

# Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>でのパインズの悪魔の観測

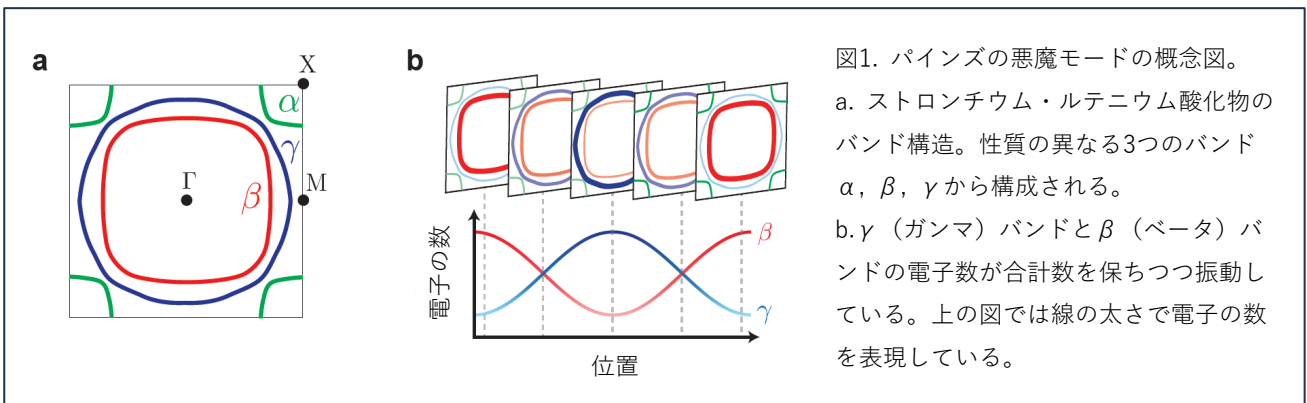
## 67年前に予言された金属の奇妙な振る舞いの発見

### 1. 概要

1956年に米国の理論物理学者デイヴィッド・パインズは、固体中の電子の奇妙な状態を予言しました。通常、電子は質量と電荷を持ちますが、パインズは電子が結合して、質量がなく、電氣的に中性で、光と相互作用しない複合粒子を形成できると考えました。彼はこの新しい粒子を「特異な電子の運動をになう粒子」という言葉の頭文字をとって“DEM-on”、“悪魔”と名付けました。しかしながら、これまでこの粒子が実際に観測されたことはありませんでした。

米国イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校のピーター・アバモンテ教授、京都大学高等研究院 豊田理研・京大連携拠点 (TRIKUC) の前野悦輝教授らの研究チームは、パインズの悪魔が予言されてから67年後、ついにそれを発見しました。この度 Nature 誌に掲載された論文の通り、物質の電子モードを直接励起する特別な手法を用いて、ストロンチウム・ルテニウム酸化物に悪魔の振る舞いを観測しました。「悪魔は長い間、理論的に推察されてきましたが、実験の報告例はありませんでした。実際、我々は当初その状態を探索していたわけではなかったのですが、観測した新奇な電子励起モードが、実はパインズの予言していたものであると判明したのです。」

物性物理学の最も重要な発見のひとつは、固体では電子が個性を失うということです。電氣的相互作用によって電子は結合し、集合単位を形成します。十分なエネルギーがあれば、電子は「プラズモン」としてよく知られた、電氣的相互作用によって決まる電荷と質量を持つ新しい複合粒子を形成することさえできます。しかし、通常は質量が非常に大きいため、室温で自然な熱励起としてプラズモンを作ることはできません。



パインズは例外を予言しました。多くの金属がそうであるように、固体中の電子が複数のエネルギーバンドを持つ場合、それぞれのプラズモンが位相のずれたパターンで結合し、質量がなく中性である新しいプラズモン、すなわちデーモン (悪魔) を形成することができると彼は主張しました (図 1)。悪魔は質量がないため、どのようなエネルギーでも形成することができ、あらゆる温度での熱励起で存在する可能性があります。このことから、悪魔は複数の電子バンドを持つマルチバンド金属の挙動に重要な影響を与えるのではないかと推測されている。デーモンは電氣的に中性なので、標準的な物質の実験では痕跡を残さないかもしれません。

## 2. 研究手法・成果

研究チームは、京都大学大学院理学研究科のチャンチャル・ソー博士研究員（研究当時、現：インド工科大学カンプール校 助教授）、京都大学高等研究院豊田理研－京大連携拠点（TRiKUC）の前野悦輝連携拠点教授（研究開始時には同大学大学院理学研究科教授）、アメリカ・イリノイ大学の Ali A. Husain、Edwin W. Huang、Melinda S. Rak、Samantha I. Rubeck、Xuefei Guo、Tai C. Chiang、Philip W. Phillips 教授、Peter Abbamonte 教授、アメリカ・ハーバード大学の Matteo Mitrano、アメリカ・ラトガース大学の Hongbin Yang、Philip E. Batson、アメリカ・オクラホマ大学 Bruno Uchoa からなります。

京都大学で育成されたストロンチウム・ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶を用いた、運動量分解電子エネルギー損失分光 (M-EELS) で、新たな励起モードを観測しました。よく知られたプラズモンと異なり長波長でギャップレスであり、電子密度の振動ではなくバンド間の電子占拠数の振動である「パインズの悪魔」として解釈できます。1956年にパインズが Distinct Electron Motion (DEM) を担う量子“DEM-on”（デーモン、悪魔）と名付けたこのモードの初めての観測報告になります。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において M-EELS をもちいて観測された新しいモード（図 2）は、ギャップレスの振る舞いや、強度の運動量依存性・臨界運動量などからパインズの悪魔であることが確認できました。理論的に予想されるデーモンは、 $\beta$  バンドと  $\gamma$  バンドの電子占拠数の位相のずれた動きからなる電氣的に中性の励起モードで、長波長極限でエネルギーギャップがゼロの音響モードであり光では励起できません。

デーモンは、混合原子価半金属の相転移を含むさまざまな現象、金属ナノ粒子の光学特性、金属水素化物における高温超伝導などで重要ではないかと考えられています。我々の研究は 67 年前の予言を実現したもので、パインズの悪魔は実は他のマルチバンド金属でも広く存在するものと期待されます。

本成果は英国時間 2023 年 8 月 9 日 16 時に国際学術誌 *Nature* にオンライン掲載されました。

この度の成果は偶然の発見とも言えます。M-EELS という特別な実験手法を用いて、光学特性ではなく、金属に電子を打ち込んで、反射してくる電子の運動量とエネルギーを測定することで、金属中に形成されるプラズモンを含む電子の振る舞いを直接観察したのです。しかし、データを解析してみると、質量がない電子モードという珍しい励起が含まれていました。

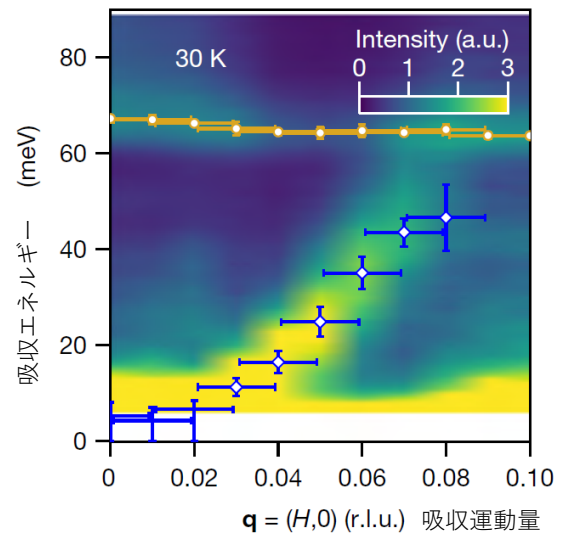


図 2. 新たに観測されたエネルギーギャップがゼロの電子励起モード。67 ミリ電子ボルトの信号は、格子振動の光学フォノンの励起である。通常のプラズモン励起は 1.2 電子ボルト (1,200 ミリ電子ボルト) に観測される。

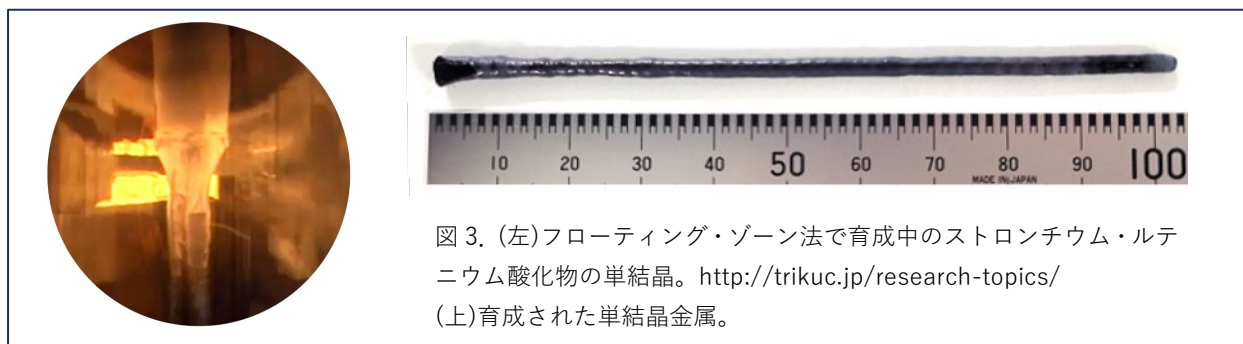


図3. (左)フローティング・ゾーン法で育成中のストロンチウム・ルテニウム酸化物の単結晶。http://trikuc.jp/research-topics/  
(上)育成された単結晶金属。

現在、カナダのプリティッシュ・コロンビア大学のフセイン博士研究員は、「最初は、それが何なのかまったくわかりませんでした」と振り返る。「悪魔は主流ではありません。その可能性は早くから指摘されていましたが、私たちは基本的に笑い飛ばしていました。しかし、いろいろなことを除外していくうちに、本当に悪魔を見つけたのではないかと疑い始めたのです。」

研究グループはイリノイ大学の同僚のフィリップ・フィリップス教授の理論グループに参画してもらい、フィリップス教授とエドウィン・ファン博士研究員が、ストロンチウム・ルテニウム酸化物の電子構造の特徴をもとに計算した結果、観測された質量なしモードが本当に悪魔の特性を備えていることを明らかにしました。

「パインズによる悪魔の予言では、物質の電子状態にかなり特殊な条件が必要であり、ストロンチウム・ルテニウム酸化物が悪魔を持つべきかどうかは誰にも明らかではありませんでした。私たちは、何が起きているのかを明らかにするために、微視的な理論解析をした結果、パインズが説明したように、この物質ではほぼ等しい振幅で位相が互いに反転した振動をする 2 つの電子バンドにまたがるモードであることを明らかにしたのです」。

ストロンチウム・ルテニウム酸化物は、前野教授らによって約 30 年前に超伝導が発見された物質ですが、その超伝導性には謎が多く、まだ完全解明に至っていません。この物質の常伝導金属状態をより深く理解する目的で、これまであまり適用されていなかった実験方法を使うことで、未開拓の領域に踏み込んだ結果として、予期せぬ重大な発見が生まれました。アバモンテ教授によると、「今回の成果は、新しい手法と魅力的な物質を組み合わせ、未開拓の測定をただ精密に行うことの重要性を物語っています。ほとんどの大発見は計画されたものではありません。新しい場所に行って、そこに何かがあるか見てみるが重要なのです。」

### 3. 波及効果、今後の予定

今後の研究として、まずストロンチウム・ルテニウム酸化物でのパインズの悪魔の性質を詳しく調べます。入射・反射電子の運動量の方向を様々に変化させた実験で、この物質のバンド構造 (図 1a) の方向依存性によって悪魔の性質がどのように変化するかを詳細に調べて理解する必要があります。

また、パインズの悪魔モードが観測される物質は、ほかにも数多くありそうです。これまであまりに特殊と考えて見過ごされてきたこの電子状態が、実は比較的ありふれたものである可能性もあります。このモードは熱励起されているはずなので、ある種のマルチバンド金属のどのような性質に反映されているかを明らかにする研究への波及効果が期待されます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究プロジェクトは、以下の資金の支援を受けました。

- 日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究 B 「 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  での『非従来型』を超える超伝導状態の探求」 (JP17H04848)

- 日本学術振興会・研究拠点形成事業「酸化物超伝導体・強磁性体界面と微細構造素子での新奇超伝導開拓の国際ネットワーク」(JPJSCCA20170002)
- アメリカ合衆国エネルギー省(Award no. DE-SC0021238, DE-SC0005132)
- アメリカ国立科学財団(grant no. DMR-2024864)
- ゴードン・アンド・ベティ・ムーア財団(grant no. GBMF9452, GBMF4305, and GBMF8691)
- アレクサンダー・フォン・フンボルト財団

また、寒剤（液体ヘリウム・液体窒素）の使用に関して、京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門の支援を受けました。

### <論文タイトルと著者>

タイトル：Pines' demon observed as a 3D acoustic plasmon in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

著者：Ali A. Husain, Edwin W. Huang, Matteo Mitrano, Melinda S. Rak, Samantha I. Rubeck, Xuefei Guo, Hongbin Yang, Chanchal Sow, Yoshiteru Maeno, Bruno Uchoa, Tai C. Chiang, Philip E. Batson, Philip W. Phillips, and Peter Abbamonte

掲載誌：Nature DOI：10.1038/s41586-023-06318-8

### <補足図>

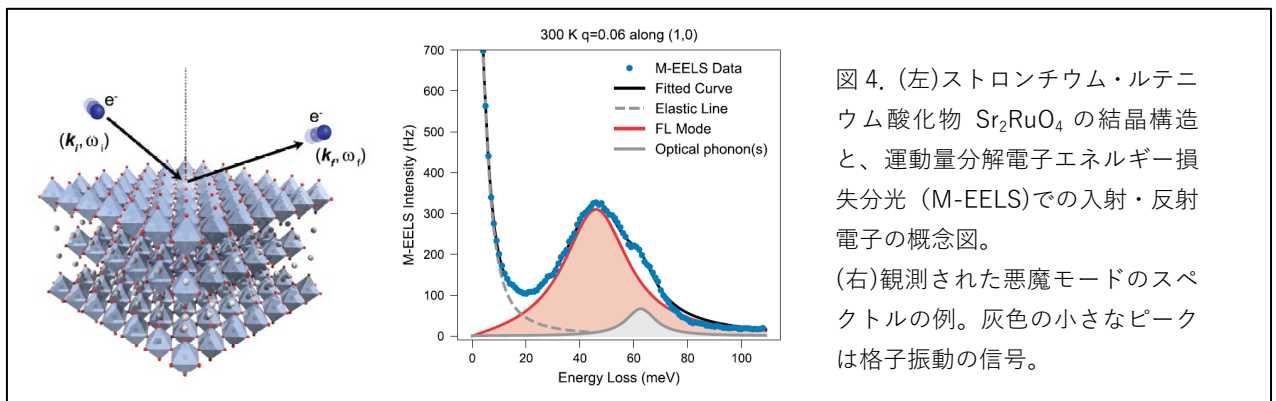


図4. (左)ストロンチウム・ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造と、運動量分解電子エネルギー損失分光 (M-EELS)での入射・反射電子の概念図。(右)観測された悪魔モードのスペクトルの例。灰色の小さなピークは格子振動の信号。