

明らかになった電荷ガラス形成のメカニズム

液体の結晶化には、核の生成・成長過程に伴う有限の時間を必要とする。逆に言えば、結晶化に必要な時間が十分に与えられないまま低温まで急冷された場合、液体は結晶化を起こすことなく凍結し、いわゆるガラス相（構造ガラス）が実現される。ガラス化に必要な冷却速度（臨界冷却速度）は、たとえば SiO_2 においては $\sim 10^{-2}$ K/min、水においては $\sim 10^8$ K/min と、その時間スケールは液体ごとに大きく異なり、臨界冷却速度の低い液体はガラス形成能が高い（ガラスになりやすい）とも言える。一方、強相関電子系と呼ばれる物質群においては、高温において遍歴している電子が、低温において周期的に配列して局在する、いわゆる電荷秩序転移と呼ばれる現象がしばしば観測されるが、見方によっては、これは電荷の自由度における液体 - 結晶転移と捉えることもできる。それでは通常の液体の場合と同様に、電荷秩序転移（電荷の結晶化）を急冷によって抑制し、電荷配列のガラス状態を形成することはできるのでしょうか？ 近年、有機導体 θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ 、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ （以下、それぞれ θ -RbZn、 θ -CsZn と略称）において、電荷が不均一に配列したガラス相が相次いで同定された。これらの有機導体は層状の結晶構造を持ち、BEDT-TTF 分子から成る伝導層においては、電子間に働くクーロン反発のためにウィグナー型の電荷秩序相への不安定性を有する。実際、 θ -RbZn においては 200 K 以下で電荷秩序相へと一次相転移を示すものの、5 K/min 以上の冷却速度下ではこの転移は抑制され、長距離秩序を示さないまま低温で電荷がガラス状に凍結する [図 1 (a)]。一方、 θ -CsZn においては 0.1 K/min で冷却しても電荷ガラスを形成しており、電荷ガラス形成に必要な臨界冷却速度、すなわち“電荷のガラス形成能”は、物質ごとに大きく異なるようである。しかし、電荷ガラス形成能を決めている微視的要因は何なのか、明確な答えは得られていなかった。

最近、東京大学工学系研究科物理工学専攻、理化学研究所創発物性科学研究センターのメンバーを中心とする研究グループは、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ TiCo(SCN) $_4$ における臨界冷却速度が150 K/min以上であることを明らかにした上で、上記の二例を含む、計三種類の θ 型BEDT-TTF塩における電荷ガラス形成能の系統性を調べた。これにより、BEDT-TTFから成る格子が正三角格子に近づくほど、電荷秩序形成に必要な時間が長くなり、結果として有限の実験時間においては、電荷秩序形成が間に合わずに電荷のガラス状態が形成されやすくなる傾向が実験的に明らかになった。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)の 2014年8月号に掲載された。

本研究で電荷ガラス形成能の系統性が議論された θ 型BEDT-TTF塩は、伝導層においてBEDT-TTF分子が三角格子を形成していることに起因して、電荷の配列パターンに関して幾何学的フラストレーションが存在し、このフラストレーションの度合いは、図1(b)に示す2種類の隣接サイト間クーロン反発 V_p 、 V_c の比として表現することができると考えられた。研究グループはこの幾何学的フラストレーションの度合いが物質ごとに異なることに着目し、 $X = \text{TiCo, RbZn, CsZn}$ の物質について、実験的に得られた臨界冷却速度と V_p 、 V_c の比（計算値）の関係を表にまとめた（表1）。これにより、 V_p/V_c が1に近い程（格子が正三角格子に近づく程）フラストレーションが強くなり、臨界冷却速度が小さくなる（電荷のガラス形成能が上昇する）という系統性が明らかになった。通常の液体においては、一般に結晶化速度が速いものほど臨界冷却速度が速い。このことから表1に示されて

いる傾向の背景には、電荷の配列パターンに関する幾何学的フラストレーションが強くなるほど、電荷の結晶化速度（電荷秩序の形成速度）が減少するという機構が働いているものと理解される。

フラストレーション下で最低温まで秩序相が抑制された先に起こり得る新奇な電子相の開拓は、凝縮系物理学における主要な研究テーマの一つであるが、本研究は、フラストレーションは秩序相への転移温度を抑制する他に、秩序化ダイナミクスを減速させるという効果を持つことを示したものであると言える。また、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ X(SCN) $_4$ は急冷によって電荷秩序転移を妨げた場合のみ電荷ガラス状態を発現することから、構造ガラスにおけるガラス形成過程と概念的により対応を見せており、今後、電荷ガラスの研究から得られた知見が、構造ガラスの理解においても新たな視点を与えることが期待される。

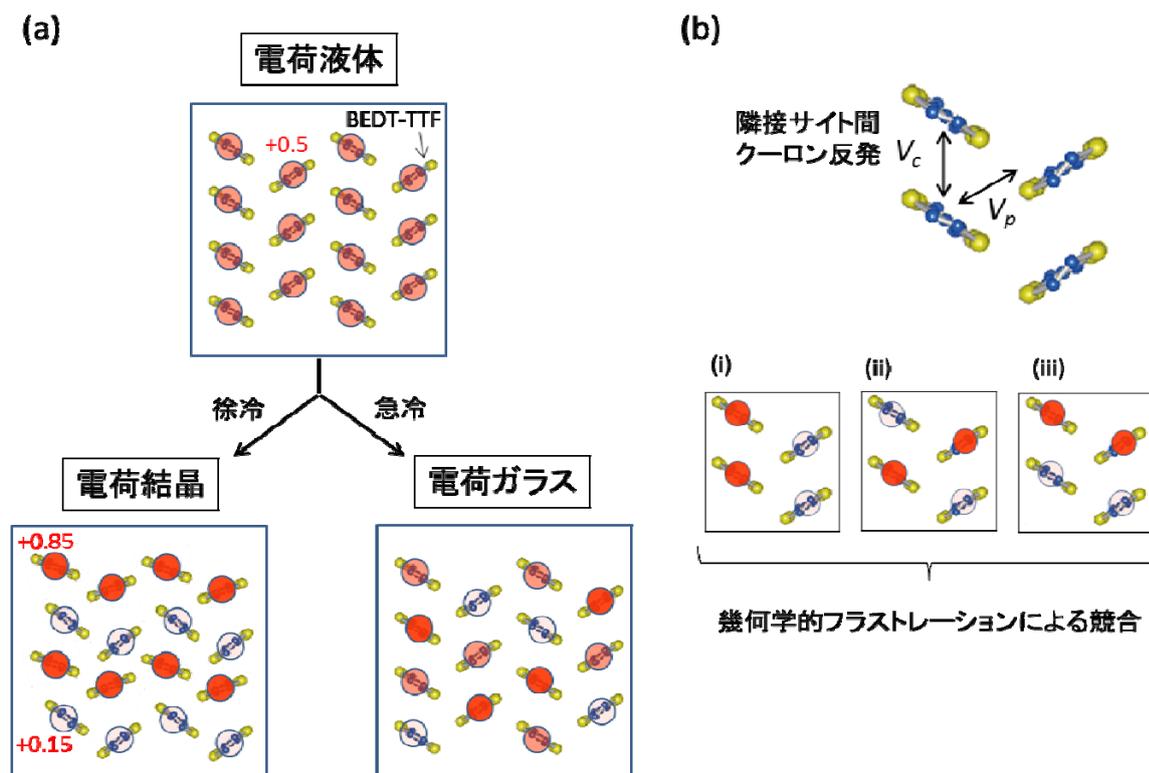


図 1. (a) 電荷自由度における、液体、結晶、ガラス相の概念図。(b) θ -(BEDT-TTF) $_2$ X(SCN) $_4$ における伝導面の結晶構造と、2 種類の隣接サイト間クーロン反発 V_p 、 V_c (図中矢印)。クーロン反発の比 V_p/V_c が 1 に近いと (i)-(iii) の電荷配列パターンがエネルギー的に拮抗することから、 V_p/V_c は電荷のフラストレーション度合いを表しているものと言える。

	θ -TlCo	θ -RbZn	θ -CsZn
電荷フラストレーション (V_p/V_c)	0.835	0.871	0.917
ガラス化に必要な冷却速度 (K/min)	>150	~5	<0.1
電荷のガラス形成能	低	中	高

表 1. θ -(BEDT-TTF)₂X(SCN)₄ (X = TlCo, RbZn, CsZn)における幾何学的フラストレーションと電荷ガラス形成の関係。フラストレーションが増大する (V_p/V_c が1に近づく) ほど、電荷ガラス相が有限の実験時間において実現しやすくなる。

原論文

[Systematic Variations in the Charge-Glass-Forming Ability of Geometrically Frustrated \$\theta\$ -\(BEDT-TTF\)₂X Organic Conductors: Takuro Sato, Fumitaka Kagawa, Kensuke Kobayashi, Akira Ueda, Hatsumi Mori, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Reiji Kumai, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. 83 \(2014\) 083602](#)

問合せ先：佐藤拓朗（東京大学大学院工学系研究科）

賀川史敬（理化学研究所 創発物性科学研究センター）