

有機伝導体が示す電荷ガラス状態からの2次元結晶化 ーガラス物理の新現象ー

1 ポイント

- 電荷のフラストレーション効果を持つ有機伝導体において、電荷ガラス状態の脱ガラス化が、従来の 3 次元的な結晶化ではなく、2 次元的な電荷秩序（電荷結晶化）であることを明らかにしました。
- 謎多きガラス物理における新現象の発見と、二次元ガラスをはじめとする応用分野への波及効果が期待されます。

2 概要

電荷のフラストレーション効果を持つ層状有機伝導体において観測される「電荷ガラス状態」の経時変化が、通常のガラスに見られる単純な結晶化ではなく、二次元的な結晶化であることが明らかにされました。これまでの研究では、電気抵抗測定、核磁気共鳴（NMR）測定、ラマン分光測定など、電荷に敏感な手法によってその性質が調べられてきました。これに対し今回の研究では、電荷の自由度とは異なる観点から磁化率に着目し、電荷ガラス状態の経時変化を詳細に解析しました。その結果、電荷ガラス相とも、既知の三次元的な電荷秩序相とも異なる、磁化率がそれらよりも大きな値を示す第三の相の存在が見出されました。さらに、電気抵抗率の異方性の測定および過去の X 線回折実験の知見を総合的に検討した結果、この新たな相は二次元的な電荷秩序状態であることがわかりました。ガラス状態は、現在においても多くの未解明な側面を残す状態であり、本研究で明らかとなった「電荷ガラスからの二次元電荷秩序状態への相変化」は、ガラス状態の理解を進展させる新たな手がかりとなるものであり、低次元系におけるガラスの物理や、低次元ガラスなど将来的な応用分野への波及効果も期待されます。

本研究は、埼玉大学理学部の卒業生である椎橋裕樹、樋口圭太、村崎遼及び同大学大学院理工学研究科の八谷司（大学院博士前期課程 2 年）、小林拓矢助教、道村真司准教授、谷口弘三教授のグループと、東京大学物性研究所の吉見一慶博士との共同研究で実施され、日本物理学会が発行する英文誌 Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ) の 2025 年 8 月号に掲載されました。

3 研究の背景

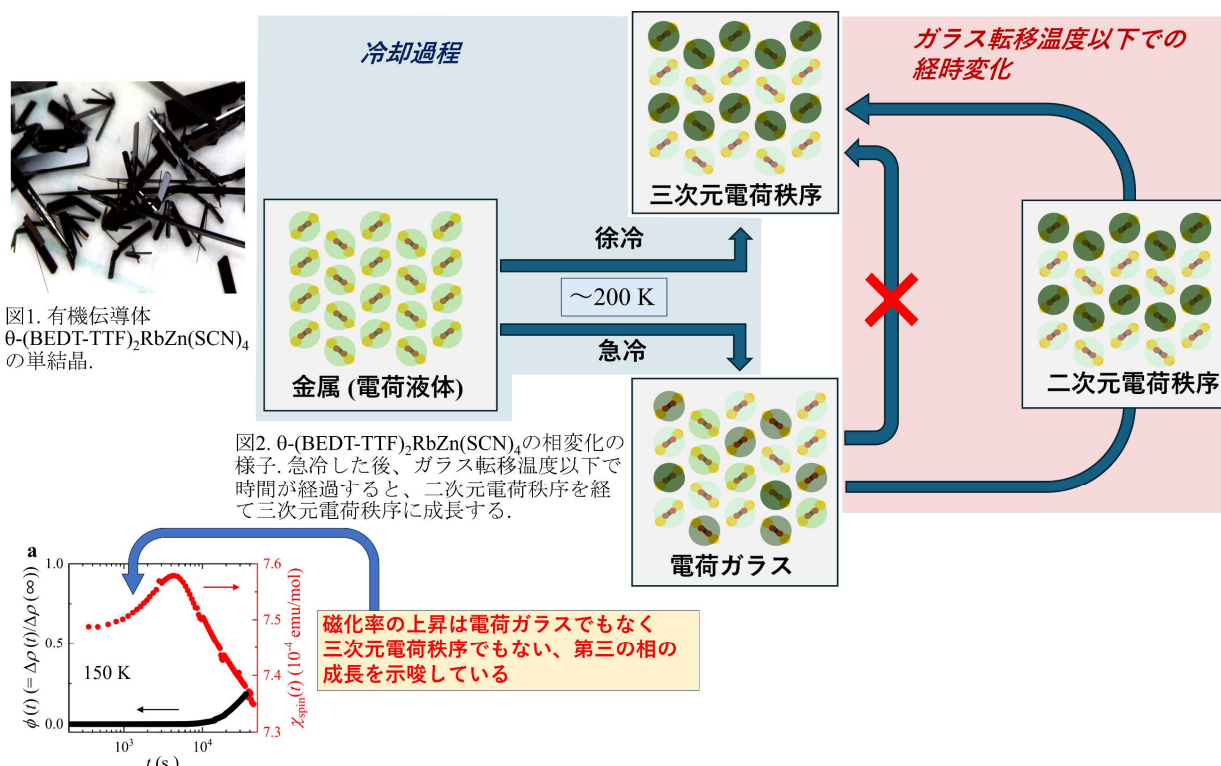
ガラスとは何か——この一見単純な問いは、現代物理学における最も根本的な謎のひとつです。スマートフォンのディスプレイや光ファイバー、建築資材など、ガラスは私たちの日常生活に広く利用されています。一方で、ガラスという「状態」の本質については、科学的にはいまだ明確に定義されていません。ガラスは、液体を急冷することで結晶化を回避し、粘性が急激に高まって固体のような状態へと移行することで生成されます。この液体からガラスへの移行が、他の相転移（たとえば水から氷への変化）のような熱力学的相転移に該当するかどうかについては、現在も活発な議論が続いています。仮にこれが相転移であるとすれば、どのような秩序が変化しているのか、それを記述する「秩序変数」は何なのかという問いが生じ、これはガラスの本質を理解する上で中心的な未解決問題となっています。

興味深いのは、ガラス状態が特定の物質に限られた現象ではない点です。シリカ（石

PRESS RELEASE

英)に代表される構造ガラスのみならず、金属ガラス、スピンガラス、さらには超伝導体に現れる磁束ガラスまで、実に多様な形態でガラス状態は観測されています。近年、層状有機導体 θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ (図1)において、「電荷ガラス」と呼ばれる新しいガラス状態が発見され、注目を集めています。この物質は、ゆっくり冷却すると約 200K (−73℃) で電荷秩序状態へと転移します(図2)。この状態では、BEDT-TTF 分子上の電荷が一つおきに配列し、ストライプ状の秩序構造を形成することが知られています。ところが、冷却速度を 5K/分以上に速めると、この電荷秩序の形成が抑制され、物質は過冷却状態のままとなります。そのまま温度を下げていくと、電荷の空間的配列は秩序を持たないまま凍結し、「電荷ガラス」へと移行します(図2)。この状態は、電荷の動きが凍結することで秩序形成が阻まれたものであり、従来のスピンガラスや構造ガラスと類似した性質を持ちながらも、電子の自由度である電荷に起因する新奇なガラス相として位置づけられています。

ガラスの重要な特性の一つとして、「結晶化現象」が挙げられます。これは、ガラスを比較的高温の環境に一定時間さらすことで、徐々に内部構造が整い、結晶化が進行する現象です。この現象は、ガラス状態から結晶状態への「相変態」として、ガラスの本質的理解に大きな手がかりを与えます。そのため、これまで多くの種類のガラスにおいて、どのような温度条件で結晶化が起こるのかが詳細に研究されてきました。



4 研究内容

このような背景のもと、埼玉大学理学部の卒業生である椎橋裕樹、樋口圭太、村崎遼及び同大学大学院理工学研究科の八谷司（大学院博士前期課程2年）、小林拓矢助教、道村真司准教授、谷口弘三教授のグループは、東京大学物性研究所の吉見一慶博士と共同で、電荷ガラス状態からの結晶化過程について研究を行いました。これまでは、この物質系に対しては電気抵抗測定、NMR（核磁気共鳴）、ラマン分光といった手法が用いられてきましたが、本研究では新たに「磁化率測定」に着目し、解析を行いました。その

PRESS RELEASE

結果、電荷ガラス相とも既知の（三次元的な）電荷秩序相とも異なり、磁化率がそれら二相よりも大きな値を示す第三の相の存在を見出しました（図3）。さらに、電気抵抗率の異方性の測定結果および過去のX線回折実験の知見を総合的に検討した結果、この新たな相は二次元的な電荷秩序状態、すなわち二次元電荷結晶であることが強く示唆されました。このような二次元的な結晶化現象は、この層状有機伝導体が生ずる電荷ガラスという特異な状態に特有の現象と考えられ、ガラスの物理のさらなる理解に大きく貢献するものです。

5 今後の展開

ガラスは、私たちの生活に密着した素材でありながら、その根源的な性質にはいまだ多くの謎が残されています。そこには秩序と無秩序、静的と動的といった物理学の本質的対立が複雑に絡み合っており、今回の研究ではさらに「二次元への制限」と「三次元への拡張」という新たな対立構造も明らかになりました。電荷ガラスをめぐる研究は、物質世界に潜む深遠な原理への手がかりを与えるものであり、低次元系におけるガラス状態の物理や将来的な応用分野への波及効果も期待されています。

6 論文情報

掲載誌	Journal of the Physical Society of Japan, 94 , 083703 (2025).
論文名	Metastable Phase with Enhanced Spin Susceptibility Located between Charge Glass Phase and Charge Order Phase in a Layered Organic Conductor
著者名	Hiroki Shiibashi, Keita Higuchi, Tsukasa Hachiya, Shinji Michimura, Takuya Kobayashi, Ryo Murasaki, Kazuyoshi Yoshimi, and Hiromi Taniguchi
DOI	https://doi.org/10.7566/JPSJ.94.083703
URL	https://journals.jps.jp/doi/abs/10.7566/JPSJ.94.083703 , 及び Hot Topics 解説記事 https://jpsht.jps.jp/article/5-046/

7 研究支援

本研究は、文部科学省の科学研究費補助金(21K03438, 22H01162, 24K06945)の支援を受けて行われました。

8 用語解説

・電荷のフラストレーション:

通常の結晶格子(例えば四角格子)に電子を配置していく場合、電子間の斥力相互作用が強く、電子の数が格子の数の半分である場合、一つ飛ばしに電子が整列する電荷秩序状態が実現します。同じ条件で三角格子に電子を配置していく場合は、一つ飛ばしに電子をつめていくと幾何学的な矛盾が生じます。このような効果は電荷の幾何学的フラストレーションと呼ばれます。

・有機伝導体:

有機分子と無機イオンが結合し、結晶内で有機分子がラジカル状態で安定化された伝導体(有機分子と別の有機分子の場合もある)です。有機分子上に不対電子ができて、これが電気伝導を担います。

・BEDT-TTF:

硫黄と炭素と水素から成る有機分子であり、有機伝導体の代表的な構成分子です。

PRESS RELEASE

・電荷秩序状態：

電子間の斥力相互作用により、電子が局在した状態です。格子点の電子密度に大きな差が生じ、電子が縞模様、または市松模様のように配列したように見えます。

・電荷ガラス：

幾何学的フラストレーションは、格子が規則的に歪むことによって解消されることがあります。電荷秩序状態も電荷のフラストレーションがこのような格子歪によって解消されたことによって発現することがあります。一方、電荷ガラスは、このような規則的な格子歪みではなく、無秩序な格子歪みによって、電荷がばらばらな状態で凍結した状態であると考えられています。