

# 非平衡超伝導の物理

辻直人

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻

超伝導は物質の電気抵抗がゼロになり物質中の磁場を完全に排除するような「秩序立った状態」であり、ミクロな世界を支配する量子力学の性質がマクロな世界に現れる現象の一種である。超伝導体に強い光などを照射して非平衡状態にすると何が起こるだろうか？一見すると非平衡にすることで秩序が乱され、外から加えたエネルギーが熱に変わって、量子多体系の面白い性質が掻き消えてしまうように思われる。ところが、非平衡にすることで平衡状態では実現できなかった秩序や物性が発現する例が実験的、理論的に見つかってきている。例えば、平衡状態では Mermin-Wagner の定理によって 2 次元以下で有限温度で超伝導転移は存在しないが、非平衡ではそのような制限は存在せず原理的には任意の次元で超伝導状態が存在可能である。実際に、超伝導秩序を保つような非平衡多体状態の例が理論的に知られている。また、光によって超伝導秩序の振幅を振動させる励起モードを誘起することが可能であり、素粒子の Higgs 粒子との対応から Higgs モードと呼ばれている。Higgs モードは通常、平衡状態から離れた非線形応答領域でのみ現れると考えられており、近年のテラヘルツ光の実験の進歩によって観測できるようになった。本講義では、このような近年進展の著しい非平衡超伝導の物理を基礎から解説したい。

## 1 はじめに

超伝導は物性物理学の中で最も興味を持たれている相転移現象の一つであり、その物理的性質の解明や新しい超伝導体の発見は常に物理学の進歩を促してきた。超伝導は通常、物質を極低温まで冷やすとある温度で相転移が起こり、電気抵抗がゼロになり磁場を完全に排除するようなある種の秩序立った状態になる。より高い温度の環境下で超伝導を実現したいというのが物理学の長年の夢であるが、常圧下ではいまだに極低温が必要なのが現状である。

そこで近年、光を使って超伝導状態を制御したり超伝導を誘起することができないかという研究が現れてきた [1, 2, 3, 4]。レーザー光を使って物質を非平衡状態へ駆動することで、平衡状態では実現できないような量子多体状態を作ることが可能になると期待されている。非平衡量子多体系に注目する理由の一つとして、平衡状態で知られている様々な制限を(原理的には)超えることができることがあげられる。例えば、平衡状態では Mermin-Wagner の定理によって 2 次元以下で有限温度で超伝導転移は存在し得ないことが知られているが、非平衡状態では任意の次元で超伝導相関を保った定常状態が存在でき

ることが理論的に知られている (Sec. 4 を参照)。また、レーザー光の実験技術の発展によって、テラヘルツを含む様々な周波数を持った高強度のレーザー光で物質を駆動し、時間分解して電子状態のダイナミクスを観測することができるようになったのも非平衡量子多体系を研究する動機の一つである。

本講義では、非平衡量子多体系の中でも超伝導に関するトピックに絞って基礎から解説する。ちょうど今回の物性若手夏の学校のテーマが“ミクロからマクロへ、マクロから世界へ”ということなので、マクロな立場 (Sec. 2) とミクロな立場 (Sec. 3, 4) から非平衡超伝導の物理を眺めてみたい。本講義ノートを準備するに当たってレビュー論文 [5, 6] や解説記事 [7] を参考にしたので、興味がある人はそちらも合わせて参照していただきたい。

## 2 マクロからの非平衡超伝導

超伝導体の非平衡ダイナミクスは、定性的にマクロに粗視化された現象論によって大雑把に理解することができる。まずはそれを見てみよう。

## 2.1 Ginzburg-Landau 理論

超伝導体の低エネルギー有効場の理論は、Ginzburg-Landau (GL) 理論によって与えられる [8]。それによると、超伝導体は複素数の秩序パラメータ  $\psi(\mathbf{r})$  によって特徴づけられる。超伝導状態では、物質中の電子同士が引力を感じてペアを作り (Cooper ペア)、マクロな数の Cooper ペアが凝縮することで発現していると考えられる。 $\psi(\mathbf{r})$  は、凝縮した電子の波動関数がマクロな世界に顔を出したものと捉えることができ、「巨視的波動関数」などとも呼ばれることがある。ただしこの言い方は少々不正確なので、あまり真に受ける必要はない。よりミクロな理論から出発することで  $\psi(\mathbf{r})$  の正体は明らかになるのだが、ここでは単に超伝導体は複素数のスカラー場  $\psi(\mathbf{r})$  を秩序パラメータとして持つと仮定したと考えよう。

GL 理論によると超伝導体の自由エネルギーは以下のように与えられる。

$$f = a|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\nabla - e^*\mathbf{A})\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

ここで  $a, b$  は何らかの定数である。Landau の相転移の一般論と同様に、自由エネルギーを秩序パラメータで展開して 4 次の項まで取っている。最後の項は凝縮体の運動エネルギーを表しており、1 粒子の量子力学と同じような形をとっている。ここで  $m^*$  と  $e^*$  は凝縮体の有効質量と有効電荷であり、 $\mathbf{A}$  は電磁場のベクトルポテンシャルである。 $\hbar = 1$  とおいている。自由エネルギーは大局的な位相回転  $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\theta}\psi(\mathbf{r})$  に対して不変になっている (U(1) 対称性)。また、粒子正孔対称性  $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi^\dagger(\mathbf{r}), e^* \rightarrow -e^*$  も持っている。超伝導体は BCS 理論のところで見ると、低エネルギーにおいて近似的な粒子正孔対称性を示すことが知られており、そのことと整合する。

係数  $a$  は温度に依存し、超伝導転移の前後で符号を変えよう。臨界温度を  $T_c$  とおき、 $a = a_0(T - T_c)$  とする。平衡状態では秩序パラメータは一様であるとすると、自由エネルギーが最小になる条件から秩序パラメータは  $T_c$  以下で  $|\psi| = \sqrt{-\frac{a}{b}}$  という値をとる。特に  $T_c$  付近の低温側で秩序パラメータは  $|\psi| \propto (T_c - T)^{1/2}$  のように立ち上がる。

### 2.1.1 電磁場に対する応答

この理論が超伝導を記述することを確認するには、電磁場に対する応答を見ればよい。そのために、カレントを次のように定義する。

$$\mathbf{j} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{A}} = -\frac{ie^*}{2m^*}[\psi^\dagger \nabla \psi - (\nabla \psi^\dagger)\psi] - \frac{e^{*2}}{m^*}\mathbf{A}\psi^\dagger\psi \quad (2)$$

平衡状態で秩序パラメータが空間的に一様であればカレントは

$$\mathbf{j} = -\frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\mathbf{A} \quad (3)$$

と表される。これは超伝導体の電磁応答を記述する現象論的方程式である London 方程式

$$\mathbf{j} = -\frac{e^{*2}n_s}{m^*}\mathbf{A} \quad (4)$$

と同じ形をしている。ここで  $n_s$  は超流動密度を表している。この二つの式が一致するためには  $|\psi|^2 = n_s$  となる必要がある。すなわち秩序パラメータの振幅 (の 2 乗) は超流動密度に対応するのである。元々、GL 理論は London 方程式を再現するように作られている。

超伝導体中では磁場が完全に排除される (Meissner 効果)。式 (4) を Maxwell 方程式  $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$  ( $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ ,  $\mu_0$  は真空の透磁率) に代入し、両辺の回転をとると、 $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = -\nabla^2 \mathbf{B} = -\frac{\mu_0 e^{*2} n_s}{m^*} \mathbf{B}$  となる。例えば磁場が  $x$  方向にしか依存しないとすると、

$$\partial_x^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} n_s}} \quad (5)$$

が得られ、超伝導体の内部では磁場が指数関数的に減衰する ( $\mathbf{B} \propto e^{-x/\lambda}$ )。  $\lambda$  は London の侵入長であり、磁場が超伝導体に侵入できる長さスケールを表す。侵入長  $\lambda$  は臨界温度に近づくにつれて発散する ( $\lambda \propto (T_c - T)^{-1/2}$ )。

超伝導体の電気抵抗がゼロになることも以下のようにして理解できる。周波数  $\omega$  で振動する電場  $\mathbf{E} = E_0 e^{-i\omega t}$  をかけたときに流れる電流は  $\mathbf{j} = \sigma(\omega)\mathbf{E}$  のように表される。ここで  $\sigma(\omega)$  は光学伝導度である。時間ゲージ ( $\mathbf{E} = -\partial_t \mathbf{A}$ ) をとると、 $\mathbf{A} = \frac{1}{i\omega} \mathbf{E}$  であるので、London 方程式 (4) より  $\mathbf{j} = i \frac{e^{*2} n_s}{m^* \omega} \mathbf{E}$  が成

り立つ。よって

$$\sigma(\omega) = i \frac{e^{*2} n_s}{m^* \omega} \quad (6)$$

となる。実は  $\sigma(\omega)$  の解析性から実部と虚部の間には Kramers-Kronig の関係があり、 $\frac{1}{\omega+i\epsilon} = P\frac{1}{\omega} - i\pi\delta(\omega)$  ( $\epsilon$  は正の微小量、 $P$  は積分した時に主値をとることを表す) という公式を思い出すと、 $\sigma(\omega)$  が解析的に正しく振る舞うようにするためには

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^{*2} n_s}{m^*} \delta(\omega) + i \frac{e^{*2} n_s}{m^* \omega} \quad (7)$$

とする必要がある。すなわち実部はデルタ関数的になっており、dc 伝導度  $\sigma(\omega = 0)$  は発散する (電気抵抗がゼロになる) ことがわかる。

$$\text{Re } \sigma(\omega) = D\delta(\omega), \quad D = \frac{\pi e^{*2} n_s}{m^*} \quad (8)$$

係数  $D$  は Drude の重みと呼ばれる。一方で光学伝導度の虚部は  $1/\omega$  に比例して dc 極限 ( $\omega \rightarrow 0$ ) でやはり発散する。このような光学伝導度の虚部が  $1/\omega$  に比例する振る舞いは、光誘起超伝導の実験において超伝導が誘起されたかどうかを判別するのに用いられることがある<sup>1</sup>。

## 2.2 時間依存 Ginzburg-Landau 理論

超伝導体のダイナミクスを理解するためには、秩序パラメーター  $\psi(\mathbf{r})$  が時間にも依存する状況を考えることになる。前節で議論した GL 理論に秩序パラメーターの時間依存性を取り込んだものを、時間依存 Ginzburg-Landau 理論と呼ぶ。実は超伝導体の場合には、時間依存 GL 理論をミクロから正当化するのは難しいという問題がある [9]<sup>2</sup>。なぜ問題が起るかは後ほど説明するが、当面の間は現象論だと思っておおらかに扱うことにしよう。

<sup>1</sup>ただし実際の実験では dc 極限で光学伝導度の虚部が本当に発散しているのかどうかを示すのは難しい場合が多い。

<sup>2</sup>ミクロから真面目に時間依存 GL 理論を導出しようとする、多くの場合かなり厳しい条件を仮定することになる。例えば準粒子の緩和時間が超伝導ギャップの逆数  $(2\Delta)^{-1}$  より十分短いなど。このような仮定が満たされるのは、磁性不純物によってギャップが閉じているギャップレス超伝導体など、限られた場合しかない。しかもミクロから正当化できたとしても、得られる方程式は時間微分項が減衰項 ( $\propto -\partial_t \psi$ ) になり、秩序パラメーターの振動などの現象を記述することはできない。

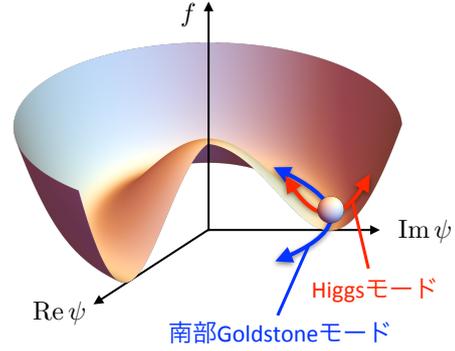


図 1: GL 理論における自由エネルギーポテンシャルの概念図。

時間依存性を考えるために、自由エネルギーではなくラグランジアンを出発点にする。ラグランジアンは秩序パラメーターの局所的な関数になっていると仮定し、低次数の微分項をとってくと以下のような形になる。

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & - \left[ a|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 + \frac{b}{2}|\psi(\mathbf{r}, t)|^4 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2m^*} |(-i\nabla - e^* \mathbf{A})\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \right] \\ & + c_1 \psi^\dagger(\mathbf{r}, t)(i\partial_t - e^* \phi)\psi(\mathbf{r}, t) \\ & + c_2 |(i\partial_t - e^* \phi)\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

ここで第一項は GL 理論の自由エネルギー (1) に負符号をつけたものになっている。第二項と第三項はそれぞれ時間微分を一個、二個含む項になっていて、前者は非相対論的な Gross-Pitaevskii 方程式、後者は相対論的な Klein-Gordon 方程式の時間微分項と同じ形をしている。 $\phi$  は電磁場のスカラーポテンシャルを表す。電磁場と秩序パラメーターの結合の仕方は、ゲージ変換  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi$ ,  $\phi \rightarrow \phi' - \partial_t\chi$ ,  $\psi \rightarrow \psi' = e^{ie^*\chi}\psi$  で不変になるように決めている。

### 2.2.1 集団励起モード

秩序パラメーター  $\psi(\mathbf{r})$  を基底状態の値  $\psi_0$  からのずれが小さいとして、次のように表すことにしよう。

$$\psi(\mathbf{r}) = (\psi_0 + H(\mathbf{r}))e^{i\theta(\mathbf{r})} \quad (10)$$

ここで  $H(r), \theta(r)$  はそれぞれ秩序パラメーターの振幅、位相の揺らぎに対応する。集団励起モードの言葉で言うと前者は Higgs モード [10, 11]、後者は南部 Goldstone モード [12, 13] に相当する (図 1)。 $\psi_0$  は前節で求めた基底状態の値を取るとし、一般性を失わず正の実数であると仮定する ( $\psi_0 = \sqrt{-a/b}$  ( $T < T_c$ ))。するとラグランジアンは次のように展開される。

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & 2aH^2 - \frac{1}{2m^*}(\nabla H)^2 \\ & - \frac{e^{*2}}{2m^*} \left( \mathbf{A} - \frac{1}{e^*} \nabla \theta \right)^2 (\psi_0 + H)^2 \\ & - c_1 e^* \left( \phi + \frac{1}{e^*} \partial_t \theta \right) (\psi_0 + H)^2 + c_2 (\partial_t H)^2 \\ & + c_2 e^{*2} \left( \phi + \frac{1}{e^*} \partial_t \theta \right)^2 (\psi_0 + H)^2 + \dots \quad (11) \end{aligned}$$

初項は Higgs モードの質量項であり、Higgs モードは有限のエネルギーギャップ  $\propto (-2a)^{1/2} \propto (T_c - T)^{1/2}$  を持つことを意味する。第二項は Higgs モードの運動項である。位相場  $\theta$  は質量項 ( $\propto \theta^2$ ) を持たないため、ギャップレスの励起モードのように見える。実際に電荷中性 ( $e^* = 0$ ) の超流動体の場合には、そのようなギャップレスの励起モードが存在する (Anderson-Bogoliubov モード [10, 14])。これは連続的な対称性が自発的に破れた時には必ずギャップレスモードが現れるという Goldstone の定理 [15] の結果そのものである。位相モードと振幅モードは (11) の第四項から出てくる  $-2c_1 \partial_t \theta \psi_0 H$  の形で互いに線形に混成する。位相モードと振幅モードが独立なモードとなるためには  $c_1 = 0$  である必要がある。 $c_1$  項は粒子正孔対称性を破るため、位相モードと振幅モードの結合を抑制するときに粒子正孔対称性を要求することがある [16]。

一方、超伝導体 ( $e^* \neq 0$ ) の場合には事情が異なる。 $\theta$  は  $\mathbf{A} - \frac{1}{e^*} \nabla \theta$ 、または  $\phi + \frac{1}{e^*} \partial_t \theta$  の形でしか現れないため、ゲージ変換  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} - \frac{1}{e^*} \nabla \theta$ ,  $\phi \rightarrow \phi' = \phi + \frac{1}{e^*} \partial_t \theta$  (ユニタリーゲージ) によって表面上消すことができる。 $\mathbf{A}', \phi'$  を再び  $\mathbf{A}, \phi$  と書くことにすれば、ラグランジアンを

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & 2aH^2 - \frac{1}{2m^*}(\nabla H)^2 - \frac{e^{*2}}{2m^*} \mathbf{A}^2 (\psi_0 + H)^2 \\ & - c_1 e^* \phi (\psi_0 + H)^2 + c_2 (\partial_t H)^2 \\ & + c_2 e^{*2} \phi^2 (\psi_0 + H)^2 + \dots \quad (12) \end{aligned}$$

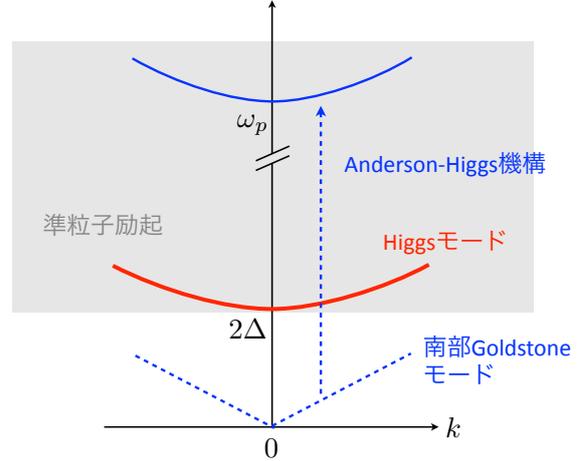


図 2: 超伝導体の典型的な励起スペクトル。

と書き直せる。このようにして位相モード  $\theta$  が消え、代わりに電磁場の質量項 ( $\propto \mathbf{A}^2$ ) が第三項に現れる。ここで示した電磁場が質量を獲得する機構のことを Anderson-Higgs 機構と呼ぶ [17, 11, 18, 19]。電磁場の質量を持つということは、超伝導体中では電磁場が真空中のように自由に伝搬することができなくなることを意味し、Meissner 効果に対応している。電磁場が質量を持つと横成分だけでなく縦成分 (伝搬する方向に偏極した成分) も現れることに注意する。Anderson-Higgs 機構が起こる前と後で、励起モードの数の勘定は次のようになっている。

$$\begin{aligned} & 2(\text{電磁場の横成分}) + 2(\psi \text{ の実部と虚部}) \\ & \rightarrow 3(\text{電磁場の縦成分と横成分}) + 1(\text{Higgs モード}) \quad (13) \end{aligned}$$

物理的には位相モードは電磁場と結合してプラズマ周波数程度の高エネルギーに押し上げられてしまい、低エネルギーには生き残らない。残されたモードは Higgs モードのみであり、これが通常低エネルギーで現れる超伝導体の唯一の集団励起モードである (図 2)。ただし、臨界温度近傍では常伝導状態の電子が多数熱励起されて電磁場を遮蔽することによって位相モードが復活する可能性がある。そのようなモードは Carlson-Goldman モードと呼ばれている [20]。

超伝導体では近似的に粒子正孔対称性が低エネルギーで成り立つため、 $c_1$  項は無視することができる。

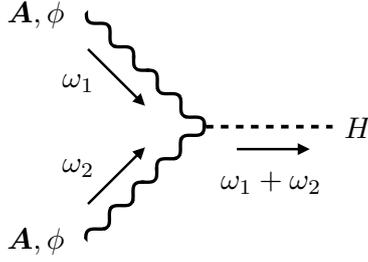


図 3: 電磁場  $A, \phi$  と Higgs モード  $H$  の間の非線形相互作用を表すダイアグラム。

そうすると、式 (12) より Higgs モードと電磁場 ( $A$  と  $\phi$ ) の間には線形な結合はないことがわかる。これが、Higgs モードを線形応答によって電磁場で励起できない所以である。言い換えれば、Higgs モードは電荷や磁化といった量子数を持っていないことを意味する。Higgs モードを電磁場で励起するには非線形応答を使う必要があり、式 (12) を見ると Higgs モードと電磁場の間に非線形な結合 ( $A^2 H$  や  $\phi^2 H$  に比例する項) があることがわかる。これは 2 光子吸収のプロセスに対応しており、周波数  $\omega_1$  のフォトンと  $\omega_2$  のフォトンが入ってくると周波数  $\omega_1 + \omega_2$  の Higgs モードが生成されることになる。ダイアグラムで表したものを図 3 に示した。

ラグランジアン (12) から Higgs 場  $H$  の運動方程式を導くことができる。以下では  $c_1 = 0$  とおく。Euler-Lagrange 方程式から得られる運動方程式は次のような形になる。

$$\begin{aligned} & \left( c_2 \partial_t^2 - \frac{1}{2m^*} \nabla^2 \right) H \\ & = 2aH + e^{*2} \psi_0 \left( c_2 \phi^2 - \frac{1}{2m^*} A^2 \right) \end{aligned} \quad (14)$$

特に電磁場がない場合 ( $A = \phi = 0$ ) を考えて  $H(\mathbf{r}, t) \sim e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$  という平面波解を仮定すると、Higgs モードの分散関係

$$\omega^2 = -\frac{2a}{c_2} + \frac{q^2}{2c_2 m^*} \quad (15)$$

が得られる。ここからただちに Higgs モードがエネルギーギャップ

$$\omega_H = \sqrt{-\frac{2a}{c_2}} \quad (16)$$

を持つことが結論される。Higgs モードを励起するには有限のエネルギーが必要になる。前にも述べたように、相転移点付近では  $\omega_H$  は  $(T_c - T)^{1/2}$  に比例してゼロに近づく。時間依存 GL 理論からはエネルギーギャップの値が具体的にいくらになるかはわからないが、後で示すようにミクロな計算から超伝導ギャップ  $2\Delta$  (準粒子励起が起きはじめるエネルギー) に等しいことが知られている。

$$\sqrt{-\frac{2a}{c_2}} = 2\Delta \quad (17)$$

さらに GL 理論をミクロから導くことで係数  $b$  について以下の関係式が成り立つことが知られている [21]。

$$b \left( \frac{\psi_0}{\Delta} \right)^2 = \frac{3}{4\varepsilon_F} \quad (18)$$

ここで  $\varepsilon_F$  は Fermi エネルギーを表す。式 (17) と (18) に  $\psi_0$  の表式を組み合わせることで、係数  $c_2$  の値を決めることができる。

$$c_2 = -\frac{2a}{(2\Delta)^2} = \frac{2b\psi_0^2}{(2\Delta)^2} = \frac{3}{8\varepsilon_F} \quad (19)$$

超伝導体は Cooper 対の凝縮でできていることを知っているので、有効質量は  $m^* = 2m$  ( $m$  は電子の質量) である。また、Fermi エネルギーは  $\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2$  で与えられる ( $v_F$  は Fermi 速度)。これらを用いることで、Higgs モードの分散関係のミクロな表式を得ることができる。

$$\omega^2 = (2\Delta)^2 + \frac{1}{3} v_F^2 q^2 \quad (20)$$

この結果は、時間依存 GL 理論を経由せずに、ミクロな計算に基づいて Varma と Littlewood によって求められた [22]。

## 2.2.2 集団励起モードと電磁場の結合

さて、Higgs モードの運動方程式が導けたので、電磁場を加えたときに何が起こるかを見ておこう。レーザー光の電磁場を想定して、単一の周波数を持つ一様な外場  $A(t) = A_0 e^{-i\Omega t}$ ,  $\phi = 0$  を仮定する。運動方程式は

$$c_2 \partial_t^2 H = 2aH - \frac{e^{*2} \psi_0}{2m^*} A_0^2 e^{-2i\Omega t} \quad (21)$$

となる。これを解くことで

$$H(t) = \frac{1}{(2\Omega)^2 - \omega_H^2} \frac{e^{*2}\psi_0 A_0^2}{2c_2 m^*} e^{-2i\Omega t} \quad (22)$$

という解が得られる。Higgs 場  $H$  は周波数  $2\Omega$  で振動することがわかる。2光子吸収のプロセスによって Higgs モードが励起されることに対応している。また、 $2\Omega = \omega_H = 2\Delta$  のところで共鳴が起きて、Higgs 場の振動の振幅が発散することも見てとれる。2光子吸収で得られるエネルギー  $2\Omega$  が Higgs モードの固有エネルギー  $\omega_H = 2\Delta$  に一致するとき共鳴が起こる。

観測量にどのような影響があるかを見るために、カレントを求める。ラグランジアン (12) より

$$j = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} = -\frac{2e^{*2}\psi_0}{m^*} AH + \dots \quad (23)$$

という展開が得られる。主要項は  $A$  と  $H$  に比例する。これは式 (3) で秩序パラメータの振幅の揺らぎ  $|\psi| = \psi_0 + H$  を代入したときのカレントの平衡値からの変化分に対応している。カレントの表式に運動方程式の解 (22) を代入すると

$$j = -\frac{1}{(2\Omega)^2 - \omega_H^2} \frac{e^{*4}\psi_0^2}{c_2 m^{*2}} A_0^3 e^{-3i\Omega t} \quad (24)$$

となる。カレントが  $A$  と  $H$  に比例していることからわかるように、外場  $A$  が持つ周波数  $\Omega$  と 2光子吸収によって誘起された Higgs モードの周波数  $2\Omega$  が合わさって、カレントは  $3\Omega$  の周波数を持って振動する。これによって入射した周波数の 3 倍の周波数の光が放出されることになる。この現象は、3 次高調波発生と呼ばれる非線形光学応答の一種である。Higgs モードを媒介して発生するため、Higgs モードの共鳴が起こると 3 次高調波成分の振幅も発散的に増大する。 $j = \chi^{(3)}(\Omega) A_0^3$  で非線形感受率  $\chi^{(3)}(\Omega)$  を定義すると、 $\chi^{(3)}(\Omega)$  は共鳴付近で  $|2\Omega - \omega_H|^{-1} = |2\Omega - 2\Delta|^{-1}$  に比例して発散する。

3 次高調波発生に対応するダイアグラムを図 4 に示した。周波数  $\Omega$  の光子が 2 個入ってきて周波数  $2\Omega$  の Higgs モードに変わり、さらに周波数  $\Omega$  の別の光子 1 個と衝突して周波数  $3\Omega$  の光子が出ていく。超伝導体における 3 次高調波の共鳴は、薄膜の NbN 超伝導体に対するテラヘルツ分光の実験によ

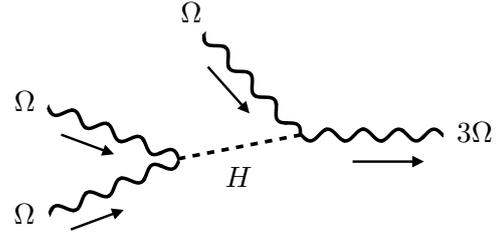


図 4: Higgs モードを媒介にして 3 次高調波が発生する様子。

て最近観測された [23]。温度を変えながら 3 次高調波の強度の変化を見ると、共鳴条件 ( $2\Omega = 2\Delta$ ) が成り立つところで 3 次高調波の強度が顕著に増大する振る舞いが見られた。これは Higgs モードが共鳴的に励起されたことを強く示唆するが、本当に Higgs モードの共鳴励起に由来するかどうかはさらに議論が必要であり、後ほど述べる。

より高次の非線形応答を考えることもできる。一般に空間反転対称性のある物質では奇数次の高次高調波が発生する。超伝導体の場合にも 5 次, 7 次,  $\dots$ ,  $(2n + 1)$  次高調波が現れると考えられている。実験では 5 次高調波まで観測された例がある [24]。そのような高次の高調波に Higgs モードがどのように関係するかを調べるのは面白いだろう。さらに、非線形の次数をどんどん上げていくと、あるところで外場についての摂動論が破綻して非摂動的な領域に入ると予想されている。超伝導体ではそのような超高次高調波の振る舞いはまだ観測されていないが、今後の実験の発展によって見えるようになるかもしれない。

### 2.2.3 時間依存 GL 理論にまつわる問題

最後に時間依存 GL 理論の問題点について触れておく。時間依存 GL 理論をマイクロから正当化するには、励起された準粒子が素早く緩和して秩序パラメータのみのダイナミクスで系の時間発展が記述される状況を考える必要がある。要は時間依存 GL 理論には秩序パラメータの時間変化しか情報として入っていないので、そこに含まれない準粒子の励起などが現れると困るのである。ところが、秩序パラメー

ターの時間変化のスケールはちょうど Higgs モードの固有エネルギー  $\omega_H = 2\Delta$  (の逆数) で与えられる。秩序パラメーターを時間変化させようとする  $2\Delta$  くらいエネルギースケールの励起を考えると、エネルギーが  $2\Delta$  を超えると準粒子励起が始まるので、秩序パラメーターのダイナミクスと準粒子励起は切っても切り離せない関係にある。また、励起された準粒子の緩和時間は通常  $(2\Delta)^{-1}$  よりも長くなるので、秩序パラメーターが振動する間に準粒子が緩和し切ることもない。このあたりの事情は [9] に詳しい。

こうして秩序パラメーターのダイナミクスを考えようすると、どうしても準粒子励起の効果を取り込んだ理論を考える必要が出てくる。そこで、ミクロな視点からは問題のある時間依存 GL 理論に取って代わって、より微視的な理論によって非平衡超伝導を理解しようとする動機が湧いてきて、次の章で議論することになる。

### 3 ミクロからの非平衡超伝導

ここまではマクロに粗視化された時間依存 GL 理論の現象論に基づいて超伝導体のダイナミクスを議論してきたが、前章で述べたように不満な点があるため、次に微視的な理論でどのように記述されるかを見ていこう。

#### 3.1 BCS 理論

非平衡状態を議論する前に、平衡状態の話の復習しておく。超伝導体の微視的な記述は Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論によって与えられる [25]。BCS 理論によると、フォノンなどに媒介されて電子間に有効な引力相互作用が働き、運動量  $k$ 、スピン  $\uparrow$  の電子と  $-k$ 、 $\downarrow$  の電子がペア (Cooper 対) を作って凝縮することで超伝導状態になる。BCS に従い、電子間の相互作用としてペアとペアの間の散乱の行列要素だけをとると、

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{V}{N} \sum_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \quad (25)$$

というハミルトニアンになる。ここで  $\varepsilon_k$  は Fermi エネルギーから測った電子の運動エネルギー (分散関係)、 $-V (< 0)$  は引力相互作用の大きさ、 $N$  は離散化された波数  $k$  の個数、 $c_{k\sigma}^\dagger$  ( $c_{k\sigma}$ ) は電子の生成 (消滅) 演算子を表す。

平均場近似をすると、ハミルトニアンは次のように変形される。

$$H_{\text{BCS}} \simeq \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{V}{N} \sum_{kk'} [\langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} + c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle] + \frac{V}{N} \sum_{kk'} \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \rangle \quad (26)$$

$\langle \dots \rangle$  は平衡状態での演算子の期待値を表す。最後の項は定数なので (エネルギーの絶対値を議論しない限りは) 無視して構わない。ここで超伝導ギャップ関数を

$$\Delta = \frac{V}{N} \sum_k \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle \quad (27)$$

で定義する。 $\Delta$  は波数に依存しない定数であり、超伝導体の秩序パラメーターとみなせる。実際に  $\Delta/V = \frac{1}{N} \sum_k \langle c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger \rangle$  は Cooper 対の凝縮密度を表し、GL 理論の  $\psi(r)$  に相当する。 $\Delta$  を用いるとハミルトニアンは

$$H_{\text{BCS}} \simeq \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \sum_k (\Delta c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} + \Delta^* c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) \quad (28)$$

と表せる。これはまた、2成分南部スピノル

$$\psi_k = \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (29)$$

を使って

$$H_{\text{BCS}} = \sum_k \psi_k^\dagger h_k \psi_k \quad (30)$$

と書くこともできる。ここで  $h_k$  は  $2 \times 2$  行列であり、

$$h_k = \begin{pmatrix} \varepsilon_k & -\Delta^* \\ -\Delta & -\varepsilon_{-k} \end{pmatrix} \quad (31)$$

と定義される。系が空間反転対称性を持つ場合は  $\varepsilon_{-k} = \varepsilon_k$  を満たすので、以下ではこれを仮定しよ

う。△の位相は自由に選ぶことができるので、△は正の実数であるとする。

$h_{\mathbf{k}}$  を対角化することで準粒子のエネルギースペクトルを求めることができる。その固有値を  $E_{\mathbf{k}\pm}$  とすると、 $E_{\mathbf{k}\pm} = \pm\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$  と与えられる。スペクトルは Fermi エネルギーの上下に二つに分離し、間にエネルギーギャップ  $2\Delta$  が開いていることになる。

△は自己無撞着に決めることができる。定義 (27) より  $\Delta = \frac{\Delta + \Delta^*}{2} = \frac{V}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr}[\rho \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_x \psi_{\mathbf{k}}]$  である。ここで  $\rho$  は平衡状態の密度行列であり、 $\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_{\text{BCS}}}$  で与えられる ( $Z = \text{Tr} e^{-\beta H_{\text{BCS}}}$  は分配関数、 $\beta = 1/(k_B T)$  は逆温度)。また  $\tau_x$  は Pauli 行列の  $x$  成分である。トレースの中身を成分計算することで以下のギャップ方程式を得る。

$$\Delta = \frac{V}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right) \quad (32)$$

ただし  $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$  とおいた。

絶対零度 ( $T = 0$ ) ではギャップ関数は状態密度  $D(\varepsilon)$  を用いると  $\Delta = \frac{V}{2} \int_{-\varepsilon_c}^{\varepsilon_c} d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}$  を満たす。ここでエネルギーのカットオフ  $\varepsilon_c$  (フォノンのカットオフ周波数に対応する) を導入した。Fermi エネルギー付近で状態密度は一定 ( $D(\varepsilon) = D(\varepsilon_F)$ ) だと仮定すると、 $\Delta = VD(\varepsilon_F)\Delta \sinh^{-1}\left(\frac{\varepsilon_c}{\Delta}\right)$  と評価される。これを  $\Delta$  について解くと  $\Delta = \varepsilon_c / \sinh\left(\frac{1}{VD(\varepsilon_F)}\right)$  という解を得る。引力が十分弱ければ ( $VD(\varepsilon_F) \ll 1$ )

$$\Delta \simeq 2\varepsilon_c \exp\left(-\frac{1}{VD(\varepsilon_F)}\right) \quad (33)$$

という近似式が得られる。 $V = 0$  の点で非解析的な関数になっていることに注意する。フォノンのカットオフ周波数が  $\omega_c \approx$  数 10 meV 程度であるので、ギャップ関数の大きさは exp の因子で一桁ほど下がって  $\Delta \approx$  数 meV  $\approx$  1 THz ほどになる。

有限温度の場合も同様に自己無撞着方程式を解くことができ、ある臨界温度  $T_c$  以下からギャップ関数が非ゼロの値をとる相転移現象が起こる。 $T_c$  のスケールは  $T = 0$  でのギャップ関数の値と同程度である。BCS 理論は超伝導体を持っている物理的性質の多くを説明することができる。特に電磁場に対する応答を記述することができて、電気抵抗がゼロになることや、マイスナー効果を示すことがいえる。ま

た、臨界点近傍の領域において GL 理論を導出することも可能である。

### 3.2 時間依存 BCS 理論

超伝導体のダイナミクスを微視的に扱うために、前述の BCS 理論に時間依存性を取り込むことを考えよう。出発点は南部スピノルの時間発展を記述する時間依存 Bogoliubov-de Gennes (BdG) 方程式である。

$$i\partial_t \psi_{\mathbf{k}}(t) = h_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(t) \quad (34)$$

南部スピノルが時間変化するのに伴ってギャップ関数  $\Delta$  も時間変化すると考えられるので、 $h_{\mathbf{k}}$  に含まれる  $\Delta$  も時間に依存するとしよう。ただし、各時刻でギャップ関数は自己無撞着条件 (27) を満たしているべきである。このように各時刻で秩序パラメーターを自己無撞着に決めながら時間発展させる方法が時間依存平均場理論の考え方である。

ギャップ関数の時間発展を求めるために、以下のような同時刻の 2 点相関関数を用意しておくとう便利である。

$$\sigma_{\mathbf{k}}^\alpha(t) = \frac{1}{2} \langle \psi_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \tau_\alpha \psi_{\mathbf{k}}(t) \rangle \quad (\alpha = x, y, z) \quad (35)$$

ここで  $\langle \dots \rangle$  は初期時刻の密度行列に関する平均を表す (Heisenberg 描像をとっている)。時間発展していくと  $\tau_x$  の成分だけでなく  $\tau_y, \tau_z$  の成分も絡んでくるので<sup>3</sup>、全ての成分の時間発展を同時に追う必要がある。 $\sigma_{\mathbf{k}}^\alpha$  はちょうど南部スピノルで定義されるスピン演算子の期待値の形をしているので、Anderson の擬スピンと呼ばれている [10]。

擬スピンの時間発展は

$$\begin{aligned} \partial_t \sigma_{\mathbf{k}}^\alpha &= \frac{1}{2} \langle \partial_t \psi_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \tau_\alpha \psi_{\mathbf{k}}(t) \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_{\mathbf{k}}^\dagger(t) \tau_\alpha \partial_t \psi_{\mathbf{k}}(t) \rangle \\ &= \frac{i}{2} \langle \psi_{\mathbf{k}}^\dagger(t) [h_{\mathbf{k}}(t), \tau_\alpha] \psi_{\mathbf{k}}(t) \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

で与えられる。ギャップ関数  $\Delta(t)$  の実部を  $\Delta'(t)$ 、虚部を  $\Delta''(t)$  とおくと、 $h_{\mathbf{k}}(t) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \tau_z - \Delta'(t) \tau_x - \Delta''(t) \tau_y$  と表せる。Pauli 行列が満たす交換関係

<sup>3</sup>南部スピノルが 2 成分を持つことに対応して、本当は 2 点相関関数は  $2 \times 2 = 4$  成分を持つ。残りの独立な成分は  $\sigma_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{2} \langle \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_0 \psi_{\mathbf{k}} \rangle$  (ただし  $\tau_0$  は  $2 \times 2$  の単位行列) であるが、実は  $\sigma_{\mathbf{k}}^0$  は時間依存 BCS 理論の範囲では保存量になっていて他の成分と混じることはない。そのため 3 成分の擬スピンで十分なのである。

$[\tau_\alpha, \tau_\beta] = 2i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\tau_\gamma$  を用いると、擬スピンの運動方程式は

$$\partial_t \sigma_{\mathbf{k}}(t) = 2\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(t) \times \sigma_{\mathbf{k}}(t) \quad (37)$$

とコンパクトにまとめられる。ここで

$$\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(t) = (-\Delta'(t), -\Delta''(t), \varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (38)$$

と定義した。式 (37) は、擬スピン  $\sigma_{\mathbf{k}}(t)$  に有効磁場  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(t)$  が働いたときに起きる歳差運動を表す Bloch 方程式の形をしている。ただし有効磁場  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(t)$  にはギャップ関数  $\Delta(t)$  が含まれており、自己無撞着に決める必要がある。自己無撞着条件 (27) は擬スピンの言葉で書くと

$$\Delta'(t) = \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}}^x(t), \quad \Delta''(t) = \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}}^y(t) \quad (39)$$

となる。擬スピンの運動方程式 (37) は一見すると時間に関する線形の微分方程式に見えるが、自己無撞着条件のために非線形な方程式になっていて、一般的に解くのは簡単ではない<sup>4</sup>。

### 3.2.1 線形化された擬スピンの運動方程式

ここでは擬スピンの平衡状態からのずれが十分小さいとして、ずれに関して方程式を線形化して解くことにしよう。まず平衡状態の擬スピンの解  $\sigma_{\mathbf{k},\text{eq}}$  を求めておく。前節の計算と同様のことをすると、 $\sigma_{\mathbf{k},\text{eq}}^x = \frac{\Delta}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)$ ,  $\sigma_{\mathbf{k},\text{eq}}^y = 0$ ,  $\sigma_{\mathbf{k},\text{eq}}^z = -\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right)$  という表示が得られる。ここで  $\Delta$  は平衡状態におけるギャップ関数であり、自己無撞着条件 (32) によって決まっている。擬スピンを波数空間上で並べると、常伝導状態では図 5 のようなドメイン構造の配置をとる。超伝導状態になると、ドメイン壁の近くで擬スピスがねじれた構造になる。一般に擬スピンの  $z$  成分は各波数  $\mathbf{k}$  に対する準粒子の占有密度 (運動量分布関数) を表し、 $x, y$  成分は位相の情報も含めた Cooper 対の密度に相当する。

擬スピンの平衡状態からのずれを  $\sigma_{\mathbf{k}}(t) = \sigma_{\mathbf{k},\text{eq}} + \delta\sigma_{\mathbf{k}}(t)$ 、ギャップ関数の平衡値からのずれを  $\Delta(t) = \Delta + \delta\Delta(t)$  と書くことにする。簡単のため、平衡状

<sup>4</sup>実はこの方程式は可積分構造を持つことが知られており、線形化せずに厳密に解くこともできる [26, 27]。

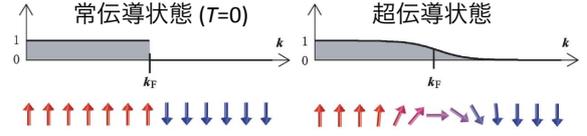


図 5: 常伝導状態と超伝導状態における擬スピンの構造と電子の運動量分布関数。

態は絶対零度 ( $T = 0$ ) にとっておく。ギャップ関数の位相の変化はゲージ変換によって吸収することができるので、ここでは  $\Delta(t)$  は常に実数であるとする。初期時刻に擬スピンの配位が平衡状態のものから少しだけずれたとしよう ( $\sigma_{\mathbf{k}}(0) = \sigma_{\mathbf{k},\text{eq}} + \delta\sigma_{\mathbf{k}}(0)$ )。その後の時間発展は、ずれに関して線形化した以下の方程式に従う。

$$\partial_t \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t) = -2\varepsilon_{\mathbf{k}} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^y(t) \quad (40)$$

$$\partial_t \delta\sigma_{\mathbf{k}}^y(t) = 2\varepsilon_{\mathbf{k}} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t) + 2\Delta \delta\sigma_{\mathbf{k}}^z(t) - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \delta\Delta(t) \quad (41)$$

$$\partial_t \delta\sigma_{\mathbf{k}}^z(t) = -2\Delta \delta\sigma_{\mathbf{k}}^y(t) \quad (42)$$

(40) と (41) から  $\delta\sigma_{\mathbf{k}}^y(t)$  を消去し、(40) と (42) から  $\Delta \delta\sigma_{\mathbf{k}}^z(t) = \varepsilon_{\mathbf{k}} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^z(t)$  が成り立つことがわかるので  $\delta\sigma_{\mathbf{k}}^z(t)$  を消去して、 $\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t)$  に関する

$$\partial_t^2 \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t) = -4E_{\mathbf{k}}^2 \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t) + \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \delta\Delta(t) \quad (43)$$

という方程式が導かれる。これと自己無撞着条件  $\delta\Delta(t) = \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t)$  を連立して解けばよい。そのためにフーリエ変換  $\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t)$ ,  $\delta\Delta(\omega) = \int dt e^{i\omega t} \delta\Delta(t)$  を行くと、

$$\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(\omega) = \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}(4E_{\mathbf{k}}^2 - \omega^2)} \delta\Delta(\omega) \quad (44)$$

という関係が得られる。これと自己無撞着条件  $\delta\Delta(\omega) = \frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}} \delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(\omega)$  を組み合わせると、非自明な解が存在するためには

$$\frac{V}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}(4E_{\mathbf{k}}^2 - \omega^2)} = 1 \quad (45)$$

という条件が満たされる必要がある。この条件は Anderson によって指摘されたものと等価である [10]。式

(45) に  $\omega = 2\Delta$  を代入するとギャップ方程式 (32) と一致するので、周波数  $\omega = 2\Delta$  の固有振動モードが存在することがわかる。この振動モードはギャップ関数の振幅の振動に対応するので、GL 理論の章で議論した Higgs モードに相当する。このように Higgs モードの存在については 1958 年に Anderson によって指摘されており [10]、素粒子物理の文脈で Higgs 粒子の存在を予言した 1964 年の Higgs の論文 [11] よりも先ということになる。

### 3.2.2 相互作用クエンチ

Higgs モードの振動の様子を見るために、もう少し具体的な設定を考えよう。簡単な設定として、平衡状態 ( $T = 0$ ) からスタートして相互作用パラメータの値を突然  $t = 0$  で時間的に変化 (クエンチ) させて ( $V(t) = V(0) + \delta V$  ( $t > 0$ )) ダイナミクスを誘起することを考える。擬スピンの運動方程式は (40)-(42) と同じであるが、自己無撞着条件が以下のように少し変わる。

$$\delta\Delta(t) = \frac{\Delta}{V}\delta V(t) + \frac{V}{N}\sum_{\mathbf{k}}\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(t) \quad (46)$$

Volkov-Kogan の方法 [28] に基づいて、ラプラス変換を用いて方程式を解くことにする。 $\delta\sigma_{\mathbf{k}}(s) = \int_0^\infty dt e^{-st}\delta\sigma_{\mathbf{k}}(t)$ 、 $\delta\Delta(s) = \int_0^\infty dt e^{-st}\delta\Delta(t)$  とおくと、フーリエ変換の場合と同様に

$$s^2\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(s) = -4E_{\mathbf{k}}^2\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(s) + \frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}}\delta\Delta(s) \quad (47)$$

$$\delta\Delta(s) = \frac{\Delta}{V}\frac{\delta V}{s} + \frac{V}{N}\sum_{\mathbf{k}}\delta\sigma_{\mathbf{k}}^x(s) \quad (48)$$

という関係が得られる。これを  $\delta\Delta(s)$  について解くと、

$$\delta\Delta(s) = \left(1 - \frac{V}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{2\varepsilon_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}(s^2 + 4E_{\mathbf{k}}^2)}\right)^{-1}\frac{\Delta}{V}\frac{\delta V}{s} \quad (49)$$

となる。上式の“1”にギャップ方程式  $1 = \frac{V}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{2E_{\mathbf{k}}}$  を代入すると、

$$\delta\Delta(s) = \left(\frac{V}{N}\sum_{\mathbf{k}}\frac{1}{2E_{\mathbf{k}}(s^2 + 4E_{\mathbf{k}}^2)}\right)^{-1}\frac{\Delta\delta V}{s(s^2 + 4\Delta^2)V} \quad (50)$$

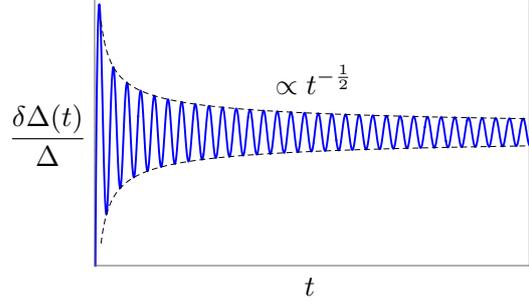


図 6: 相互作用パラメータをクエンチした時に誘起される超伝導ギャップの振動が減衰していく様子。

という表式が得られる。最後にラプラス逆変換  $\delta\Delta(t) = \mathcal{L}^{-1}[\delta\Delta(s)] = \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} e^{st}\delta\Delta(s)$  を施すことで  $\delta\Delta(t)$  を求めることができる。この部分は省略するが、鞍点法を使うことで長時間における振る舞いを評価することができる。

$$\frac{\delta\Delta(t)}{\Delta} \simeq \frac{1}{VD(\varepsilon_F)}\frac{\delta V}{V} \times \left(1 - \frac{2}{\pi^{3/2}\sqrt{\Delta t}}\cos\left(2\Delta t + \frac{\pi}{4}\right)\right) \quad (51)$$

この結果より、超伝導ギャップの振幅が相互作用クエンチ後に周波数  $2\Delta$  で振動することがわかる。これは前節で見たように Higgs モードの固有エネルギーが  $2\Delta$  であることと整合する。振動中心は相互作用クエンチの変化に伴って平衡値からずれる。振動の振幅は長時間領域で  $t^{-1/2}$  に比例して冪的にゆっくり減衰していく (図 6)。実験的にはテラヘルツポンプ・プローブ分光によって、ポンプ光の効果をクエンチとみなすことで超伝導ギャップが  $2\Delta$  の周期で振動しながら減衰していく様子が観測されている [29]。

物理的には、プラズマ物理における Landau 減衰の類似として理解することができる。時間依存 BCS 方程式には衝突項がないため準粒子散乱による緩和は存在しないように見えるが、各擬スピンは波数  $k$  に依存した周波数  $2E_{\mathbf{k}} = 2\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}$  で振動し、位相緩和によってギャップの振動が減衰する。このように衝突なしに緩和が起こる機構は、Landau 減衰として知られているものがある。ただし、ギャップ関数の振動が緩和してもシステム全体としては熱平衡化しない。これは時間依存 BCS 理論が可積分性を持つこ

とに由来する [26, 27]。

### 3.2.3 振動電場による駆動

次に光などの振動電場によって超伝導体が駆動された場合を見てみよう。振動電場  $E(t)$  をベクトルポテンシャル  $A(t) = A_0 \sin \Omega t$  ( $E(t) = -\partial_t A(t)$ ) によって導入する。振動電場と電子の間の相互作用はゲージ変換で不変になることを要請すると Peierls 位相の形になり、BCS ハミルトニアンは時間に依存した以下の式で与えられる。

$$H_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}-A(t)} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta(t) c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} + \Delta^*(t) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \quad (52)$$

ここから南部スピノルの運動方程式を求めると時間依存 BdG 方程式 (34) になるが、 $h_{\mathbf{k}}(t)$  は

$$h_{\mathbf{k}}(t) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}-A(t)} & -\Delta^*(t) \\ -\Delta(t) & -\varepsilon_{\mathbf{k}+A(t)} \end{pmatrix} \quad (53)$$

に置き換わる。この物理的な意味は以下の通りである。南部スピノルの第一成分は  $\uparrow$  スピンの電子に、第二成分は  $\downarrow$  スピンの正孔に対応する。電子と正孔は互いに逆符号の電荷を持っているため、 $h_{\mathbf{k}}$  の対角要素に含まれる  $A(t)$  の前の符号が (1, 1) 成分と (2, 2) 成分で逆になっている。超伝導状態においては電子と正孔が混成し、その強さが  $h_{\mathbf{k}}(t)$  の非対角成分に表れている。

時間依存 BdG 方程式から Anderson 擬スピン  $\sigma_{\mathbf{k}}$  に対する運動方程式を導くとやはり Bloch 方程式 (37) の形になるが、擬スピンに働く有効磁場は

$$\mathbf{b}_{\mathbf{k}}(t) = (-\Delta'(t), -\Delta''(t), \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}-A(t)} + \varepsilon_{\mathbf{k}+A(t)}}{2}) \quad (54)$$

となる。振動電場の効果は有効磁場の  $z$  成分に表れる。 $b_{\mathbf{k}}^z(t)$  は  $A(t)$  について偶関数のため、電場に線形な項は出てこないことがわかる。主要な結合は電場の 2 乗の形になっており、GL 理論で見たように秩序パラメーターが 2 光子吸収のプロセスを介して電場と非線形に結合することと整合する。

Bloch 方程式 (37) を電場の 2 乗に関して線形化することで、クエンチの問題と同様に運動方程式を解

析的に解くことができる。詳細は省略するが、十分長時間の領域で以下のような結果が得られる [30]。

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Delta(t)}{\Delta A_0^2} \simeq & \frac{1}{4VD(\varepsilon_F)} \left( 1 - \frac{2}{\pi^{3/2}\sqrt{\Delta}t} \frac{\Omega^2}{\Omega^2 - \Delta^2} \cos(2\Delta t + \frac{\pi}{4}) \right) \\ & + \frac{1}{4} (\cos 2\Omega t - 1) \\ & - \frac{1}{4VD(\varepsilon_F)} \begin{cases} \frac{\Omega}{\sqrt{\Delta^2 - \Omega^2}} \frac{\cos(2\Omega t)}{\sin^{-1}(\frac{\Omega}{\Delta})} & (\Omega < \Delta) \\ \frac{\Omega}{\sqrt{\Omega^2 - \Delta^2}} \frac{\cos(2\Omega t - \varphi)}{\sqrt{[\cosh^{-1}(\frac{\Omega}{\Delta})]^2 + (\frac{\pi}{2})^2}} & (\Omega > \Delta) \end{cases} \quad (55) \end{aligned}$$

ここで  $\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{\pi/2}{\cosh^{-1}(\frac{\Omega}{\Delta})} \right)$  は位相シフトを表す。

ギャップ関数の平衡値からのずれ  $\delta\Delta(t)$  は電場の 2 乗 ( $A_0^2$ ) に比例している。式 (55) の右辺第一項は相互作用クエンチの効果を表している。実際、高周波数の極限 ( $\Omega \rightarrow \infty$ ) を考えると、相互作用パラメーターを  $V \rightarrow V + \frac{1}{4} A_0^2 V$  のように変化させた時のクエンチの結果 (51) と等価になる。一般に振動電場によって駆動された電子は Floquet 状態と呼ばれる電場の衣を着た準粒子に変化する [31]。cos 型の分散を持つ単一バンドの自由電子系では、Floquet 状態になると電子のホッピングは Bessel 関数の因子  $J_0(A_0)$  倍になることが知られている。ホッピングの大きさが減少するため相対的に引力の大きさが増大し、相互作用をクエンチした効果に読み替えることができる。

時間が十分経過するとクエンチの寄与は  $t^{-1/2}$  に比例して減衰していく。長時間後に到達する定常状態においては式 (55) の右辺第二項と第三項が生き残り、 $\delta\Delta(t)$  は  $2\Omega$  の周波数で振動する。特に  $2\Omega = 2\Delta$  のときに第三項が発散的に増幅し、Higgs モードと振動電場の間で共鳴が起こる。これは GL 理論の結果と定性的に同様である。図 7 に  $\delta\Delta(t)$  の振幅と位相を  $2\Omega/2\Delta$  の関数としてプロットした。2 光子吸収で得られるエネルギー  $2\Omega$  が Higgs モードのエネルギー  $2\Delta$  に近づくにつれて、ギャップ関数の振動の振幅が  $|2\Omega - 2\Delta|^{-1/2}$  に比例して発散する。GL 理論では  $|2\Omega - 2\Delta|^{-1}$  に比例していたので、発散の幂が少し弱まったことになる。これは、BCS 理論では秩序パラメーターだけではなく準粒子が励起される効果も取り込まれ、Higgs モードが Landau 減衰と

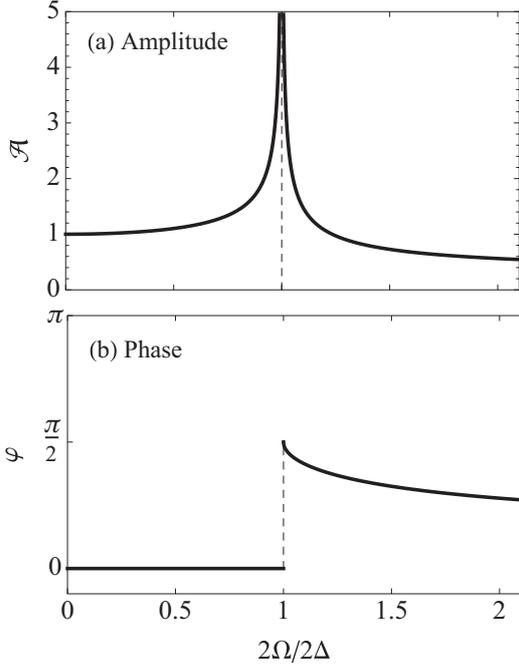


図 7: 超伝導ギャップの  $2\Omega$  振動の振幅 (a) と位相シフト (b) を  $2\Omega/2\Delta$  の関数でプロットしたもの [30]。

類似の形で準粒子に緩和することで発散が弱められたと解釈することができる。 $2\Omega$  振動の位相は共鳴点 ( $2\Omega = 2\Delta$ ) を境に  $\pi/2$  だけジャンプする。これらの振る舞いは、Higgs モードが BCS 理論においては極ではなく分岐点に対応することを意味する。

### 3.2.4 3 次高調波の共鳴

Higgs モードの共鳴がカレントにどのような影響があるかを見ておこう。カレント  $j(t) = \sum_{k\sigma} \mathbf{v}_{k-A(t)} \langle c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \rangle$  は擬スピンを使って次のように表せる。

$$j(t) = \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{v}_{\mathbf{k}-A(t)} - \mathbf{v}_{\mathbf{k}+A(t)}] \sigma_{\mathbf{k}}^z(t) + \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{v}_{\mathbf{k}-A(t)} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}+A(t)}] \sigma_{\mathbf{k}}^0(t) \quad (56)$$

ここで  $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}$  は群速度、 $\sigma_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{2} \langle \psi_{\mathbf{k}}^\dagger \tau_0 \psi_{\mathbf{k}} \rangle$  は保存量であり  $A(t)$  には依存しない。簡単のために 3 次元の立方格子上で tight-binding 模型を考えて、分散  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t_{\text{hop}} \sum_{\alpha} \cos k_{\alpha}$  を持つとしよう ( $t_{\text{hop}}$  は

ホッピングパラメーター)。さらに  $A(t)$  は  $(1, 1, 1)$  方向を向いているとして  $A(t) = A(t)(1, 1, 1)$ ,  $j(t) = j(t)(1, 1, 1)$  とおく。カレント  $j(t)$  を  $A(t)$  について 3 次まで展開する ( $j(t) = j^{(1)}(t) + j^{(3)}(t) + O(A^5)$ )。線形応答成分は London 方程式 (4) と同じ形で与えられる。

$$j^{(1)}(t) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \sigma_{\mathbf{k}}^z(0) A(t) = -KA(t) \quad (57)$$

ここで  $K$  は Meissner の重みである。3 次の非線形成分は

$$j^{(3)}(t) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \delta \sigma_{\mathbf{k}}^z(t) A(t) + \frac{K}{6} A(t)^3 = \frac{2}{V} \Delta \delta \Delta(t) A(t) + \frac{K}{6} A(t)^3 \quad (58)$$

となる。最後の行を得るために  $\varepsilon_{\mathbf{k}} \delta \sigma_{\mathbf{k}}^z(t) = \Delta \delta \sigma_{\mathbf{k}}^x(t)$  という関係を使った。GL 理論において 3 次のカレントの成分が  $AH$  に比例していた (式 (23) を参照) のと同様に  $j^{(3)}(t)$  の初項が  $\delta \Delta(t)$  に比例しているので、 $2\Omega = 2\Delta$  において Higgs モードの共鳴が起るとその振幅は  $|2\Omega - 2\Delta|^{-1/2}$  に比例して発散的に増大する。この現象は、超伝導体 NbN に対してテラヘルツ光を照射して透過光を測定をすることで実験的に観測されている [23]。

発散の幕の違いを除いて GL 理論と定性的に同じ結果が得られるので、これでめでたしと言いたところだが、実は話はまだ終わらない。上の議論では立方格子を例にとり、光の電場が  $(1, 1, 1)$  方向に偏光していることを仮定したが、違う偏光方向を考えたり別の格子構造を考えたりするとカレントの 3 次成分は式 (58) のように  $\delta \Delta(t)$  だけをういた形には書けない。一般にカレントの非線形成分には秩序パラメーターの振幅の変化  $\delta \Delta(t)$  以外に、Cooper 対破壊による個別の準粒子励起の寄与も含まれる。準粒子励起は Higgs モードと同じギャップ  $2\Delta$  を持ち 2 光子吸収で活性のため、 $2\Omega = 2\Delta$  に 3 次高調波の共鳴を引き起こす。さらに、一般の格子構造や偏光方向を考えると、3 次高調波の共鳴に対して準粒子励起の方が Higgs モードより圧倒的に大きな寄与を与えるということが指摘された [32]。

それでは実験で観測された 3 次高調波の共鳴は準粒子励起の寄与によって支配されているのだろうか？

準粒子励起の寄与が支配的だとすると、3次高調波の強度は光の偏光方向に大きく依存するはずである。準粒子は結晶中で非等方的な分散関係を持っているためである。一方で Higgs モード由来だとすると、3次高調波の強度は偏光方向に依らず等方的になる。実際に実験で3次高調波の偏光方向依存性を測ると、その強度はほとんど偏光方向には依らないという結果が得られた [33]。ここで理論と実験の間の齟齬が露わになった。

この問題は不純物効果を考えることによって解決される [5]。電子と光の間の相互作用は常磁性結合 ( $p \cdot A$  型) と反磁性結合 ( $A^2$  型) に分けることができる。不純物がない clean 極限では常磁性結合はなくなり、反磁性結合のみからくる Higgs モードの寄与は準粒子に対して大きく抑制される。一方、不純物が存在する場合は常磁性結合からくる準粒子、Higgs モードの寄与が増加し、第一原理計算とモデル計算を組み合わせる方法によって超伝導体 NbN については3次高調波の共鳴は主に Higgs モードが担っていることがわかっている [34]。

それでは他の超伝導体の場合はどうだろうか？不純物があるときに、何が Higgs モードと準粒子の寄与の比率を決めているのだろうか？物質の詳細に依らない普遍的な法則はあるのだろうか？これらの問いに対しては未だに満足な答えが得られていない。物質ごとにケースバイケースで数値計算をするだけでなく、解析的に3次高調波の感受率を評価することが望まれるが、将来課題になっている。

#### 4 量子多体傷跡状態と非平衡超伝導

非平衡状態において超伝導を誘起することを考える時には、熱化の問題を避けて通ることはできない。一般的な量子多体系のハミルトニアンを考えると、その固有状態は物理量の期待値を見る限りにおいては熱平衡状態と区別できないと期待されており、固有状態熱化仮説と呼ばれている [35, 36, 37]。これが正しいとすると、どんな励起状態を作ったとしてもいずれは熱平衡化してしまい、温度が上昇するだけで超伝導相関は抑えられる方向に向かう。長時間経っても熱平衡化せずに超伝導相関を保つような非平衡定常状態を作ることはできないだろうか？

近年、非可積分なハミルトニアンにも関わらずその固有状態の中に熱平衡状態とは異なる非熱的な状態が存在する場合があることが見つかってきている [38, 39, 40, 41]。古典的なカオス系で見られる例外的な周期軌道との類似から量子多体傷跡状態と呼ばれている。その中には超伝導相関を示すものがあることが知られており、非平衡特有の超伝導状態が可能になる。ここではそれらのいくつかの例を紹介したい。

##### 4.1 $\eta$ ペアリング超伝導

格子上で相互作用するフェルミオンの典型的なモデルである Hubbard 模型を考えよう。ハミルトニアンは以下で与えられる。

$$H = -t_{\text{hop}} \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (59)$$

$t_{\text{hop}}, U$  はそれぞれホッピング、相互作用パラメーターである。格子構造としては、 $d$  次元の立方格子を考える。 $\langle ij \rangle$  は最近接サイトのペアを表す。このモデルは1次元では可積分であるが、2次元以上では非可積分であると考えられている。

ハミルトニアン (59) は粒子数保存に関する  $U(1)$  対称性とスピンの回転に関する  $SU(2)$  対称性を持っている。実はそれ以外に隠れた連続対称性が存在する。それを見るために  $\eta$  演算子を導入する [42]。

$$\eta^+ = \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \quad (60)$$

$$\eta^- = \sum_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} c_{j\downarrow} c_{j\uparrow} \quad (61)$$

$$\eta^z = \frac{1}{2} \sum_j (n_{j\uparrow} + n_{j\downarrow} - 1) \quad (62)$$

ここで  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \dots)$ 、 $\mathbf{R}_j$  はサイト  $j$  の位置を表す。スピン演算子と同様に  $x, y$  成分を  $\eta^x = (\eta^+ + \eta^-)/2$ ,  $\eta^y = (\eta^+ - \eta^-)/(2i)$  で定義する。 $\eta$  演算子は  $SU(2)$  代数を満たす。

$$[\eta^\alpha, \eta^\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \eta^\gamma \quad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z) \quad (63)$$

Hubbard 模型のハミルトニアンと  $\eta$  演算子の間には次の交換関係が成り立つ。

$$\left[ H - \frac{U}{2} \sum_{j\sigma} n_{j\sigma}, \eta^\alpha \right] = 0 \quad (\alpha = x, y, z) \quad (64)$$

すなわち化学ポテンシャルが  $\mu = \frac{U}{2}$  (half filling) の Hubbard 模型は  $\eta$  SU(2) 対称性を持つ。それ以外の化学ポテンシャルの場合も粒子数を固定したセクターを考えればハミルトニアンと  $\eta$  演算子は交換するため、やはり  $\eta$  SU(2) 対称性を持つとしてよい。 $\eta$  SU(2) は粒子数保存に関する U(1) 対称性を含んでいる。スピンの対称性と合わせれば、Hubbard 模型は全体として  $SO(4) \simeq (SU(2) \times SU(2))/\mathbb{Z}_2$  の対称性を持つ [43]。ここで  $\mathbb{Z}_2$  で割ったのは、 $S^z$  と  $\eta^z$  の量子数の間に関係があるため  $SU(2) \times SU(2)$  の表現のうち半分だけが実現できるためである。

次に  $\eta$  ペアリング状態を

$$|\psi_N\rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_N} (\eta^+)^{N/2} |0\rangle \quad (65)$$

と定義する [42]。ここで  $|0\rangle$  は真空であり、 $N$  は粒子数、 $\mathcal{N}_N$  は規格化定数である。粒子数を固定した空間において  $\eta^+$  とハミルトニアン (59) が可換なため、 $\eta$  ペアリング状態 (65) は厳密な固有状態になる。

$$H|\psi_N\rangle = \frac{1}{2} NU |\psi_N\rangle \quad (66)$$

その固有値は一般に基底状態のエネルギーよりもはるかに高いため、 $\eta$  ペアリング状態は高エネルギー領域に存在する励起状態ということになる。関係式 (66) は任意の  $d$  次元において成り立つ。このことは、2次元以上において Hubbard 模型の基底状態が厳密に求まっていないことと対照的である。 $\eta$  ペアリング状態が Hubbard 模型の厳密な固有状態であることは 1989 年に C. N. Yang によって指摘された [42]。

物理的には  $\eta$  ペアリング状態は、重心運動量  $Q$  を持った Cooper 対が凝縮した状態とみなすことができる。 $\eta^+$  の定義 (60) を見ると、位相因子  $e^{iQ \cdot R_j}$  を持ったダブロンが生成されていることからわかる。 $\eta$  ペアリング状態 (65) が超伝導相関を示すことは、非対角長距離秩序を持つことから従う。実際、超伝導相関関数を厳密に評価することができて、以下の結果を得ることができる [42]。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \langle \psi_N | (c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{j\uparrow} + c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{i\uparrow}) | \psi_N \rangle \\ & = e^{iQ \cdot (R_i - R_j)} \frac{\frac{N}{2} (L - \frac{N}{2})}{L(L-1)} \end{aligned} \quad (67)$$

ここで  $L$  はサイトの数を表す。長距離極限 ( $|R_i - R_j| \rightarrow \infty$ ) において非対角長距離秩序の大きさは有

限の値をとる。またその値は  $N = L$  (half filling) の時に最大となる。

非対角長距離秩序 (67) は 2 粒子密度行列  $(\rho_2)_{i\sigma_1 j\sigma_2, k\sigma_3 l\sigma_4} = \text{Tr}(\rho c_{j\sigma_2}^\dagger c_{i\sigma_1}^\dagger c_{k\sigma_3} c_{l\sigma_4})$  の非対角成分に対応する。2 粒子密度行列の最大固有値が Cooper 対の凝縮の有無と関係する [44]。2 粒子密度行列の最大固有値  $\Lambda_2$  には上限

$$\Lambda_2 \leq \frac{N(2L - N + 2)}{2L} \quad (68)$$

が存在することが知られている [44]。実は  $\eta$  ペアリング状態はこの上限を達成していることがわかり [45]、その意味で  $\eta$  ペアリング状態は最も大きな超伝導相関を示す状態といえる。

このように  $\eta$  ペアリング状態は非可積分系のエネルギー固有状態であるにも関わらず、熱平衡状態からかけ離れた性質を持つ非熱的状态である。これは量子多体傷跡状態と似ているが、厳密には区別されることがある。量子多体傷跡状態というときには、ヒルベルト空間を系の対称性からくる量子数でラベル付けされた部分空間に分けたときに、非熱的状态が属する部分空間に十分に多くの熱的状态が存在していることが前提になる。 $\eta$  ペアリング状態は  $\eta$  SU(2) に関する最高ウェイト状態に対応するので、 $\eta$  ペアリング状態の属する部分空間には  $\eta$  ペアリング状態しかない。その意味で  $\eta$  ペアリング状態は「本当の」量子多体傷跡状態とはいえないが、ハミルトニアンを変形するなどして量子多体傷跡状態にすることもできる [46]。

## 4.2 非従来型超伝導ペアリングへの拡張

前節で述べた Yang の  $\eta$  ペアリング状態はスピンのシングレットで軌道が  $s$  波のペアリング対称性を持っている。これを他のペアリング対称性に拡張することはできるだろうか？ 平衡状態では実現できないような非平衡特有の超伝導固有状態が他に存在するだろうか？ 最近の研究で、非可積分なハミルトニアンを持つ系で非従来型のペアリング対称性 (スピンがトリプレットや軌道が  $p$  波、 $d$  波、 $f$  波など) を持ったエネルギー固有状態を厳密に構成する方法が知られてきている [47, 48]。講義ではそれらについて最後に紹介する予定である。

## 参考文献

- [1] D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, and A. Cavalleri, *Science* **331**, 189 (2011).
- [2] S. Kaiser, C. R. Hunt, D. Nicoletti, W. Hu, I. Gierz, H. Y. Liu, M. Le Tacon, T. Loew, D. Haug, B. Keimer, et al., *Phys. Rev. B* **89**, 184516 (2014).
- [3] W. Hu, S. Kaiser, D. Nicoletti, C. R. Hunt, I. Gierz, M. C. Hoffmann, M. Le Tacon, T. Loew, B. Keimer, and A. Cavalleri, *Nature Materials* **13**, 705 (2014).
- [4] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. Di Pietro, D. Pontiroli, M. Riccò, S. R. Clark, et al., *Nature* **530**, 461 (2016).
- [5] R. Shimano and N. Tsuji, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **11**, 103 (2020).
- [6] N. Tsuji, I. Danshita, and S. Tsuchiya, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (2nd ed.)*, edited by T. Chakraborty (Academic Press, Oxford, 2024), pp. 174–186.
- [7] 松永隆佑, 辻直人, 青木秀夫, 島野亮, *固体物理*, Vol. 50, No. 8, 1(411), 2015.
- [8] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [9] N. B. Kopnin, *Theory of Nonequilibrium Superconductivity* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [10] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **112**, 1900 (1958).
- [11] P. W. Higgs, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 508 (1964).
- [12] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, *Phys. Rev.* **122**, 345 (1961).
- [13] J. Goldstone, *Il Nuovo Cimento* **19**, 154 (1961).
- [14] N. N. Bogoliubov, V. V. Tolmachev, and D. V. Shirkov, *A New Method in the Theory of Superconductivity* (Academy of Sciences of USSR, Moscow, 1958).
- [15] J. Goldstone, A. Salam, and S. Weinberg, *Phys. Rev.* **127**, 965 (1962).
- [16] D. Pekker and C. M. Varma, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 269 (2015).
- [17] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **130**, 439 (1963).
- [18] F. Englert and R. Brout, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 321 (1964).
- [19] G. S. Guralnik, C. R. Hagen, and T. W. B. Kibble, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 585 (1964).
- [20] R. V. Carlson and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 11 (1975).
- [21] L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* **9**, 1364 (1959).
- [22] P. B. Littlewood and C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **26**, 4883 (1982).
- [23] R. Matsunaga, N. Tsuji, H. Fujita, A. Sugioka, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, H. Aoki, and R. Shimano, *Science* **345**, 1145 (2014).
- [24] C. Reinhoffer, P. Pilch, A. Reinold, P. Derendorf, S. Kovalev, J.-C. Deinert, I. Ilyakov, A. Ponomaryov, M. Chen, T.-Q. Xu, et al., *Phys. Rev. B* **106**, 214514 (2022).
- [25] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [26] R. A. Barankov, L. S. Levitov, and B. Z. Spivak, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 160401 (2004).
- [27] E. A. Yuzbashyan, B. L. Altshuler, V. B. Kuznetsov, and V. Z. Enolskii, *Phys. Rev. B* **72**, 220503 (2005).
- [28] A. F. Volkov and S. M. Kogan, *Sov. Phys. JETP* **38**, 1018 (1974).
- [29] R. Matsunaga, Y. I. Hamada, K. Makise, Y. Uzawa, H. Terai, Z. Wang, and R. Shimano, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 057002 (2013).
- [30] N. Tsuji and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **92**, 064508 (2015).
- [31] N. Tsuji, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (2nd ed.)*, edited by T. Chakraborty (Academic Press, Oxford, 2024), pp. 967–980.
- [32] T. Cea, C. Castellani, and L. Benfatto, *Phys. Rev. B* **93**, 180507 (2016).
- [33] R. Matsunaga, N. Tsuji, K. Makise, H. Terai, H. Aoki, and R. Shimano, *Phys. Rev. B* **96**, 020505 (2017).
- [34] N. Tsuji and Y. Nomura, *Phys. Rev. Res.* **2**, 043029 (2020).
- [35] J. M. Deutsch, *Phys. Rev. A* **43**, 2046 (1991).
- [36] M. Srednicki, *Phys. Rev. E* **50**, 888 (1994).
- [37] M. Rigol, V. Dunjko, and M. Olshanii, *Nature* **452**, 854 (2008).
- [38] H. Bernien, S. Schwartz, A. Keesling, H. Levine, A. Omran, H. Pichler, S. Choi, A. S. Zibrov, M. Endres, M. Greiner, et al., *Nature* **551**, 579 (2017).
- [39] N. Shiraishi and T. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 030601 (2017).
- [40] C. J. Turner, A. A. Michailidis, D. A. Abanin, M. Serbyn, and Z. Papić, *Nat. Phys.* **14**, 745 (2018).
- [41] M. Serbyn, D. A. Abanin, and Z. Papić, *Nat. Phys.* **17**, 675 (2021).
- [42] C. N. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2144 (1989).
- [43] C. N. Yang and S. Zhang, *Mod. Phys. Lett. B* **04**, 759 (1990).
- [44] C. N. Yang, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 694 (1962).
- [45] M. Nakagawa, N. Tsuji, N. Kawakami, and M. Ueda, arXiv:2103.13624.
- [46] D. K. Mark and O. I. Motrunich, *Phys. Rev. B* **102**, 075132 (2020).
- [47] L. Gotta, L. Mazza, P. Simon, and G. Roux, *Phys. Rev. B* **106**, 235147 (2022).
- [48] S. Imai and N. Tsuji, arXiv:2404.02914.