

物性研究における熱測定役割



若 者

山下 智史*

A Role of Thermodynamic Measurements on Solid State Physics

Key Words : Heat capacity, Spin liquid, Organic conductor

物性研究では、研究・測定手法の違いにより、それぞれが異なった結論にたどり着いてしまうことがある。このような話をそれぞれがさわった鼻や牙など象の別々の一部分だけの特徴を主張し、自分が正しいと主張して対立が深まるというインド発祥の寓話（群盲象を評す）にたとえたレクチャーを何度か国際会議などでみたことがある。寓話では、王様の言葉や教典の真理などから正解にたどり着くが、物性研究の場合は誰かが正解を教えてくれるということではなく、対象すべてを正しく観測し、正しい論理で正解にたどり着くしかない。しかし、物性測定的手法は多種多様であり、各測定実験には並々ならぬ努力が必要である。このため、全ての手法を同時に扱うことは現実的ではなく、どうしてもいくつかの測定手法に重点を置かざるを得ないという側面もある。筆者は、これまで熱容量測定に重点をおいて分子性導体におけるスピン液体について研究を行ってきた。ここでは、あくまで筆者の理解の範囲ではあるが、物性研究における熱容量測定の曖昧さと重要性について紹介させていただければと思う。

熱容量（比熱・比熱容量）の定義は、物質の温度を1K上げるのに必要な熱量という極めて単純なものである。定圧状態では、熱容量はエンタルピーの温度微分に相当する。エンタルピーは物質の内部状態の全てを反映するから、熱容量測定はすべての状

態変化を評価できる万能の物性測定手法と考えることもできる。実際に、DSCやTG-DTAといった熱分析装置は、物質の安定性や相転移の有無・評価の方法として広く用いられている。しかし、精密かつ正確な熱容量測定するためには、通常、数日から1カ月程度の長い測定時間が必要になる。しかも、熱容量にはあらゆる状態変化が現れる故に、その変化がどのような変化に相当するかを教えてくれないという側面がある。つまり、長時間かけて熱容量のすべてを把握してもどのような状態変化が生じているかを明らかにすることができないということがしばしばある。

一方で、固体NMR測定は測定・解析に時間を要するが、内部磁場の検出という形で磁気秩序の形成を極めて精密に検出することができ、磁気状態の詳細に関する情報も得られる。磁化率測定は、比較的容易、かつ、直接的に磁性状態を評価することができる。スピン液体は磁気物性の一種であるから、一見スピン液体の評価には、熱容量測定は適していないようにも思える。

スピン液体状態は、一切の長距離磁気秩序をもたず、極低温でも量子力学的な揺らぎをもつ大変ユニークな基底状態である。二次元の反強磁性三角格子スピン系では、スピンの絶対的な安定配置を決定することができないフラストレーション問題が存在する。このため、Néel状態に代表される典型的な反強磁性秩序状態は不安定化し、スピンのそれぞれ120°ずつ傾いた角度配列反強磁性状態がそれよりも安定な状態が基底状態となる。P.W. Andersonはこの基底状態の可能性として、図のようなシングルレット対が組み替わりながら揺らいだ状態（Resonating Valence Bond: RVB状態）を提唱した。1) この状態は、相互作用は有効に働くが周期的な構造を持たないという意味でスピン液体と呼ばれる。しかし、



* Satoshi YAMASHITA

1982年12月生
大阪大学大学院理学研究科 化学専攻
(2010年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科化学
専攻 助教 博士(理学) 物性物理化学
TEL: 06-6850-5398
FAX: 06-6850-5396
E-mail: sayamash@chem.sci.osaka-u.ac.jp

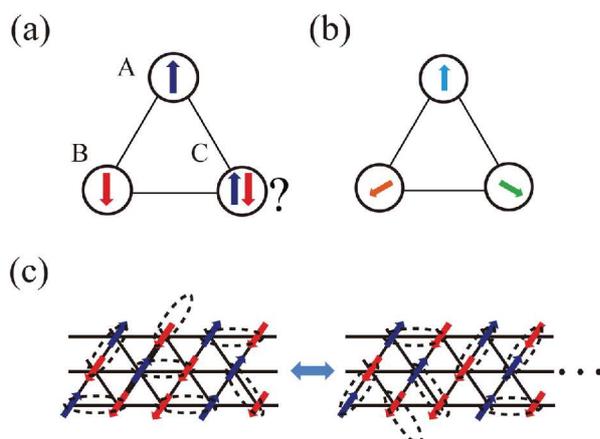


図 a) 二次元三角格子におけるフラストレーション問題
 b) 角度配列反強磁性
 c) RVB 型のスピ液体の概念図 シングレット対の形成パターンが膨大にあるため、スピが揺らいだ状態となる

物質が「液体」として存在できることが実はめずらしいということと同様に、スピ液体を実現する物質はなかなか発見できなかった。このため、スピ液体研究における最初の課題はスピ液体の実現を検証することになった。

近年合成された κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, Et-Me₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ ではスピ液体が実現する。これは、磁化率測定と固体 NMR 測定によって反強磁性相互作用の 0.1 % ~ 0.01% 以下の温度でも長距離秩序が存在しないことによって示された。当然、次の興味としてこのスピ液体の詳細が気になってくるが、ここで問題になってきたのがスピ液体の曖昧さである。RVB 理論から 40 年以上、理論研究では実に多彩なスピ液体の可能性が提唱されている。2) スピ液体の定義は、基本的には強い反強磁性相互作用があっても、長距離秩序・局所的なシングレット対の形成を極低温までしないということだけであり、これらを満たしていればどのような状態でもスピ液体である。このような背景から、スピ液体研究の次の課題はスピギャップの有無、つまり励起構造の詳細を明らかにすることになった。そこで、すべての変化をとらえることができる熱容量測定が重要となってくる。

熱容量には、すべてのエンタルピー変化が反映されるため、核磁気熱容量、格子熱容量の他に、電子熱容量や磁気熱容量といった電子・電子スピン由来の熱容量、相転移・クロスオーバーに伴う熱異常な

どが複合して現れる。これらの構成要素を詳細に解析・考察することで、どのような状態が実現しているかの情報を得ることが出来る。スピ液体挙動を示す分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と Et-Me₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の場合、熱容量の構成要素に温度に比例する項 (*T*-linear 項) が存在するという特徴がみられた。3) *T*-linear 項が存在することは、どんなに低温になっても常に温度によるエントロピー変化が生じており、無限小のエネルギーによる励起、つまりギャップレスな励起構造を意味している。しかし、ここで熱容量測定の曖昧さが問題になってくる。熱容量における *T*-linear 項の存在は、その物質に何かしらギャップレスな励起が存在することのみを示すため、それがスピ液体の特徴かどうかはわからない。たとえば、金属状態やガラス状態にもこのような励起が存在するため、不純物効果などによる部分的な金属化やスピや格子のガラス化など様々可能性が考えられる。また、熱容量測定単体だけでは、この物質が単に金属である可能性も否定できない。ここでその他の情報を一つ一つ精査していく必要が出てくる、まず、電気伝導率測定の結果から少なくとも低温ではこれらの物質は絶縁体として振る舞うことはわかっている。また、固体 NMR 測定では、スピガラスの兆候は観測されていない。よって、本質的な金属状態やガラス状態の実現は否定されている。不純物効果についての考察を行うため、*T*-linear 項の係数の絶対値と磁化率の絶対値との関係からフェルミ液体 (金属) 的な挙動の尺度 (Wilson 比) を計算したところ、Wilson 比は 1 に近いという結果が得られた。さらにこの関係は、10 T の強磁場を印加しても保たれていた。これらの結果は、この物質の励起構造が本質的に金属状態もしくは金属状態のようにギャップレスな励起をもった構造であることを意味している。このため、熱容量測定は、スピ液体の励起構造がギャップレスであることの証明に成功したといえる。

熱容量測定によるギャップレス励起の発見はスピ液体研究において重要な意味をもつが、直接得られた結果は、金属状態が実現している可能性も否定できておらず、なにかしらギャップレスの励起が存在するという事だけである。たとえるなら、板に書かれた文字を判別せよという命題において、熱容量測定のみが与えることができた情報は壁のどちら

側に文字が書かれているかということ、壁の材質が何かということくらいのものである。ところが、この問題の正解がガラス板に書かれた小文字bという文字である場合、熱容量測定の情報はその文字がアルファベットのbとdどちらであるかを決定する最も重要な情報となる。つまり、他の測定によって、この文字がbであるという意見とdであるという意見が対立するような限定された条件でのみ重要となった観測事実ということになる。

一方、スピ液体の熱容量には、 T -linear 項とは別のブロードな熱異常も観測されている。この結果はどちらかといえばスピギャップの存在を示唆するものであり、同様のスピギャップの兆候はNMRの格子緩和率や磁化率の温度依存性・熱膨張率などにも現れている。つまり、一見矛盾したようにみえるこの結果は、冒頭で出てきた群盲象を評すと同じで、スピ液体を別の角度からとらえているだけである。つまり、実在物質のスピ液体の励起構造は予想されていたよりも複雑であり、熱容量測定はその特性からギャップレスとギャップの開いた両方の励起構造をとらえたといえる。この結論は、熱容量測定の万能性を象徴しているともいえるが、もしどちらかの測定結果のみから結論を急げば、スピ液体の真実には永遠にたどり着けないという危険性もある。このため、熱容量測定では、純粋に測

定結果から導かれる事実とその事実の解釈を注意深く分けることが重要である。これは、物性測定を行う研究者にとっては基本事項ではあるが、金属状態すら曖昧にとらえる熱容量測定では特に重要である。筆者としては、こうした熱容量測定の取り扱いの危険性とスピ液体研究においてみられたような有用性を両方認識したうえで、可能な限り最先端の研究に活かしていきたいと考えている。

今回執筆の機会を与えて下さった大阪大学大学院理学研究科化学専攻の松本卓也教授に深く感謝いたします。また、これまでの研究においてご指導・ご助言頂きました同研究科の中澤康浩教授、理化学研究所の加藤礼三先生をはじめとする先生方に感謝申し上げます。また、生産と技術の関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) P. W. Anderson, *Mater. Res. Bull.* **8**, 153-160 (1973).
- 2) 小形正男 日本物理学会誌 **69**, 3, 130-131 (2014)
- 3) S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008)., S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, R. Kato, *Nature Commun.* **2**, 275/1-275/6 (2011).

