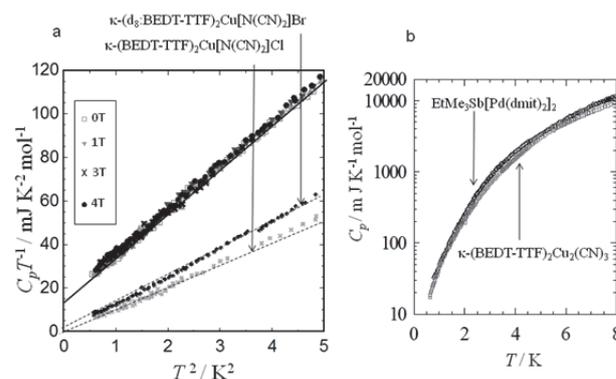


Fig.12 (a) $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of the heat capacity of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ under magnetic fields up to 4 T. The data of two Mott insulating compounds with antiferromagnetic ground states are shown for comparison. (b) Low-temperature heat capacities of two spin-liquid compounds of κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ and EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂.

スピン液体物質の低温での電子熱容量係数 γ を極低温領域のデータから厳密に評価すると κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ に対しては $12.6 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、⁴⁸⁾ EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ に対しては $19.9 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ⁴⁹⁾ となっており, この値は電子が遍歴的になっている分子性の伝導体の電子熱容量係数とほぼ同等の値になる。これらの物質では磁化率も特徴的な温度変

化を示すことがわかっている。20-300 K 程度の磁化率の温度依存性は、ブロードな hump 構造をもち、これは二次元の三角格子のハイゼンベルグモデルで良く記述できている。しかし、それよりも低温領域になると、磁化率は温度の低下とともに減少傾向は見せるものの、最低温度付近では温度に依存しない一定値になる。この一定値を $\chi(0)$ としてあらわすと二つの塩の値は、それぞれ $\chi(0) = 2.9 \text{ emu mol}^{-1}$, 4.4 emu mol^{-1} となる。Fermi 流体の議論では、電子熱容量係数と Pauli の常磁性磁化率の関係は Wilson 比 ($R_w R_{w,0} = \chi(0)/\gamma$ ただし $R_{w,0} = 3(g\mu_B)^2/(4\pi^2 k_B^2)$) は状態密度を用いて表した Pauli の常磁性磁化率と γ の比である)を用いて評価される。このスピン液体の化合物でも、磁化率の絶対値の評価に少し不定性があるものの、だいたい 1.2-1.6 に近くになっている。また、磁気相互作用や移動積分の値 t が異なる物質であってもスピン液体基底状態では物質依存性なく一定値になることはスピン液体のギャップレスな性質に普遍的な物理があることを示唆している。

ダイマーモット系のスピン液体は、分子のダイマー構造を基本として構成されている。実はこのダイマーの内部、あるいは隣接するダイマー間の近い分子同士の間でもクーロン斥力 V が働くことによってダイマー内に電荷の不均衡が生じる。分光測定や誘電測定などでこの不均衡に起因する電荷の自由度に関連する現象が見出されている。⁵⁷⁾ κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量測定でも、この電荷の自由度が関係して誘引されるブロードな hump 構造が 6 K 程度に見出されておりスピン液体の形成とその安定化に重要な役割を担っていると考えられている。⁴⁸⁾ 特に、スピン液体が状態図上の特異点ではなく明確な相として存在することが最近の様々な実験で明確になってきており、その理由はスピンの自由度だけでなく電荷や格子の自由度との協奏系としてスピン液体相を捉える必要があることも指摘されている。相として存在するスピン液体の熱力学的なパラメータがその相の内部で、どのように変化するかを紐解くことで、基底状態の特徴をより詳細に調べていくことができると考えられる。また、このようなスピン液体にキャリアのドーピングが出来ないか、さらに磁場だけでなく電場も組み合わせただけで新たな物性を出現させることができるか、という観点からの研究も興味深い。実際に三角格子性の強い κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ という物質では 7-8 % 程度のホールがドーピングされていると考えられており、この塩の熱容量測定から大きな電子熱容量係数 ($\gamma = 55 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ BEDT-TTF 2 分子の化学組成で考えている) の存在^{58,59)} と静磁化率、NMR による磁気揺らぎが検出されている。超伝導の対称性まで含め通常の κ 型塩とは異なっている可能性が高く興味もたれる。

8. おわりに

微量の試料を対象にした熱容量を測定の結果を中心に、分子性化合物の中で電子間の強い相互作用によって生じる物性について紹介してきた。電子の相関が引き起こす超伝導では d 波的な超伝導が実現していると考えられているが、そのバリエーションは非常に豊富でまだまだ判っていないことが多い。またスピンの揺らぎだけでなく、電荷の揺らぎがどのように超伝導に関与し、超伝導の形成機構にどのような影響を与えているのかも、今後の分子性伝導体の物理における大きな課題である。後半では、分子性のスピン液体など新規の量子基底状態の熱力学的な特徴についても紹介してきた。分子性の強相関係化合物の物性研究は、分子軌道に広がった π 電子のもつ電荷やスピンが主役であるが、それが分子の構造や配列の仕方、ネットワーク構造と結びつきながらマクロに発現する多自由度の協奏系である

という理解が最近進んできている。示強的なパラメータを変化させることによって、各種の自由度の秩序化過程をエントロピーを通じて評価することができる熱測定が、その基礎物性の理解のためには益々重要になっていくと思われる。カロリメトリーの微小化、精密化、外的環境制御下での展開をはかりながら分子の織り成す魅力的な世界の解明に寄与して行きたい。

謝 辞

熱測定討論会が 50 年の節目の年を越え、あらたなスタートを切った 2015 年度の学会賞の栄誉を賜り、木村前会長、城所会長をはじめ、選考委員の先生方、新旧の幹事会の皆様、討論会などでご議論を頂きました皆様に心より御礼申し上げます。分子性化合物の電子物性を熱的な手法で進める研究は、物性研、分子研、阪大の分子熱力学研究センター、東工大、そして再び阪大へと進めて参りました。研究室で直接にご指導を頂きました、石川征靖先生、鹿野田一司先生(現東大工学系研究科)、徂徠道夫先生、小國正晴先生に御礼申し上げます。また、阪大の熱科学研究の長い歴史と、優れた技術、先進的な考え方に触れることができ研究の様々なアイデアと激励を頂きましたことが、現在につながっております。故 関 集三名誉教授、菅 宏名誉教授、松尾隆祐名誉教授、稲葉 章名誉教授、また故 阿竹徹 東工大名誉教授に御礼申し上げます。本研究は、研究室のスタッフ、学生の皆様、現在の構造熱科学研究センターの皆様をはじめ多くの共同研究者と進めてきました。特に、坏広樹氏、山本貴氏、山下智史氏、福岡脩平氏、吉元諒氏、今城周作氏は本稿掲載の内容に直接関わって頂きました。また、強磁場下での熱容量の測定、熱伝導の測定、解析等では Prof. Rolf Lortz, Prof. Sergei Kruchinin, Prof. Viacheslav Konstantinov の各先生にお世話になっており、今後の共同研究を発展させて行きたいと思っております。また、筆者が分子性強相関係の熱測定の研究を始めた当初から、熱のデータから積極的に新しいことを議論していく研究スタンスを教えて頂いております筑波大学の齋藤一弥教授に御礼申し上げます。

文 献

- 1) E. S. R. Gopal, *Specific Heats at Low Temperature*; Heywood Books: London (1966).
- 2) M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano, and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* **113**, PR41-122 (2013).
- 3) 徂徠道夫, 「相転移の分子熱力学」朝倉出版 (2007).
- 4) M. Sorai, *Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis*; Wiley New York (2004).
- 5) 日本熱測定学会編, 「熱量測定・熱分析ハンドブック」丸善 (2010).
- 6) Y. Nakazawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **52**, 12890-12894 (1995).
- 7) S. Fukuoka, Y. Horie, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1303-1308 (2013).
- 8) S. Imajo, S. Fukuoka, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *J. Therm. Anal. Calorim.* in press.
- 9) 福岡脩平, 中澤康浩, 熱測定 **42**, 10-16 (2015).
- 10) Xensor Integration <http://www.xensor.nl>
- 11) A. A. Minakov, S. B. Roy, Y. V. Bugoslavsky, and L. F. Cohen, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043906 1-9 (2005).
- 12) Y. Inoue and Y. Nakazawa, *Thermochim. Acta* **492**, 85-88 (2009).
- 13) Y. Muraoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, and Y. Nakazawa, *Thermochim. Acta* **532**, 88-91 (2012).
- 14) S. Fukuoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *Phys. Status Solidi C* **9**, 1174-1176 (2012).

- 15) O. Kubota and Y. Nakazawa, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 05390 1-6 (2008).
- 16) N. Tokoro, O. Kubota, S. Yamashita, A. Kawamoto, and Y. Nakazawa, *J. Phys. Conf. Ser.* **132**, 012010 1-8 (2008).
- 17) M. Danda, Y. Muraoka, T. Yamamoto, and Y. Nakazawa, *Netsu Sokutei* **39**, S1 1-5 (2012).
- 18) Y. Nakazawa, R. Yoshimoto, S. Fukuoka, and S. Yamashita, *Curr. Inorg. Chem.* **4**, 122-134 (2014).
- 19) K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, and Y. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1617-1618 (1989); 520 (1990).
- 20) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 401-404 (1991).
- 21) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, and M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **46**, 8906-8914 (1992).
- 22) N. F. モット, 「金属と非金属の物理」小野嘉之, 大槻東巳訳, 丸善 (1996).
- 23) P. P. Edwards and C. N. R. Rao, *The Metal-Insulator Transition Revised*; Taylor&Francis (1995).
- 24) K. Kanoda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051007 1-16 (2006).
- 25) H. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051003 1-15 (2006).
- 26) K. Kanoda, *Hyperfine Interactions* **104**, 235-249 (1997).
- 27) K. Kanoda, *Physica C* **282-287**, 299-302 (1997).
- 28) D. Jérôme, *Science* **252**, 1509-1514 (1991).
- 29) R. Kato, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5224-5232 (1989).
- 30) O. J. Taylor, A. Carrington, and J. A. Schlueter, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057001 1-4 (2007).
- 31) H. Elsinger, J. Wosnizta, S. Wanka, J. Hagel, D. Schweitzer, and W. Strunz, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6098-6101 (2000).
- 32) J. E. Graebner, R. C. Haddon, S. V. Chichester, and S. H. Glarum, *Phys. Rev. B* **41**, 4808-4810 (1990).
- 33) J. Müller, M. Lang, R. Helfrich, F. Steglich, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **65**, 140509 1-4 (2002).
- 34) S. Yamashita, T. Ishikawa, T. Fujisaki, A. Naito, Y. Nakazawa, and M. Oguni, *Thermochim. Acta.* **431**, 123-126 (2005).
- 35) Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **55**, R8670-8673 (1997).
- 36) Y. Nakazawa and K. Kanoda, *Physica C* **282-287**, 1897-1898 (1997).
- 37) Y. Nakazawa and S. Yamashita, *Crystals* **2**, 741-761 (2012).
- 38) G. E. Volovik, *JETP Lett.* **58**, 469-473 (1993).
- 39) 中澤康浩, 熱測定 **28**, 114-122 (2001).
- 40) T. Ishikawa, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Kawamoto, and M. Oguni, *J. Therm. Anal. Cal.* **92**, 435-438 (2008).
- 41) T. Ishikawa, Y. Nakazawa, S. Yamashita, M. Oguni, K. Saito, K. Takimiya, and T. Otsubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074606 1-4 (2006).
- 42) I. Vekhter, P. J. Hirschfeld, J. P. Carbotte, and E. J. Nicol, *Phys. Rev. B* **59**, R9023-9026 (1999).
- 43) A.B. Vorontsov and I. Vekhter, *Phys. Rev. B* **81**, 094527 1-10 (2010).
- 44) L. Malone, O. J. Taylor, J. A. Schlueter, and A. Carrington, *Phys. Rev. B* **82**, 014522 1-5 (2010).
- 45) 山下智史, 熱測定 **40**, 120-126 (2013).
- 46) Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107001 1-4 (2003).
- 47) R. Kato, and H. B. Cui, *Crystals* **2**, 861-874 (2012).
- 48) S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008).
- 49) S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato, *Nature Commun.* **2**, 275-284 (2011).
- 50) S. Yamashita, T. Yamamoto, and Y. Nakazawa, *Physica B* **405**, S240-243 (2010).
- 51) S. Yamashita, R. Yoshimoto, S. Fukuoka, Y. Nakazawa, and R. Kato, *Quantum Matter* **4**, 1-5 (2015).
- 52) Y. Nakazawa, and S. Yamashita, *Chem. Lett.* **42**, 1446-1454 (2013).
- 53) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).
- 54) P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196-1198 (1987).
- 55) P. W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, and T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790-2793 (1987).
- 56) M. Yamashita, M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu, M. Nagata, H. M. Yamamoto, R. Kato, T. Shidauchi, and Y. Matsuda, *Science* **328**, 1246-125 (2010).
- 57) R. S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J. A. Schlueter, and M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016403 1-4 (2010).
- 58) A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda, and M. Sorai, *Phys. Rev. B* **71**, 054514 1-4 (2005).
- 59) R. Yoshimoto, A. Naito, S. Yamashita, and Y. Nakazawa, *Physica B* **427**, 1-4 (2013).