

## テラヘルツ波で探る非平衡超伝導ダイナミクス

松永隆佑

東京大学物性研究所准教授・JST さきがけ兼任

### 1 はじめに

物性物理学は本質的に多体問題を取り扱う学問であり、個々の構成粒子の性質からは予測のつかない集団的な振る舞いや協同的現象を解明することが中心的課題となっている。その代表的な例は相転移現象であるが、様々な系で起こる相転移を普遍的に記述する概念として「対称性の自発的な破れ」が知られている。熱的な揺らぎを抑えるとそれまで乱雑だった系に秩序が発生する。これはある対称性が破れたことを意味しており、それに付随して集団励起が現れる。超伝導における集団励起、いわゆる Higgs モードは、実験で観測するのが難しく、これまでほとんど調べられていなかった。しかし最先端のテラヘルツ技術を使うと非線形応答と非平衡ダイナミクスの中で観測されることがわかってきた。この最近のトピックを紹介しながら、テラヘルツ分光や超伝導について理解を深めることが本集中ゼミの主題である。

本稿では、まず実験手法であるテラヘルツ分光について概観し、超伝導の基本的事項をレビューした後、最近の我々の研究成果をもとに非平衡超伝導ダイナミクスと集団励起について解説する。ページ数の都合でどうしても説明不足であるが、図面や数式、引用すべき文献などは、集中ゼミ当日の講演資料で補うほか、過去に執筆した和文解説文献を参照していただきたい[1,2]。

### 2 テラヘルツ分光と高強度テラヘルツパルス生成

光の周波数 1 THz は、波長で言えば 300  $\mu\text{m}$ 、光子エネルギーで約 4.14 meV に相当する。可視光の光子エネルギーが 1.5-3.0 eV 付近であるから、テラヘルツ波はそれより数百倍低い周波数を持っており、光と電波のちょうど中間とも言える電磁波である。超伝導ギャップやサイクロトロン共鳴など、物性物理・凝縮系物理において重要な Fermi エネルギー近傍の素励起がこのエネルギースケールに存在しており、近年のテラヘルツ分光技術の進展は物性物理の研究においても重要な実験ツールとなっている。

テラヘルツ分光において大きなブレイクスルーになったのは、90 年代半ばに確立したテラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) であり、これはパルス幅 100 fs ほどの可視・近赤外域のフェムト ( $10^{-15}$ ) 秒パルスレーザーをベースとしている。周波数と時間の不確定性の関係から、このようなフェムト秒パルスは数 THz ほどの幅を持って様々な周波数成分を含んでいる。このパルスを電気光学結晶と呼ばれる絶縁体に照射すると、2 次の非線形応答によって、2 つの周波数成分の差周波に相当する電気分極が瞬間的に生じ、電磁波を放射する。これが周波数 1 THz 程度、パルス幅 1 ps 程度の典型的なテラヘルツパルスである。

このテラヘルツパルスを検出する際にもフェムト秒パルスを用いる。テラヘルツパルスを検出用の電気光学結晶に照射すると、テラヘルツ電場の値に比例して屈折率が時々刻々と変化する (Pockels 効果)。この Pockels 効果を利用して、テラヘルツ電場の周期 (~1 ps) より十分短いパルス

幅のフェムト秒パルスを使って一瞬一瞬の屈折率変化を検出すれば、時間に対してゆっくりと振動している電場の時間波形を計測することができる(図 1)。これをフーリエ変換することで、各周波数成分について複素電場振幅と位相を得ることができる。ここで振幅と位相の 2 つの情報がわかるという点が重要で、例えば測定対象となる試料を透過(または反射)したテラヘルツパルスの位相と振幅が、元々のテラヘルツパルスと比べてどれくらい変化したかという情報から、測定対象の応答関数(誘電率や光学伝導度)の実部と虚部を測定することができる。これは Kramers-Kronig 変換を必要とせず複素応答関数を直接測定できるという点で画期的である。

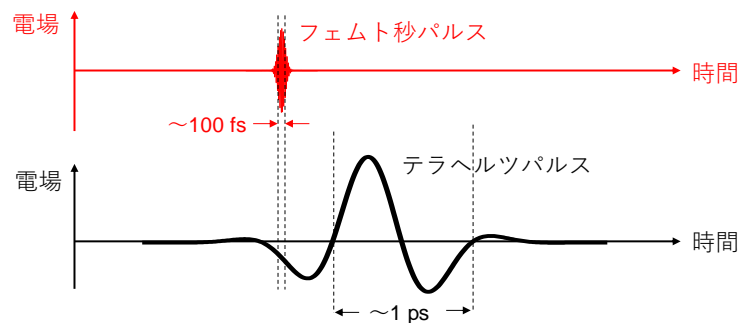


図 1 THz-TDS で測定されるテラヘルツパルスの時間波形のイメージ図。

THz-TDS の利点としてさらに重要なことは、パルス幅約 1 ps ( $10^{-12}$  秒)の時間内に電磁応答を計測し終えることができるため、他の超短パルスと組み合わせてポンプ-プローブ分光を行うことができる点にある。つまりポンプパルスで測定対象試料を非平衡状態にして、その後の変化をもう 1 つのプローブパルスで観測し、2 つのパルスの時間遅延を制御することで、ポンプ後の非平衡状態の時間発展を計測することができる。そのためテラヘルツ帯電磁応答のダイナミクスを時間分解計測する強力な実験手法として、物性研究で活用されている。

また 2008 年頃から、高強度テラヘルツパルスの発生技術が飛躍的に進歩した。1 THz ほどの周波数帯では  $\text{LiNbO}_3$  結晶の光整流効果におけるパルス面傾斜法が有名であり、1 MV/cm を超える電場尖頭値を持つテラヘルツパルスがテーブルトップで実現している。これほど強いパルスを用いれば、物質の低エネルギー応答をただ観測するだけ(線形応答)ではなく、テラヘルツ波と物質の非線形相互作用を引き起こすことが可能になる。これは強い電場によって物質の応答関数そのものを変化させていることにも相当し、物質の隠れた性質があらわになる[3]。高強度テラヘルツ電場を用いた非線形相互作用の研究は、半導体における衝突イオン化によるキャリア励起、格子振動やマグノンの非調和性の観測、酸化物における絶縁体金属転移などが盛んに調べられてきた。さらに近年では少し周波数の高い数十 THz ほどの領域で、非線形フォノン励起による光誘起超伝導や固体高次高調波発生など様々な新しい現象が報告されるなど、大きな広がりを見せている。本稿ではテラヘルツ非線形応答の研究対象として超伝導に注目して議論する。

### 3 超伝導の基礎

超伝導とは、ある種の金属を極低温にまで冷却したときに電気抵抗が突然ゼロになる現象で

あり、1911年に水銀を用いた実験によって偶然発見された。超伝導状態の記述するモデルとして London 方程式や Ginzburg-Landau 理論などの現象論が知られているが、最も重要なものは 1957 年に Bardeen, Cooper, Schrieffer が発表した BCS 理論である。この BCS 理論によって超伝導発現の微視的メカニズムが解決されるとともに、転移温度はせいぜい 40 K 程度が限界であることが示唆され、超伝導研究はいったん下火になった。しかし 1986 年に銅酸化物高温超伝導体が発見され、転移温度は瞬間に 130 K を超え、大きな高温超伝導ブームが巻き起こった。2008 年には鉄系超伝導も発見され、BCS 理論では説明のつかない非従来型超伝導の登場によって、超伝導発現の機構解明と新物質開発に向けて今も精力的に研究が進められている。また超高压下では最近 200 K を超える超伝導発現も確かめられた。

BCS 理論が明らかにしたことは、フェルミオンである電子の間にごく僅かに実効的な引力相互作用が働くとき、2 つの電子ペア (Cooper 対) はボソンのように振る舞い、ある種のボース凝縮を起こすというものである。ハミルトニアンは引力相互作用  $V_{k,k'}$  を用いて

$$H = \sum_{k,\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k,\downarrow}^\dagger c_{-k,\uparrow}^\dagger c_{-k',\uparrow} c_{k',\downarrow} \quad (1)$$

のように書かれる。通常ハミルトニアンには  $c^\dagger c$  のように生成演算子と消滅演算子の積が現れ、 $c \rightarrow ce^{i\phi}$ ,  $c^\dagger \rightarrow c^\dagger e^{-i\phi}$  のような位相回転  $\phi$  に関して対称性を持っている (U(1)対称性と呼ぶ)。だがここで  $\Delta(\mathbf{k}) = -\sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{k',\uparrow} c_{-k',\downarrow} \rangle$  のように消滅演算子 2 つの積の期待値の和をとることを考えよう。この期待値が 0 にならないような状態が実現すると、その状態は位相回転に関する対称性を破っていることになるため、 $\Delta$  は超伝導転移における対称性の破れの度合いを表す秩序パラメーターとしての役割も持っている。平均場近似によって式(1)のハミルトニアンを  $\Delta(\mathbf{k})$  で書き換える操作を行うと、Bogoliubov 変換によって対角化することが可能になる。対角化してみると、超伝導における一粒子励起 (個別励起) の固有状態は「電子とホールの重ね合わせ状態」として記述されることがわかる。この素励起は Bogoliubov 準粒子 (または単に準粒子) と呼ばれている。

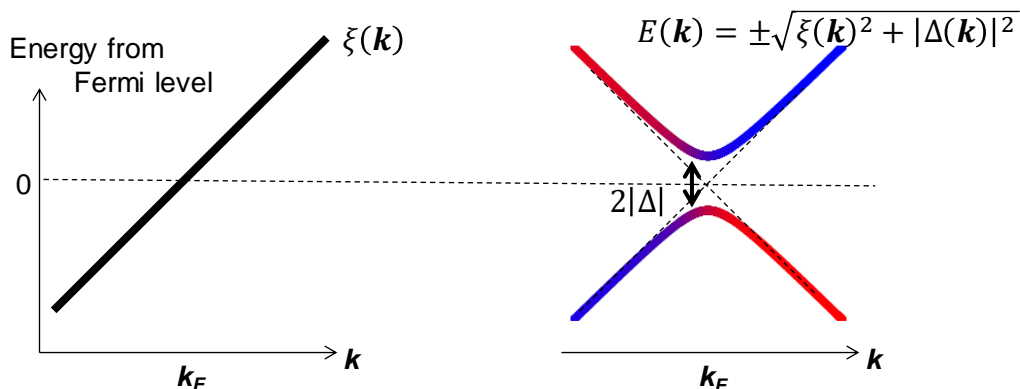


図 2 Fermi エネルギー近傍の常伝導状態の電子のエネルギーバンド(左)と、それに対する超伝導転移後の準粒子のエネルギー分散(右)。

図 2 に Fermi エネルギー近傍のエネルギー分散関係の模式図を示した。転移前の常伝導状態において Fermi エネルギーから測った電子のエネルギーを  $\xi(k)$  とすると、転移後の準粒子の

エネルギーは  $E(\mathbf{k}) = \pm\sqrt{\xi(\mathbf{k})^2 + \Delta(\mathbf{k})^2}$  で表される。Fermi エネルギーから十分離れると準粒子は電子と区別がつかなくなる一方、準粒子励起には有限のエネルギー  $2\Delta(\mathbf{k})$  が必要であり、これを超伝導ギャップという。また  $\Delta(\mathbf{k})$  はギャップ関数とも呼ばれ、 $\Delta(\mathbf{k})$  が  $\mathbf{k}$  に依存せず等方的なものは  $s$  波超伝導と呼ばれている。本稿では超伝導で最も基礎的な  $s$  波超伝導のみを考えるが、 $d$  波の対称性を持つ銅酸化物高温超伝導体のように、様々なギャップ関数を持つ超伝導体も存在する。

BCS 理論は超伝導などの物性物理だけでなく、対称性の自発的な破れという観点から南部陽一郎博士を通して素粒子物理にも多大な影響を与えたことが知られている。次節ではこの対称性の破れに関して説明する。

#### 4 一般的な相転移と対称性の自発的な破れ・集団励起

超伝導転移に限らず、相転移を一般的に記述する現象論として Landau 理論がよく知られている。系の温度を冷却したときに、高温の乱雑な相から、低温で秩序を持った相へ転移する。このような系の秩序の度合いを表す秩序パラメーターを変数とすると、系の自由エネルギー  $F$  は、

$$F(\Psi) = F_0 + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 \quad (1)$$

のように秩序パラメーター  $\Psi$  の偶数次の冪乗で展開して表される。ここで係数  $a$  は温度を下げると符号が正から負へ変化するようにとる。自由エネルギーポテンシャルは図 3 のようになり、高温では  $\Psi=0$  のときに最小となるが、低温では  $\Psi \neq 0$  に新たな最低エネルギー状態が現れる。この基底状態は秩序パラメーターの位相について無限の縮重度を持っており、系はこの多数の基底状態からある 1 つの状態を無作為に選ぶ。つまり系を記述する自由エネルギー（あるいはラグランジアン、ハミルトニアン）は  $0$  から  $2\pi$  まで位相回転に対する対称性を持っているにも関わらず、その中で実現する基底状態は対称性を破っている。これが対称性の自発的な破れである。

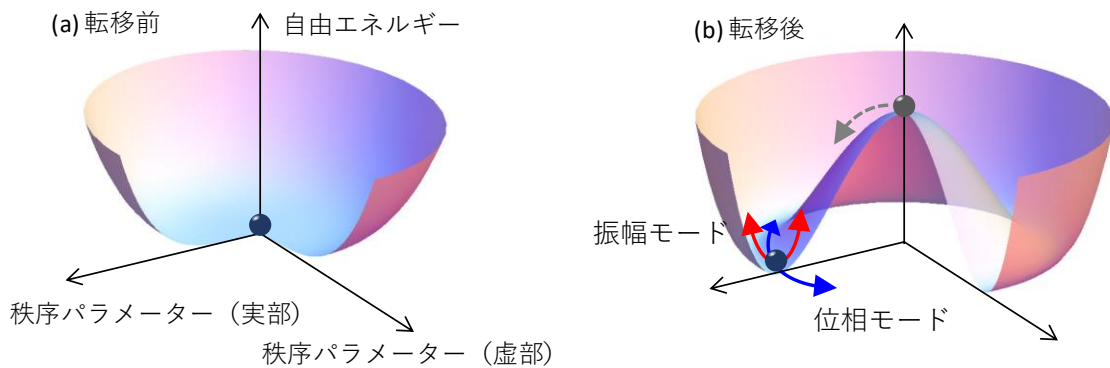


図 3 対称性の破れを表す自由エネルギーポテンシャル曲線の模式図。

対称性が破れると、基底状態からの秩序パラメーターの揺らぎが新たな素励起として現れる。まずポテンシャルの底を回るように秩序パラメーターの位相が振動する集団励起モードがあり、このモードは長波長極限ではゼロエネルギーで励起されることが特徴的である。これは一般に位相モード、あるいは南部-Goldstone モードと呼ばれ、量子化すれば質量ゼロのボソンとなる。磁性体でスピンの回転対称性の破れに伴って生じるマグノンや、連続的な並進対称性の破れた格子に

おける音響フォノンなどが代表的な例である。一方、秩序パラメーターの振幅の振動に対応するモードも独立した集団励起として存在する。位相モードとは異なり、動径方向にそびえるポテンシャルの壁を駆け上がるようなモードであるため、ゼロではない有限のエネルギーが必要である。

対称性の破れによってゼロエネルギーの位相モードが出現することは Goldstone 定理とも呼ばれる普遍的なものだが、系に長距離力が働く場合には、遮蔽効果が働くことで位相モードはゼロエネルギーでは伝搬できなくなり、全く様相が変わってくる。ここで長距離力が働く系とは荷電粒子系を指しており、電荷保存則によってゲージ場の存在が要請される。ゲージ場は質量ゼロの粒子であるゲージボソンによって媒介され、これが長距離力の要因となっており、超伝導の場合はクーロン相互作用がこのゲージ場に相当する。クーロン相互作用を媒介するゲージボソンは光子である。超伝導にゲージ対称性を要請すると、Ginzburg-Landau 理論による自由エネルギー密度は

$$f[\Psi] = f_0 + a|\Psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{b}{2}|\Psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\nabla - e^*\mathbf{A})\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

で与えられる。ここで位置に依存する秩序パラメーターを考えており、 $m^*$  は有効質量、 $e^*$  は有効電荷、 $\mathbf{A}$  はベクトルポテンシャルである。対称性が破れた後の  $\Psi = \Psi_0 \neq 0$  からの揺らぎを考慮するために、 $\Psi(\mathbf{r}) = [\Psi_0 + H(\mathbf{r})]e^{i\theta(\mathbf{r})}$  のように振幅揺らぎ  $H(\mathbf{r})$  と位相揺らぎ  $\theta(\mathbf{r})$  を考えよう。代入して揺らぎの二次まで展開すると、

$$f = -2aH^2 + \frac{1}{2m^*}(\nabla H)^2 + \frac{e^{*2}}{2m^*}\left(\mathbf{A} - \frac{1}{e^*}\nabla\theta\right)^2(\Psi_0 + H)^2 + \dots \quad (3)$$

と表される。 $H^2$  に比例する右辺第一項はポテンシャルが動径方向に曲率を持つことに対応しており、振幅揺らぎ  $H$  が有限の励起エネルギー (有限の質量) を持つことを表している。一方、 $\theta$  は  $(\mathbf{A} - \nabla\theta/e^*)$  という組み合わせで現れるため、ゲージ変換  $\mathbf{A}' = \mathbf{A} - \nabla\theta/e^*$  により  $\theta$  の自由度は消去され、その結果

$$f = -2aH^2 + \frac{1}{2m^*}(\nabla H)^2 + \frac{e^{*2}\Psi_0^2}{2m^*}\mathbf{A}'^2 + \frac{e^{*2}\Psi_0}{m^*}\mathbf{A}'^2H + \dots \quad (4)$$

となる。 $\theta$  が消えたかわりに、右辺第三項に電磁場の質量項 ( $\mathbf{A}'^2$  に比例する項) が現れていることが重要である。これは、位相モードが電磁場の縦波成分に吸収されて、電磁場 (を媒介するフォトン) が質量を獲得したことに相当する。つまり超伝導体の中ではフォトンが質量を持つ。これは電磁場が有限の距離しか侵入できないことを意味しており、超伝導体に磁場が侵入できないという Meissner 効果を表している。

超伝導におけるこの機構は 1963 年に Anderson によって見出されたが、ほぼ同じ時期に素粒子物理においても対称性の自発的な破れが議論された。素粒子の舞台となる真空中で対称性が破れているとしたら、質量ゼロの南部-Goldstone ボソンが存在するはずであるが、そのような素粒子は実験では観測されない。その矛盾を解決する理論として、弱い相互作用 (ゲージ場) を媒介するウィークボソン (ゲージボソン) によって南部-Goldstone ボソンが吸収されてしまうという機構が 1964 年に Brout, Englert, Higgs らによって相次いで提唱された。これは同時にウィークボソンの質量の起源を説明する機構になっている。

素粒子物理と超伝導の両方に共通するこの Anderson-Higgs 機構を実験的に証明するにはどうすればよいだろうか。位相モードの自由度はすでにゲージボソンの質量として吸収されてしまっているため、残されたもう 1 つの自由度である振幅モードを検出するしかない。この振幅モードを量子化したものが素粒子物理では Higgs 粒子と呼ばれ、大型加速器を用いた実験によってついに 2012 年に発見されたことは記憶に新しい。一方、対称性の破れた凝縮系物理においても集団励起の研究は盛んに進められている[4]。著者の知る限りでは真空と超伝導以外に Anderson-Higgs 機構が働く系は知られていないが、近年では Anderson-Higgs 機構が働いていない系でも単なる振幅モードのことを Higgs モードと呼ぶ例も増えている[4]。

## 5 超伝導の Higgs モード

超伝導の Higgs モードは電荷も電気分極も磁気分極も伴わないために、線形応答では電磁場と相互作用しない。そのため Higgs モードの研究はこれまでほとんど行われておらず、これまでの唯一の観測例は 1980 年の NbSe<sub>2</sub> に対する Raman 散乱分光測定であった。NbSe<sub>2</sub> は超伝導と電荷密度波(CDW)という異なる秩序が共存する特殊な物質として知られており、Raman 過程によって CDW の格子振動を誘起すると電子格子相互作用を介して Fermi 面の状態密度が振動し、これが超伝導の Higgs モードと結合して Raman 散乱ピークが現れる。つまり超伝導が他の秩序と共存しているという特殊事情がこの観測方法においては必須であり、類似物質で CDW が無い超伝導体 NbS<sub>2</sub> に対して最近行われた同様の実験では Higgs モードは観測されなかった。ではどうやれば、CDW のない通常の超伝導で Higgs モードの存在を確かめられるだろうか。

超伝導体を十分ゆっくりと(断熱的に)励起した場合を考えてみよう。この場合ポテンシャル曲線はゆっくりと変化し、その最安定点が変化するにしたがって秩序パラメーターもゆっくりと減少することが考えられる。では次はそれと対照的に、系が応答するよりも速く(非断熱的に)励起することを考えてみよう。つまり系の秩序パラメーターは初期状態に留まったまま、ポテンシャル曲線だけが瞬時に縮んだ場合を考えてみる。その場合、系は新たに出現した最安定点の周りで振動する可能性がある。これがまさに秩序パラメーターの振幅の振動であり、Higgs モードに相当する。

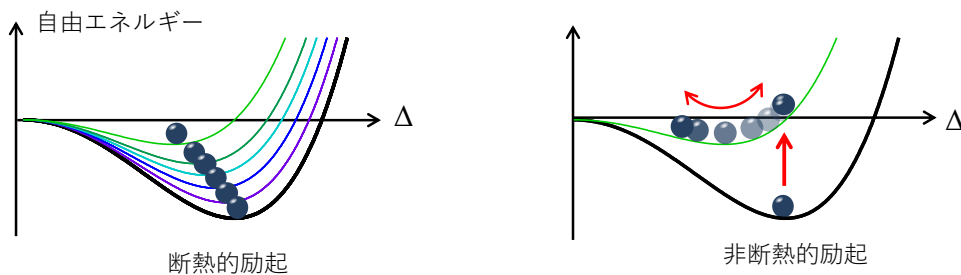


図 4 自由エネルギーポテンシャルにおける断熱的励起と非断熱的励起のイメージ図。

ただしこのモデルは極めて現象論的であり、直観的にはイメージしやすいが物理的にどこまで正確かは注意が必要である。自由エネルギーポテンシャルは平衡状態、あるいは十分平衡に近いと見なせる状況においてのみ正当化される。秩序パラメーターが振動する速い周波数帯におい

て自由エネルギーポテンシャル上で時間発展を考えることは適切ではなく、このような現象論的なモデルに頼らずに BCS 理論などの微視的描像に基づいて議論する必要がある。突然励起された超伝導体における秩序パラメーターの振動現象は、1974 年にロシアの研究者が理論的に予測していたが、さらに注目を集めたのは 2004 年に冷却原子系を想定した理論が報告されてからである。Higgs モードへの興味とは全く別に、「量子凝縮状態のパラメーターを瞬間的に変化させたらどのように時間発展するか」という問題自体に興味を持たれており、現在も盛んに研究が行われている。超伝導のダイナミクスを微視的に理解する上では Anderson 擬スピンモデルが有用である。ここでは Higgs モードは波数ごとに定義される多数の擬スピンの集団的な同期歳差運動として表される。詳しくは過去の解説を参照してほしい[1,2]。

では実験で超伝導状態を非断熱的に励起することを考えよう。平衡状態における超伝導の秩序パラメーターの値はいわゆるギャップ方程式から決定される。この方程式の主なパラメーターは引力相互作用の大きさと準粒子分布関数であるから、このうちのいずれかを瞬時に変化させることで非断熱的励起が実現できると考えられる。冷却原子系で実現する超伝導の場合、フェッシュバハ共鳴を利用することで、磁場をコントロールして引力相互作用  $V$  を切り替えることが原理的には可能であるが、今のところ報告はない。一方、通常の金属を冷やして得られる超伝導体に対しては、超短パルスレーザーを照射して準粒子を励起して、分布関数  $f(\epsilon)$  を瞬時に変化させることができれば秩序パラメーター振動が現れる可能性がある。

ただしここで、従来の超高速分光で用いられてきた可視-近赤外領域のフェムト秒パルスレーザーを使って励起しても Higgs モードは現れないことに注意が必要である。これは近赤外レーザーの光子エネルギー( $\sim eV$ )が超伝導体のギャップエネルギー( $\sim meV$ )よりも遥かに大きいためである。光励起されたホットキャリアが持つ膨大な余剰エネルギーによって格子系が加熱されて大量のフォノンが放出され、フォノンがクーパー対を破壊して準粒子を励起するプロセスが支配的になり、格子系と平衡化するまでの間クーパー対が破壊され続けてしまうために非断熱的励起という条件を満たさなくなるのである。そのため、Higgs モードを誘起するためのレーザーパルスの条件として、(i)準粒子分布を大きく変えるほど十分な強度を持ち、(ii)パルス幅が十分短い、ということに加え、(iii)光子エネルギーが超伝導ギャップエネルギーと同程度であることが重要となる。そこで、ほぼモノサイクルの波形を持って瞬間的に強い電場を与える高強度テラヘルツパルスが重要な役割を果たすことになる。

## 6 テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ分光による非断熱的励起実験

実際に行った高強度テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ分光の実験結果を紹介しよう[1]。試料は従来型超伝導体として知られる  $Nb_{1-x}Ti_xN$  薄膜であり、 $T=4 K$  における秩序パラメーターの大きさは  $2\Delta \sim 0.72 THz (\sim 3.0 meV)$  である。ポンプとして用いる高強度テラヘルツパルスの中心周波数は試料の  $2\Delta$  とほぼ一致しており、余剰エネルギーをほとんど与えることなく準粒子をギャップ端に励起することが出来る。もう 1 つの弱いプローブテラヘルツパルスも発生させ、ポンプパルスとプローブパルスをそれぞれ直交する偏光で試料に入射し、試料を透過した後で偏光方向によ

て切り分けることでプローブパルスのみを THz-TDS で検出する。THz-TDS で時刻の値を適切に選ぶと、平衡状態ではプローブテラヘルツパルスの電場の値と超伝導秩序パラメーターの値に一对一の対応があるようにとることができる。非平衡状態でもこの対応が成り立つとすれば、ポンプとプローブの時間遅延を制御しながらプローブ電場の変化量を見ることで、超伝導秩序パラメーターのダイナミクスを調べることができる[1,2]。

高強度テラヘルツパルスを用いると、ポンプパルスのパルス幅で決まる時間の間に、秩序パラメーターに急速に変化が生じる。これは、ポンプテラヘルツパルスに含まれる超伝導ギャップを超える周波数成分によって直接準粒子をギャップ端に注入するためである(それに加えて、後述するように超伝導ギャップ以下の周波数成分による非線形効果も生じる)。そしてポンプテラヘルツパルスが通過した後も、秩序パラメーターは振動を続け、やがて減衰する。振動が減衰して準安定状態に落ち着いたときの秩序パラメーターの値を  $2\Delta_0$  とすると、これは振動の周波数と一致していることが実験から確かめられる[1,2]。これは Higgs モードの固有周波数に相当している。

なおプローブテラヘルツパルスの時間波形全体を測定しフーリエ変換して解析することで、過渡的な光学伝導度スペクトルを求めることも可能である。超伝導体の光学伝導度スペクトルは、実部(吸収によるエネルギー散逸を表す)に超伝導ギャップが現れるほか、虚部に DC で無限大に発散する巨大なスペクトルウェイトが現れ、これが超流動密度に比例している。このスペクトルウェイトがポンプ-プローブ遅延時間に対して振動している様子が観測された。超流動密度は超伝導秩序パラメーターそのものであり、この振動が Higgs モードであることを示している。

Higgs モードの減衰には、プラズマ物理における Landau 減衰と呼ばれる集団励起特有の減衰機構が現れ、この減衰メカニズムも興味深い。NbSe<sub>2</sub> のように CDW が共存する系では減衰機構が本質的に変わってくるのが理論的に調べられており、他の秩序と共存する超伝導に対する時間分解測定も今後行われると考えられる。また MgB<sub>2</sub> のように性質が大きく異なる 2 つのエネルギーバンドで超伝導が生じるマルチバンド超伝導体では、2 つの超伝導秩序パラメーターが存在する。ここでは 2 つの Higgs モードが現れるほか、2 つの秩序パラメーターの相対位相の振動に相当する Leggett モードの存在が議論されており、これらの複数の集団励起モードの性質も今後の実験によって明らかにされると思われる。

## 7 テラヘルツ波と Higgs モードの非線形共鳴

前節で紹介したように、超伝導ギャップと比べて高エネルギーの光で励起すると、電子系だけでなく格子系まで励起され、超伝導は緩やかに壊れる。一方で超伝導ギャップと同程度の光で励起すると、条件次第では秩序パラメーターの自由振動が現れることを見た。では次の疑問として、超伝導ギャップよりも低い周波数の光(電磁場)を照射するとどうなるだろうか。

このような実験は、超伝導体にマイクロ波を照射する形で 1960 年代から行われている。マイクロ波は周波数が十分低いので超伝導ギャップを超えて準粒子を励起することはできないが、すでに熱励起されている準粒子がいる場合、その準粒子を加速させて準粒子エネルギー分布をギャッ



プ端から高エネルギー側へと移すと考えられる。このような準粒子分布関数の変化は、ギャップ方程式を解くと超伝導ギャップを増強する働きを持つ。実際に超伝導体にマイクロ波を照射すると臨界電流が大きくなることが報告されている。

ただしこの描像は、十分静的で電磁場とのインコヒーレントな相互作用を考えていることに注意が必要である。電磁場の周波数が準粒子の散乱確率よりも速い場合には、電磁場とのコヒーレントな相互作用まで考える必要があり、マイクロ波の研究だけではダイナミクスを十分に理解できていない。

そこで、超伝導ギャップよりわずかに周波数の低いテラヘルツ波照射中に何が起きているのかを実験によって調べた[2]。バンドパスフィルターを用いて中心周波数  $\omega=0.6$  THz の狭帯域マルチサイクル高強度テラヘルツパルスを生じ、超伝導体 NbN に対してテラヘルツパルス照射中の秩序パラメーターの振る舞いを調べた。超伝導ギャップの大きさ  $2\Delta$  が  $\omega$  より小さいときは準粒子が励起されて秩序パラメーターは単純に減少する。しかし  $\omega < 2\Delta$  の場合、秩序パラメーターが周波数 1.2 THz、つまり入射テラヘルツ波の周波数のちょうど 2 倍の周波数で振動する様子が観測された[2]。

この振動現象は、おおまかには上記の現象論でも理解できる。Higgs モードは電磁場と線形には結合しないが、非線形領域まで考えると式(4)の右辺第四項にあるような  $A^2 H$  という結合が存在しており、ベクトルポテンシャルの 2 乗が Higgs モードと結合する。そのためベクトルポテンシャルの 2 乗によって秩序パラメーターの強制振動が生じ、周波数  $2\omega$  で振動が起るのである。

ここでテラヘルツ波の中心周波数  $\omega$  を固定し、 $\Delta(T)$  を温度の関数として制御すると、 $2\omega = 2\Delta$  を満たす温度において振動が最大になるという結果が得られる。これはまさに Higgs モードとテラヘルツ波の共鳴を表している。線形応答では光と相互作用しない Higgs モードが、高強度テラヘルツ波を用いた非線形応答では共鳴し、実験的に観測できることを示している[2]。

またこのとき電流密度を計算すると、現象論的には London 方程式でも表されるように、秩序パラメーターとベクトルポテンシャルの積で表される成分が現れる。今ベクトルポテンシャルが  $\omega$  で振動し、秩序パラメーターが  $2\omega$  で振動しているので、その積として  $3\omega$  で振動する非線形電流が流れる。これは 3 倍の周波数を持つ第三高調波発生が生じることを示している。実験でも第三高調波が観測され、これも同様に非線形共鳴を示す。従って第三高調波を調べれば、ポンププローブ測定を行わなくても単純な透過測定によって超伝導集団励起のダイナミクスを調べることが可能である。

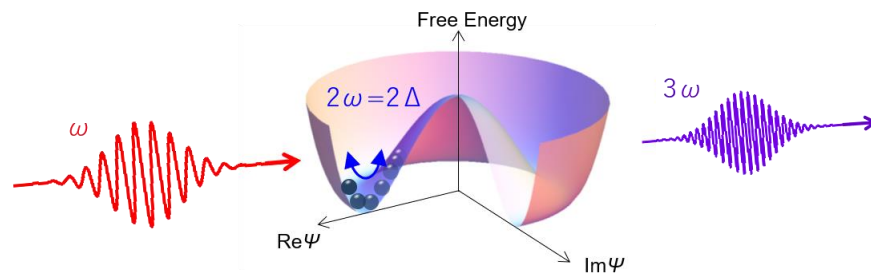


図5 入射電場  $\omega$  に対する秩序パラメーターの強制振動と第三高調波発生イメージ図。

ただしここまでの議論は、非線形応答に関する個別励起の影響を無視したものになっている。一般には個別励起の寄与も存在していて、Higgs モードと同じく  $2\omega = 2\Delta$  を満たすとき共鳴的に増大する。BCS 平均場近似の範囲では、むしろ個別励起による寄与のほうが Higgs モードより 3 桁ほど強くなるとされている。しかし実際の超伝導体ではフォノンを媒介とした引力相互作用における遅延効果や不純物散乱など、BCS 平均場近似では考慮されていない様々な効果が存在しており、それらの効果を一部取り入れた動的平均場近似による計算では、Higgs モードの寄与が個別励起を逆転することも示されている。つまり多体効果の計算における近似の種類によって、集団励起と個別励起の寄与の大きさが非常に敏感に変化することに注意が必要である。最近我々のグループでは、テラヘルツ非線形応答における電場の偏光と結晶軸に関する対称性から、Higgs モードの寄与と個別励起の寄与を調べる実験を行った。NbN における第三高調波発生において偏光依存性を調べたところ、高調波強度は入射電場の偏光に依存せず、また入射電場の偏光に対して高調波の偏光は常に平行であった。この等方的な実験結果は個別励起では説明できず、 $s$  波超伝導の Higgs モードによる応答が支配的であることの証拠となった[5]。また最近では  $d$  波の対称性を持つ銅酸化物高温超伝導体においても、高強度テラヘルツ電場によって生じる可視域の屈折率変化(Kerr 効果)を通して全対称 Higgs モードの応答が検出された[6]。ここでも個別励起と区別する上で、電場の偏光に関して対称性で分類することが重要な役割を果たしている。

## 8 まとめ

本稿ではテラヘルツ技術を用いて調べた超伝導ダイナミクスの研究を紹介した。BCS 理論によって基本的な性質はほぼ解明されつくしたとも思われた従来型超伝導においても、高強度テラヘルツパルスのような技術の進展によって基礎的な理解が進んだことは興味深い。高強度光電場に基づく非線形光学と超高速応答は、物質の隠れた性質を引き出すフロンティアとして今後も注目されると考えている。

本解説の内容は著者が東京大学理学系研究科物理学専攻島野研究室に在籍していた時の研究を基にしており、実験・理論・試料作製など多数の共同研究者の方々に感謝したい。

## 9 参考文献

- [1] 松永隆佑、島野亮、“テラヘルツパルスを用いた  $s$  波超伝導体のヒッグスモードの観測”、日本物理学会誌 69, 453 (2014).
- [2] 松永隆佑、辻直人、青木秀夫、島野亮、“超伝導体中のヒッグスモード-高強度テラヘルツ波による検出とヒッグス共鳴第三高調波発生”、固体物理 50, 411 (2015).
- [3] For a review, see *e.g.*, T. Kampfrath *et al.*, Nature Photon. 7, 680 (2013).
- [4] For a review, see *e.g.*, D. Pekker and C. M. Varma, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 6, 269 (2015).
- [5] R. Matsunaga *et al.*, Phys. Rev. B 96, 020505(R) (2017).
- [6] K. Katsumi *et al.*, Phys. Rev. Lett. 120, 117001 (2018).