

ダイナミクスにおける右と左 —固体における非相反現象—

理化学研究所創発物性科学研究センター・東京大学工学系研究科 永長 直人
東京大学工学系研究科 森本 高裕

§1 はじめに

カイラリティあるいはキラリティという問題は、自然科学全体を貫く基本的なものである¹⁾。化学では、ミクロな分子構造においてキラリティが問題となる。たとえば炭素に共有結合した4つの原子がすべて異なる場合には（不斉炭素）鏡に映して互いに移り変わる2つの種類が発生し、それらは3次元空間における移動や回転によっては重ね合わせることができない。ちょうど右手と左手の掌のように。この右手系と左手系を作り分けることが薬品などでは極めて重要な課題となっている。物理学では、素粒子の基本的な力のうち弱い相互作用と呼ばれているものは、「左利き」であることが知られていて大きな驚きを持って迎えられた。しかし、物性物理学に関係した電磁気学的相互作用では、左と右に関して基本法則は完全に対称である。ところが、実際の世界ではしばしばその対称性が破れている。たとえば、人間の体を見ても左右対称ではないし、大勢の人は右利きでサウスポーの人は（野球選手などを除き）不便を強いられているといった現状がある。これはなぜかという疑問が浮かぶが、その問いに対するもっともらしい答えは「自発的対称性の破れ」であろう。多数の粒子、あるいは自由度からなる巨視的な系では、系のハミルトニアンが持つ対称性を実現する状態が持たないことが可能である。どのように対称性が破れるかは、微小な外場やゆらぎによって偶然に決まるとされる。たとえば結晶を Floating zone 法で作る場合、結晶を引き上げる回転方向がカイラリティを決めるなどは前者の例である。そのようにして空間的な構造として右か左かが決まったことを前提にして、次は動的な過程における右と左について考えよう。つまり、右方向の流れと左方向の流れに違

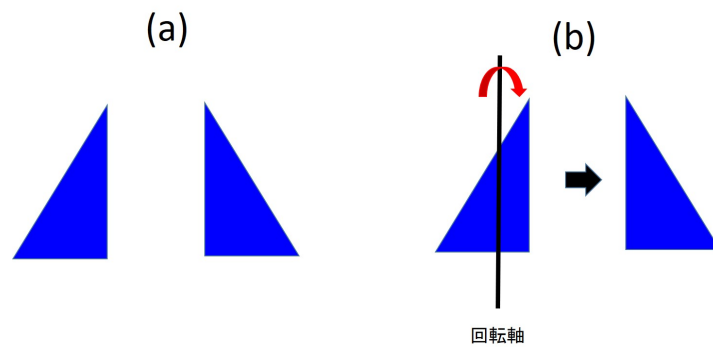


図 1 (a) 2つの三角形は平面内に閉じ込められているとするとその中での回転や 移動によって重ね合わせることができない。(b) しかし 3次元空間における回転によって 重ね合わせることができる。これは、図形が平面に関する鏡像対称性を持つことに 対応する。このようにカイラリティは次元に依存する。

いが出るかどうかという問題である。

カイラルな構造とは、群論においては反転対称性と鏡像対称性の両者が存在しない形として定義される。ここで、右と左の（非）対称性は次元と関係していることに注意しておこう。たとえば、図 1(a) に示す 2つの 3 角形はそれが 2 次元面内に閉じ込められている限り、回転や移動によっては重ね合わせることができない。つまりそれぞれの 3 角形はカイラルな構造である。ところが図 1(b) に示すように 3 次元空間の中の平面図形だと思えば、（裏表を区別しない限り）矢印で示す回転によって重ね合わせることができる。言い方を変えればこの図形は 2 次元面に関する鏡像対称性を持っていることになる。

そこで、3次元に時間軸を合わせて 4次元空間を考えよう。すると 3次元では移り変わらない右手系と左手系が時間を含めた 4次元系では移り変われることが予想される。しかしそのためには時間軸に関する鏡像操作、つまり時間反転操作が対称操作であることが必要であることが予想される。つまりダイナミクスにおける右と左を考えるときには必然的に空間反転対称性と時間の向きの対称性が関わってくるのである。たとえばニュートン方程式において粒子が右向きに進んでいる解を考える。この解で時間を逆向きにして左向きに進む運動もやはりニュートン方程式の解となっている。ところがここに摩擦力を入れると、左右の流れの違いが現れる。譬えとして、右の斜面は急峻で左の斜面はなだらかな山を登ることを想像してみよう。左右から山頂に向かうのに使うエネルギーは当然異なるの

Nonreciprocal Response	Linear Response	Nonlinear Response
Time-reversal Unbroken	Forbidden (diagonal) Natural circular dichroism (off-diagonal)	Shift current Nonlinear Hall effect p-n junction
Time-reversal Broken	Optical ME effect Magnetochiral effect Nonreciprocal magnon	Nonreciprocal nonlinear optical effect Electrical magnetochiral effect Inverse Edelstein effect Magnetochiral anisotropy

図 2 非相反応答の分類。線形・非線形の区別と、時間反転の有無によって 4 つのカテゴリに分かれる。²⁾より転載。

だが、それは摩擦のある世界の常識であって、これが全くない理想的な場合には初期条件のエネルギーが山の高さより高いか低いかが重要なのである。量子力学においては、電子は波動として振る舞うために、より左右の動きの違いは見えにくくなる。たとえば結晶の周期ポテンシャル中の電子状態はブロッホ波動関数で記述されるが、ポテンシャルが左右非対称でも結晶運動量 k に対してエネルギー分散 $\varepsilon(k)$ は左右対称である。これは時間反転対称性から容易に導ける。また、左右非対称なポテンシャルによる 1 次元の散乱問題を考えた時には、左入射と右入射それぞれに透過確率と反射確率を定義できるが、この時も左右は対称となる。この事実は時間反転対称性ではなく、波動関数の時間発展がユニタリーであるという確率保存則からの帰結である。これを破るためには、非ユニタリー性、つまり散逸のような効果を考える必要がある。このように考えると、時間の矢の向きの非対称性には、ミクロな時間反転対称性と散逸にともなうマクロな不可逆性の双方が絡んでいることがわかる。この観点から、非相反応答は、(1) 線形応答か、非線形応答か?、(2) ミクロな時間反転があるか、破れているか?、の 2 つによって 4 つのカテゴリに分類される²⁾。それを図 2 に示した。

流れにおける左右の違いは応用の観点からも非常に重要である。工学では電圧の向きによって電流の大きさが異なるのは整流効果として知られている機能であるが、半導体 pn 接合によるダイオードがその代表例である。ここでは、電場の向きによって空乏層つまり障壁の幅が異なることが本質であり、クーロン相互作用、つまり電子相関が重要であ

ることがわかる。また、強誘電体も応用上重要なテーマであるが、そこでの電気分極は分極電流の積分として与えられる。このバンド絶縁体に流れる分極電流は波動関数の幾何学的ベリー位相によって生じることが知られている。つまり、反転対称性の破れた波動関数の幾何学的位相にエンコードされているのである。このようにダイナミクスにおける右と左の問題は、物性物理学における深遠なテーマと深く結びついていることがわかる。空間反転と時間反転、摩擦・散逸、古典一量子クロスオーバー、電子相関、幾何学的量子位相、などがそれである。以下では、いくつかの具体例に即してこれらの側面がどのように現れるかを概観しよう²⁾。

§ 2 非相反電気伝導

Onsager の相反定理

まず相反性・非相反性を議論する上で最も基本となるのは Onsager の相反定理である。Onsager はハミルトニアンの時間反転対称性 T に基づく線形応答関数の関係を導いた。^{3,4)} $\kappa_{AB}(\omega)$ を物理量 A の、物理量 B に共役な外場 h_B に対する線形応答関数として

$$\kappa_{AB}(\mathbf{q}, \omega, \mathcal{B}) = \varepsilon_A \varepsilon_B \kappa_{BA}(-\mathbf{q}, \omega, -\mathcal{B}), \quad (1)$$

が成立する。ここで $\mathcal{B}$ は磁場であり、 $\varepsilon_A = \pm 1$ ($\varepsilon_B = \pm 1$) は時間反転に対する物理量 A (B) の偶奇性を表す。ここで波数ベクトル $\mathbf{q}$ が反転していることに注意すると、(1) 式は右向きの応答と左向きの応答の間の関係を記述していると読める。実際、光学応答を考えるとときには光の進行方向による非相反効果が (1) 式を用いて議論される。ここで、(1) 式は応答関数の散逸に対応する部分（たとえば伝導度の実部）に対しても成立することを注意しておく。つまり、Onsager の相反定理はマクロな非可逆性の有無とは関係せずにミクロなハミルトニアンの時間反転対称性から導出されるのである。

磁気カイラル異方性

一方、直流電流の非相反性を考えると必然的に非線形応答を扱うことになる。この問題に対して発見論的な議論を行ったのは Rikken らである⁵⁾。彼らは波数ベクトル $\mathbf{q}$ を電子の持つ運動量、ひいては電流 $\mathbf{I}$ に置き換えられるとして $I = |\mathbf{I}|$ に依存する抵抗 R と

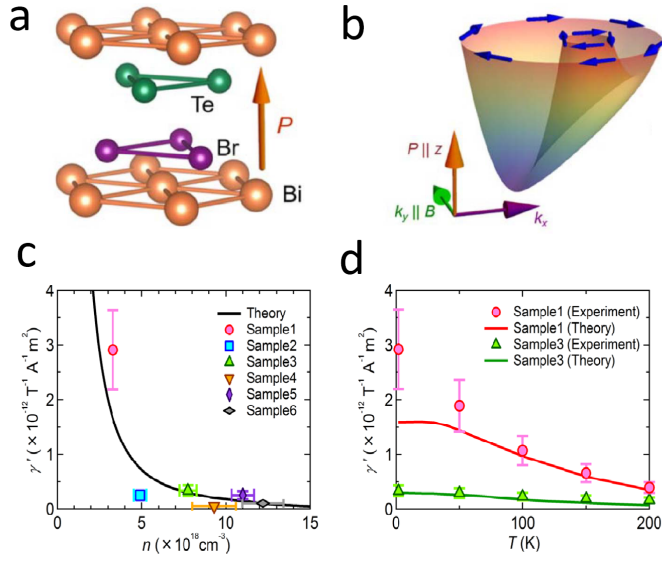


図 3 (a) 極性半導体 BiTeBr の結晶構造模式図。分極は c 軸方向を向いている。(b) バンド構造の模式図。y 方向に磁場を印可すると、x 方向と -x 方向でバンド分散が非対称になる。(c) $\gamma' = \gamma A$ (γ は (2) 式で与えられ、 A は試料の断面積) の電子密度依存性。低温 ($T = 2\text{K}$) での値をプロットした。実線はボルツマン理論による理論計算で、角度分解光電子分光や第一原理計算から求められたバンド構造を用いておりフィッパラメーターはない。(d) (c) と同様の実験と理論の比較を温度依存性に対して行った。¹⁰⁾ より転載。

して、式

$$R = R_0(1 + \beta B^2 + \gamma BI) \quad (2)$$

を導いた。ここで R_0 は磁場がないときの抵抗であり、 β は磁気抵抗の係数、 γ が磁場下での非相反性を表している。この非相反抵抗効果は magnetochiral anisotropy (MCA) と呼ばれている。この効果は実験的にやはり Rikken らによって観測されたが⁶⁻⁹⁾、非常に小さい効果であった。(具体的には γ の値は典型的には $10^{-3} - 10^{-1} \text{ T}^{-1} \text{ A}^{-1}$ くらいの範囲であった。) その理由は、磁場のエネルギースケール $\mu_B B$ と反転対称性の破れをバンド構造に反映するスピン軌道相互作用 λ の両者が電子の運動エネルギー、典型的にはフェルミエネルギー ε_F に比べて小さいために、これらの摂動の高次効果である MCA は小さいと考えられるのである。

そこで、まずフェルミエネルギー ε_F が小さくてかつスピン軌道相互作用の大きな極性半導体を調べれば大きな MCA が見つかるはずだと思いつく。このアイデアに沿って

BiTeBr という z -方向に分極を持つ層状の極性半導体で巨大なラシュバ分裂を示す物質が研究された¹⁰⁾。この物質に面内（たとえば y 方向）に磁場をかけると、エネルギー分散が $+x$ 方向と $-x$ 方向で非対称になる。このバンド構造に対して、電場の 2 次までの電流応答をボルツマン方程式で解析すると γ を電子密度と温度の関数として求めることができる。この物質のバンド構造は角度分解光電子分光やバンド計算で良く知られており、かつ γ はちょうどホール係数のように緩和時間に依らない量なので、フィッティングパラメーターなしに直接実験と理論を定量的に比較できる。その結果、良い一致が得られたが、これは非相反電気抵抗の定量的理論解析に成功した初めての例であると考えられる。また γ の値も先の物質群にくらべて大きな $10^0 \text{T}^{-1} \text{A}^{-1}$ のオーダーであった（図 3 参照）。

スピン軌道相互作用が効いてフェルミエネルギーが小さい別の系として反転対称性が破れたワイル半金属の磁気カイラル異方性も理論的に調べられた¹¹⁾。ワイルフェルミオンは Nielsen-Ninomiya の定理というものがあって、必ず $+$ と $-$ のカイラリティを持つものが対として現れる。固体中では時間反転対称性か空間反転対称性のいずれかが破れたときに、異なるカイラリティを持つワイル粒子がペアとなってバンド構造中にあらわれることが可能で、ワイル半金属と呼ばれている。典型的なワイル半金属である TaAs は空間反転対称性が破れた結晶構造を持ち、ブリルアンゾーン中に 2 4 個のワイル粒子が現れる。そして、これらワイル粒子は以下のカイラル量子異常と呼ばれる現象を引き起こす。電場と磁場の双方をワイル粒子に印加すると、ワイル点と反ワイル点の間で電荷の偏り Q_5 が、典型的な緩和時間を τ として、 $Q_5 \simeq \tau \mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$ だけ定常状態であらわれる。各ワイル点での電子密度の変化はフェルミ面の形状を変えるため、従って電気伝導度も $\Delta\sigma \propto \mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$ だけ変化する（図 4）。これはカイラル量子異常により磁場下で電流特性に E^2 に比例する成分、

$$\Delta J \propto (\mathbf{E} \cdot \mathbf{B})\mathbf{E}, \quad (3)$$

があらわれることを意味する。この電流特性は、電場 E^2 及び磁場 B に比例する抵抗率変化をもたらすため、磁気カイラル異方性そのものである。ワイル半金属における磁気カイラル異方性は、ケミカルポテンシャルがワイル点に近づく ($\epsilon_F \rightarrow 0$) と、電場と磁場によるフェルミ面の形状が大きくなるため巨大化する。TaAs に対してカイラル量子異常によ

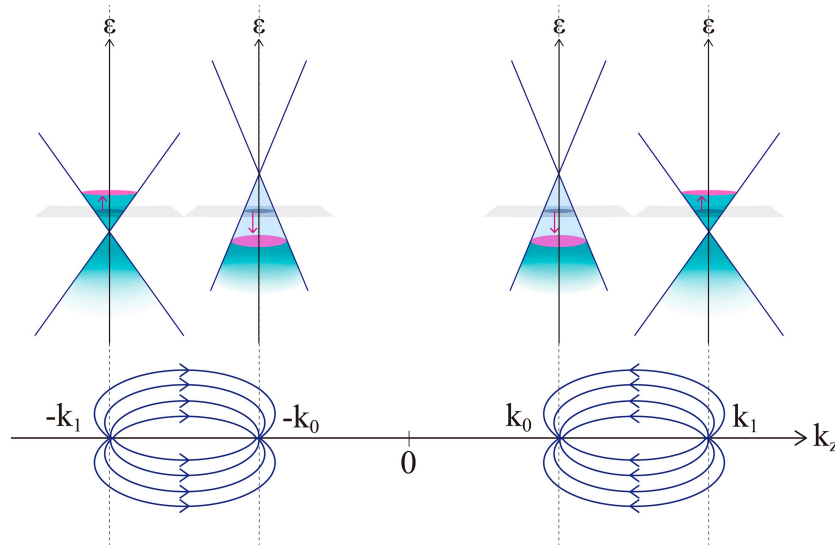


図4 ワイル半金属における磁気カイラル異方性。電場 E を磁場 B と平行に印可すると、カイラル異常の効果によりワイル点と反ワイル点の間で電子密度の不均衡が発生し、フェルミ面の形状変化から電気伝導度が変化する。この電気伝導度変化は電場 E に比例するため、非線形伝導が引き起こされる。¹¹⁾ より転載。

る磁気カイラル異方性の効果をオーダー評価すると、 $A = 0.1 \text{ mm}^2$ の断面積のサンプルに対して、 $\gamma \simeq 0.3 \text{ T}^{-1} \text{ A}^{-1}$ という大きな磁気カイラル異方性があらわれることになる¹¹⁾。

以上は相互作用していない電子における磁気カイラル異方性の記述であるが、電子間の相互作用の効果を次に考えることにしよう。まずエネルギー分母を小さくすれば γ の値を大きくできることに気づけば、たとえばボゾンならばフェルミオンと違って大きな非相反性を出すのではないかとこのアイデアに行き着く。電子がボゾンの性質を示すのは超伝導現象に他ならない。ただ、超伝導状態では電気抵抗がゼロになるためにそもそも非相反抵抗を定義できない。そこで、超伝導の揺らぎによる電気伝導が支配的になる、2次元超伝導体の温度領域が候補として考えられる(図5a)。2次元超伝導体では、秩序パラメーターが発達する平均場的な転移温度(実際はクロスオーバー温度) T_0 と、それ以下で渦度が+と-の渦糸の束縛が起きる Konsterlitz-Thouless 転移温度 T_{KT} の2つの温度が存在する。 $T > T_0$ でかつ T_0 付近では、パラ伝導度と呼ばれる超伝導揺らぎによる伝導度が発達する。この伝導度は時間に依存した Ginzburg-Landau(GL) 理論によって解析することができるので¹²⁾、GLの自由エネルギーの表式に反転対称性の破れが反映されれば非相反電気伝導を議論できる。

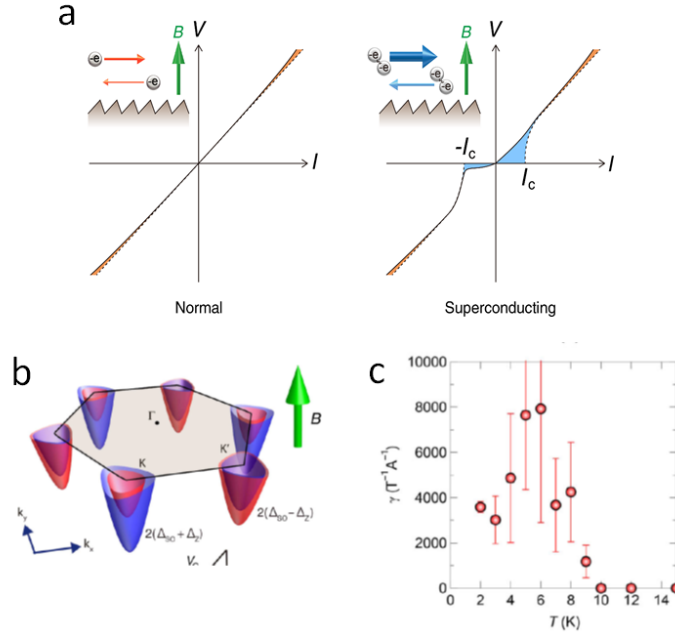


図 5 (a) 常伝導状態（左）と超伝導揺らぎ状態（右）の非相反伝導の違いを示す概念図。常伝導状態では電子が大きな運動エネルギーを持つことで非対称ポテンシャルをわずかにしか感じないため、非相反性も小さいが、クーパー対が生成されるとこのボゾンの運動エネルギーは小さいために大きな非相反性が生じる。(b) MoS_2 のバンド構造の模式図。スピン軌道相互作用によるイジング的なスピン分裂と 3 回対称性を持つワーピングを持つ。(c) γ の温度依存性。この系では面直に磁場が印可されているので低温まで抵抗が有限であるが、平均場転移温度 $T_0 = 9\text{ K}$ に向けて常伝導相では観測されなかった非相反性が急激に立ち上がる様子が見える。¹³⁾ より転載。

反転対称性が破れた典型的な 2 次元超伝導体である遷移金属ダイカルコゲナイド MoS_2 に対して、この揺らぎによる非相反伝導が調べられた¹³⁾。3 回対称性ワーピングを持つ、この物質のバンド構造は、

$$H_{k\sigma,\tau} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \alpha \tau_z k_x (k_x^2 - 3k_y^2) - \Delta_z \sigma_z - \Delta_{SO} \sigma_z \tau_z \quad (4)$$

によって記述される。ここで σ はスピンのパウリ行列で、 τ は軌道自由度のそれである。 α の項が 3 回対称性ワーピングを表し、 Δ_z が z 方向の外部磁場によるゼーマン効果、 Δ_{SO} がイジング型のスピン軌道相互作用を表している（図 5b）。このバンド構造に B C

S 的な電子間引力を加えた模型に対して G L の自由エネルギーの計算を行うと

$$F = \int d^2r \Psi^* \left[a + \frac{p^2}{4m} + \frac{\Lambda \mathcal{B}}{\hbar^3} (p_x^3 - 3p_x p_y^2) \right] \Psi + \int d^2r \frac{b}{2} |\Psi|^4 \quad (5)$$

を得る。ここで

$$\Lambda = \frac{93\zeta(5)}{28\zeta(3)} \frac{g\mu_B \Delta_{SO} \alpha}{\pi(k_B T_0)^2}. \quad (6)$$

である。この式で反転対称性および時間反転対称性の破れは運動量 p_x, p_y に関する 3 次の項で表現されている。さらに超伝導揺らぎによる電流は

$$\mathbf{j} = \frac{e^2}{16\hbar\epsilon} \mathbf{E} - \frac{\pi e^3 m \Lambda \mathcal{B}}{64\hbar^3 k_B T_0 \epsilon^2} \mathbf{F}(\mathbf{E}) \quad (7)$$

によって与えられる。ここで、 $\epsilon = (T - T_0)/T_0$ 、 $\mathbf{F}(\mathbf{E}) = (E_x^2 - E_y^2, 2E_x E_y)$ である。(7) 式から γ を評価した値 γ_S は、常伝導状態のそれ γ_N に比べて

$$\frac{\gamma_S}{\gamma_N} \sim \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T_0} \right)^3, \quad (8)$$

で評価されるように増大する。この増大因子は 10^6 オーダーになることが期待される。実際に実験によると、常伝導状態では観測されなかった γ が $T_0 \cong 9K$ に向けて増大し $\gamma(T = 9K) \cong 1000 \text{T}^{-1} \text{A}^{-1}$ の値を示している (図 5c)。一方の (7) 式から得られる理論値は、 $\gamma(T_0) \cong 400 \text{T}^{-1} \text{A}^{-1}$ となり、半定量的な一致が得られていると考えて良い¹³⁾。

上記の解析は T_0 以上の温度では有効であるが、 $T_{KT} < T < T_0$ の温度領域では使えない。この領域では秩序パラメーターの振幅が発達して渦糸による電気抵抗が主となるからで、そこでは渦糸における非相反性を扱う必要がある。この問題は磁場の方向によってその様相が大きく異なる。先の MoS_2 は 3 回対称性を持ち、面直の磁場によって非相反効果が現れるのでそこでは必ず一方の渦度の渦糸が存在するので T_{KT} が 0、つまり K T 転移がなくなってしまう。一方、トポロジカル絶縁体の表面状態における超伝導のように 6 回対称性やそれより高い対称性を持つ場合は面内磁場によって非相反効果が現れるので T_{KT} は生き残る。前者の場合には、渦糸の数が磁場に依るのでその運動が左右非対称であると考えたと (2) 式の代わりに

$$R = r_0 B (1 + \eta \mathcal{B} I) \quad (9)$$

という式が予想される。この場合の係数 η は電流によるローレンツ力に対して運動する非対称なポテンシャル中を運動する渦糸の速度によって決定される。モデルとして非対称な周期ポテンシャル中の問題を考えると、これは典型的なラチェットの問題となる。(次節にくわしく述べる) 一方、後者の面内磁場の場合には T_{KT} 自体が磁場と電流の依存性を持つので K T 転移近傍の電気抵抗の式¹⁴⁾ にこの依存性を取り入れると、 T_{KT} の近傍で γ は、 $\gamma \sim (T - T_{KT})^{-3/2}$ のように臨界的に発散することが予想される¹⁵⁾。この予想は最近の $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{FeTe}$ 界面系における超伝導に対して実験的に確認されている¹⁶⁾。2次元超伝導体における非相反伝導についてもより体系的な理論については¹⁵⁾ を参照されたい。

§ 3 ラチェットモデル

ある回転方向は許すが、逆向きには回転しないような歯止めと歯車の系をラチェットと呼ぶ。これを回転角 x に対するポテンシャルと考えると非対称な周期ポテンシャル中の運動として定式化できる。熱揺らぎや量子揺らぎによって一方方向の回転(運動)が駆動されることは熱力学の第2法則によって禁止されているので、運動が継続するためには何らかの形で外場によるエネルギーの供給が必要となる。従ってこの問題は、外場の下での非相反応答として捉えることができるのである。つまり外場 F が作用したときに”粒子”の速度 v が F の関数として正負で非対称となることが期待されるのである。この量子ラチェットの問題は実験的にも調べられている¹⁷⁻¹⁹⁾。特に¹⁷⁾では、超伝導の接合系においてフラックスの位置 x に対して非対称周期ポテンシャル $U(x)$ を作成し、電流-電圧特性を観測した。フラックスの量子運動を考えると、その波動関数を求めることができるが、興味深いことに、非相反性は1つのポテンシャルに2つ以上の束縛状態ができるときにみに現れ、1つしかないときには現れないことが示されている。つまり、複数バンドと単バンドの系には本質的な違いがあり、前者のみに非相反性が現れるという事実は、反転対称性の破れが多バンド効果として波動関数にエンコードされていることを意味している。これは、反転対称性の破れに伴う強誘電電気分極が、多バンド効果を表すベリー一位相によって表現されていることと一脈通じている。実際、後に示すようにベリー一位相はゼナートンネル過程や光励起に伴うシフトカレントにおいて非相反性に本質的な役割を果た

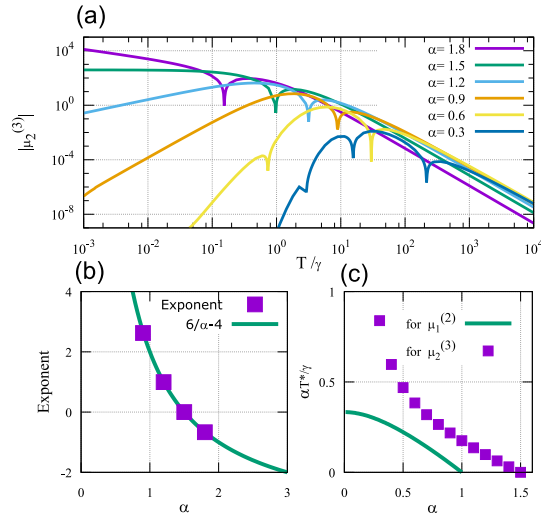


図6 (a) 非対称周期ポテンシャル $V(x)$ に関する摂動展開で求めた2次の易動度 μ_2 の温度依存性。 α は量子摩擦の大きさを表す無次元量。2つの温度領域があり、低温側では $\mu_2 \sim T^{6/\alpha-4}$ 、高温側では $\mu_2 \sim T^{-11/4}$ の温度依存性を示す。(b) 低温側の μ_2 の温度依存性を表すべきの α 依存性。 $\mu_2 \sim T^{6/\alpha-4}$ となることを示す。(c) 低温側と高温側の間のクロスオーバー温度 T^* 。文献³²⁾より転載。

す。ここでは、粒子の波動性と量子散逸に伴う「古典性」が非相反応答にどのように関与してくるかを、ポテンシャルが弱い極限、つまり多バンド効果がない場合に関して調べた結果を説明する。

周期ポテンシャル中の1粒子状態はブロッホ波動関数によって記述されることは良く知られているが、この粒子が熱浴と結合することで摩擦力を感じるには決して自明な問題ではない²⁰⁾。熱浴との結合は Caldeira-Leggett によって経路積分量子化の枠内で、無数のボゾンとの結合によって定式化されている^{21,22)}。摩擦の強さは無次元の結合定数 α によって特徴づけられる。繰り込み群と双対変換を組み合わせた議論によると α には臨界値が存在し、 $\alpha < \alpha_c = 1$ では基底状態は広がった波動状態であるのに対して、 $\alpha > \alpha_c = 1$ の場合は基底状態は局在したものになる²³⁻³⁰⁾。対応して、線形の易動度 μ_1 は、 $\alpha < 1$ の場合は低温極限で一定値 $\mu_1 \propto 1/\alpha$ に収束するのに対して、 $\alpha > 1$ の場合は μ_1 は低温に向けて $\mu_1 \sim T^{2(\alpha-1)}$ というべきでゼロに向かう。この $\alpha = 1$ における量子相転移は、摩擦による量子-古典転移として捉えることができる。そこで次の問題は、外場の2次に対する非相反応易動度 μ_2 が温度 T と α の関数としてどのように振る舞うか、である³¹⁾。こ

の問題に対して、非対称な周期ポテンシャル

$$V(x) = V_1 \cos\left(2\pi\frac{x}{a}\right) + V_2 \sin\left(4\pi\frac{x}{a}\right). \quad (10)$$

の下での粒子の運動を調べた³²⁾。 $V(x)$ を摂動的に扱えば非相反非線形易動度 μ_2 は $V_1^2 V_2$ の寄与が最低次であり、その係数が温度の関数として求まることになる³³⁾。この係数は時間に関する2重積分で与えられるが、これを数値的に求めるとともに、温度 T が低い極限では漸近形を定めることができる³²⁾。図6(a)は μ_2 を温度 T の関数として数値積分で求めた結果を示している。これは摂動論の結果なので $\alpha < 1$ の場合には低温極限まで信頼できるものであるが、 $\alpha > 1$ に対しては V_1, V_2 の大きさで決まる温度で摂動が破たんすることに注意されたい。 μ_2 の振る舞いは、高温側では α によらないべきで温度の関数として減少するのに対して、低温側では絶対零度に向けて $\mu_2 \sim T^{6/\alpha-4}$ というやはりべき的に小さくなる ($\alpha < 3/2$ ならば)。これは、古典-量子クロスオーバーと捉えることができる。つまり、量子性・波動性が顕著になると非相反性は抑制され絶対零度では消えてしまうことを意味している。一方、 $\alpha > 1$ の時は、基底状態が局在するために今度はポテンシャルの谷の間のトンネルに対する行列要素を摂動として扱う必要がある。これらの考察をまとめると、速度 v の外場 F と温度 T の関数としての低温側での振る舞いは、 $\alpha < 1$ に対しては

$$v = \frac{F}{\eta} - T^{2/\alpha-1} g_o^{<}(F/T) - T^{6/\alpha-2} g_e^{<}(F/T), \quad (11)$$

$\alpha > 1$ に対しては

$$v = t(F)^2 T^{2\alpha-1} g_o^{>}(F/T), \quad (12)$$

で与えられるスケールリング則にまとめられる。ここで $t(F) = t_0 + cF$ はトンネルの行列要素で、 $g_o^{<,>}(F/T)$ 、 $g_e^{<,>}(F/T)$ はそれぞれ変数に対して奇関数、偶関数である。 $\alpha < 1$ の場合は $T \rightarrow 0$ で $\mu_1 \rightarrow \text{const}$ 、 $\mu_2 \sim T^{6/\alpha-4} \rightarrow 0$ となるのに対して $\alpha > 1$ の局在が起きる古典的な場合には μ_1, μ_2 ともに $T \rightarrow 0$ で0になるが、その比は一定値になることを考えると、非相反性は古典性によって生じていることがわかる。この観点からすると、量子性の「極限」である超伝導体において非相反性が増大した前節の結果が奇異に思われるかもしれない。しかし、ここで「対称性の自発的破れ」の原理を思い起こして欲しい。

その起源が量子力学的なものであっても、対称性の破れを特徴づける秩序パラメーターは（少なくとも有限温度では）古典的に振る舞うことが知られており、そのことが非相反性を増大させていたのである。

§4 電子相関効果と非相反電流

磁気カイラル効果は磁場や磁化など時間反転対称性 ($\mathcal{T}$) の破れが必要であった。一方、ラチェット運動のようにミクロには $\mathcal{T}$ 対称性が保たれていても散逸の効果のようなマクロな $\mathcal{T}$ 対称性の破れが存在すれば、非相反電流効果はあらわれうる。ここではミクロな $\mathcal{T}$ 対称性のある場合に、空間反転対称性の破れた結晶中であらわれる非相反電流効果について考えよう。初めにオンサーガーの相反定理を非線形応答に拡張することで非相反電流があらわれうる条件を明らかにし、さらに電子間相互作用の効果を取り込むことで実際に非相反電流後があらわれることを示す。

拡張されたオンサーガーの定理

2 次の非線形電流応答

$$J_i(\omega_1 + \omega_2) = \sigma_{ijj}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_j(\omega_2) \quad (13)$$

に対して、時間反転対称操作の下での振る舞いを考察することで、オンサーガーの定理の非線形版を考えよう。相互作用のない電子の系について非線形伝導度 $\sigma_{ijj}(i\omega_{n_1}, i\omega_{n_2})$ を虚時間グリーン関数法を用いて計算すると、時間反転対称性から

$$\sigma_{ijj}(i\omega_{n_1}, i\omega_{n_2}) = -\sigma_{ijj}(-i\omega_{n_2}, -i\omega_{n_1}), \quad (14)$$

という関係式（オンサーガーの関係式の非線形版）が得られる³⁴⁾。この関係式において、ナイーブに DC 極限 ($\omega_1 \rightarrow 0$ および $\omega_2 \rightarrow 0$) をとると、非線形伝導度 $\sigma_{ijj}(\omega_1, \omega_2)$ はゼロになってしまい、非相反電流効果はあらわれないように思える。しかし、 ω の複素平面において、実軸にはブランチカットが一般には存在するために ω の実周波数への解析接続は上のように単純に行ってはならない。この実軸のブランチカットは散逸の効果に対応しており、実際に DC 極限操作 ($i\omega_n \rightarrow 0$) を、 $\sigma_{ijj}(i\omega_1, i\omega_2)$ および $\sigma_{ijj}(-i\omega_2, -i\omega_1)$

の2つの量に対して行くと、ブランチカットの存在により（散逸の効果により）一般には異なる値になってよい、つまり、非相反電流応答があらわれうる。この状況はちょうど線形の金属伝導度 $\sigma_{xx}(\omega)$ が、電流演算子 J が時間反転対称操作で符号変化するにも関わらず、DC 極限で散逸のためにノンゼロの値を持ち得て緩和時間 τ に比例するのと同様である。つまり、非相反電流応答があらわれるためには散逸の効果が必要であり、典型的には緩和時間 τ に比例する量となる。

非線形伝導のケルディッシュグリーン関数法による定式化と NO-GO 定理

オンサーガーの定理の非線形版に加え、さらにケルディッシュグリーン関数法による定式化^{35,36)}を用いることで、2次の非線形電流応答は相互作用のない電子系では現れないことが示せる。

グリーン関数 G の電場 E についてのテーラー展開

$$G(\omega, k) = G_0(\omega, k) + \frac{E}{2}G_E(\omega, k) + \frac{E^2}{8}G_{E^2}(\omega, k) + O(E^3). \quad (15)$$

を考える。この展開係数を用いると、2次の電流応答は

$$J_{E^2} = -i \int d\omega dk \text{tr}[v(k)G_{E^2}^<(\omega, k)]. \quad (16)$$

と書くことができる。ケルディッシュグリーン関数のゲージ不変定式化^{35,36)}という手法から得られる展開係数 G_{E^2} についての具体的な表式を用いると、非線形電流 J_{E^2} は時間反転対称性 ($\mathcal{T}$) が存在すると恒等的にゼロになることが示せる³⁴⁾。

さらに、この議論は不純物を含まない系に対するものであるが、不純物ポテンシャルを含む系にも簡単に拡張することができる。これには、量子ホール伝導度がチャーン数になることを不純物ポテンシャルのある場合に拡張した³⁷⁾の手法を応用すればよく、不純物系の境界条件に位相を加えその位相についての平均をとればよい。これにより相互作用しない電子系は、弾性散乱のもとでも2次の非相反電流応答は示さないことが帰結する。

電子相関による非相反電流

ここまで非相反電流応答が散逸の効果を必要とし、また相互作用のない電子系ではあらわれないことを見てきた。一方で、散逸及び電子間相互作用の効果を考慮すると非相反電流応答が実際に現れることを以下では見てみよう。

具体的には2バンド系を考え、価電子帯が部分的に専有されている状況を考えよう。電場 E を印加すると、図7のように波数空間で価電子帯の電子分布が電場方向にシフトし、フェルミ波数が $\Delta k_F \simeq eE\tau$ 変化する。ここで、このフェルミ波数の変化は、 Δk_F の表式に緩和時間 τ があらわれていることからわかるように、散逸の効果である。電子間相互作用が存在すると、 k 空間における電子分布の変化により、相互作用のハートリー項が変化し、実効的なバンド分散が変化する。これにより、フェルミ速度 v_F が電場 E 依存性を持つことになり、それに伴って電気伝導度 $\sigma(\propto v_F)$ にも E 依存性が現れる。特に、反転対称性の破れた系においては、一般に E の向きによってバンド分散の変化に非対称性があらわれることがわかり、 E が小さい時、 $v_F(E) = v_{F,0} + bE$ および $\sigma(E) = \sigma_0 + cE$ (b, c : 定数) と書き表すことができる。この電場依存する電気伝導度は

$$J = \sigma(E)E = \sigma_0 E + cE^2, \quad (17)$$

という電流特性を意味し、右辺第二項 ($\propto E^2$) は非相反電流応答があらわれることを示している。

電場によるバンド構造の変化はケルディッシュグリーン関数法を用いて調べることができ、これにより非相反電流の大きさを決める因子 γ (非相反電流 $\delta J \equiv (1/2)(J(E) + J(-E))$ ともとの(相反)電流の比) を求めることができる。具体的に、2バンド系で弱相関領域では、非相反電流因子 γ は

$$\gamma \equiv \frac{\delta J}{J} \simeq \frac{U}{E_g} \frac{eEa}{W}, \quad (18)$$

と近似できる。(ここで、 U は電子間相互作用の強さ、 E_{g,k_F} は2バンドのエネルギーギャップ、 W はバンド幅、 a は格子定数である。) 例として、分子導体 TTF-CA における非線形伝導について考えてみよう。TTF-CA では電子相関効果の重要となり、上の機

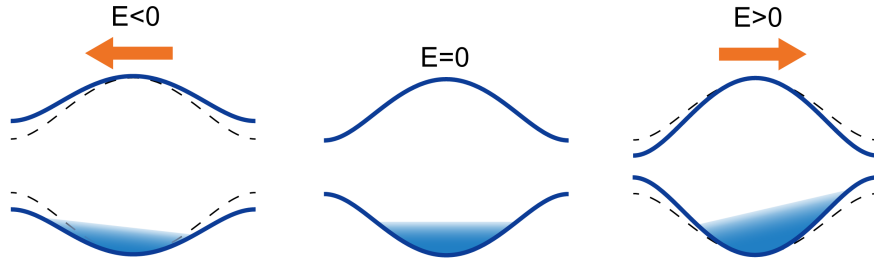


図 7 電子相関効果による非線形電流応答。外場を印可すると運動量空間で電子分布がシフトする。電子間相互作用が存在すると、電子分布のシフトはハートリー項を通じて実効的なバンド分散を変化させる。反転対称性の破れた系においては、このバンド分散変化は電場をかける向き ($\pm E$) によって異なる。電場の向きによって非対称なフェルミ群速度変化が引き起こされるので、非相反電流応答が発生する。³⁴⁾ より転載。

構による非相反電流が可能であるためその γ の大きさを見積もってみよう。印加可能な電場は典型的には $E \simeq 10^5 \text{ V/m}$ 程度であり^{38,39)}、格子定数 $a \simeq 1 \text{ nm}$ から、単位胞内の電位差は $eEa \simeq 10^{-4} \text{ eV}$ となる。これとバンド幅 ($W \simeq 0.2 \text{ eV}$) から、非相反電流因子は $\gamma \simeq 10^{-3}$ 程度となる。これは Bi helix で報告されている磁気カイラル効果による非相反性⁶⁾ と同オーダーになる。

§5 シフト電流

ここまでは DC 電場下であられる非線形電流応答について考えてきたが、この章では AC 電場により誘起される非線形 (DC) 電流応答、いわゆるシフト電流について紹介しよう。シフト電流の記述には、物質中の幾何学的位相 (ベリー位相) があらわれ、現代的な分極理論と密接に関連した非線形応答現象である。

ベリー接続とセル内座標

シフト電流についての説明を始める前に、ブロッホ電子の幾何学的位相について簡単に説明しよう。固体中のブロッホ電子の波動関数は、波数 k 、バンド n に対して、平面波とユニットセルで周期的な部分 $u_{nk}(x)$ に分解することで、 $\phi_{nk}(x) = e^{ikx} u_{nk}(x)$ と書き表される。 $u_{nk}(x)$ はユニットセルで周期的 (周期 L) で $u_{nk}(x + L) = u_{nk}(x)$ を満たす。

波数空間描像では、位置演算子は波動関数の k 微分、

$$r = i \frac{\partial}{\partial k}. \quad (19)$$

として表現される。 $c(k)$ を $k = k_0$ の近傍のみで値を持つある関数として、ブロッホ波束

$$\Psi_B(r) = \int \frac{dk}{\sqrt{2\pi}} c(k) e^{ikr} u_{nk}(r), \quad (20)$$

を考えよう。このブロッホ波束について、位置演算子 r の期待値をとると、

$$\langle r \rangle = \int dr \Psi_B^*(r) r \Psi_B(r) = \int dk c^*(k) \left[i \frac{\partial}{\partial k} + i \langle u_{nk} | \frac{\partial}{\partial k} | u_{nk} \rangle \right] c(k). \quad (21)$$

と書ける。つまり、 k 空間での位置演算子は再右辺の括弧の中の演算子で与えられると考えることができる。特にその第二項（にマイナス符号をつけたもの）

$$a_n(k) = -i \langle u_{nk} | \nabla_k u_{nk} \rangle, \quad (22)$$

がベリー接続と呼ばれ、ブロッホ電子のセル内座標、つまりユニットセルの内部でブロッホ波動関数の中心位置という意味合いを持つ^{40,41)}。

フロッケ理論

次にシフト電流の簡便な記述法を与えるフロッケ理論について簡単に解説を行う。フロッケ (Floquet) 理論は周期的な外場で駆動された系を実効的に静的なバンド描像で記述する方法で、周期ポテンシャル中の波動関数を記述するブロッホ理論の時間方向版と考えることができる。具体的には、時間依存シュレーディンガー方程式を直接扱うのではなく、フロッケハミルトニアン

$$(H_F)_{mn} = \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{i(m-n)\Omega t} H_0(t) - \delta_{mn} m \hbar \Omega. \quad (23)$$

を考える。フロッケハミルトニアンはもとのバンドインデックスに加え、余分な整数によるラベル（フロッケインデックス： m, n など）によって拡張されたヒルベルト空間に作用し、フロッケハミルトニアンから得られるフロッケバンドは、もとの時間依存方程式を解いて得られるダイナミクスと等価な情報を与える。

単色光が照射された系は、周期的な電場により駆動された系であるために適用することができる。この場合、余分な整数ラベルであるフロッケインデックスは、もとのバンドが実効的が n 個の光子をまとった状態と捉えることができ、実効的に静的なフロッケバンドを考えることで、非平衡・非線形現象を取り扱うことができる。特に、図 8(a) に示すような光学遷移による非線形光学応答を考える場合、1 つ光子をまとった価電子バンドと光子をまとわない伝導バンドからなるバンド交差を考えることになる。これらフロッケバンドのバンド交差は 2×2 のフロッケハミルトニアン⁴²⁾

$$H_F = \begin{pmatrix} \epsilon_1 + \Omega & -iA^*v_{12} \\ iAv_{21} & \epsilon_2 \end{pmatrix} \equiv d_0 + \vec{d} \cdot \vec{\sigma}, \quad (24)$$

で記述することができる。ここで、添字 1、2 は価電子、伝導バンドを意味し、ベクトルポテンシャルを $A = E/\Omega$ 、速度演算子を $v = \partial H_0(A = 0)/\partial k$ とした。これに伴い、フロッケ描像での電流演算子 $\tilde{v}$ は

$$\tilde{v} = \begin{pmatrix} v_{11} & -iA^*(\partial_k v)_{12} \\ iA(\partial_k v)_{21} & v_{22} \end{pmatrix} \equiv b_0 + \vec{b} \cdot \vec{\sigma}. \quad (25)$$

と与えられる。このフロッケ理論と、非平衡定常状態における電子分布を記述できるケルディッシュグリーン関数法とを組み合わせることで、光照射下で実現する非平衡定常状態における電流応答現象を一般に記述することができる。

反転対称性の破れた結晶におけるシフト電流

以上の道具立てを用いることで、シフト電流を考察する。シフト電流は光照射したときにあらわれる DC 電流応答で、2 次の非線形伝導度 $\sigma^{(2)}(\omega)$ を用いて

$$J_{shift} = \sigma^{(2)}(\omega)|E(\omega)|^2. \quad (26)$$

と書き表される^{43,44)}。空間反転操作により電流 J は符号反転する一方、 $|E|^2$ は符号反転しないのでシフト電流がノンゼロになるためには空間反転対称性が破れている必要がある。つまり、反転心を欠いた結晶においてシフト電流応答が一般にあらわれる。おもしろいのは、磁気カイラル異方性の時のように時間反転対称性の破れを必要としないということである。このことは、シフト電流が光キャリアの群速度によって起こるものではなく

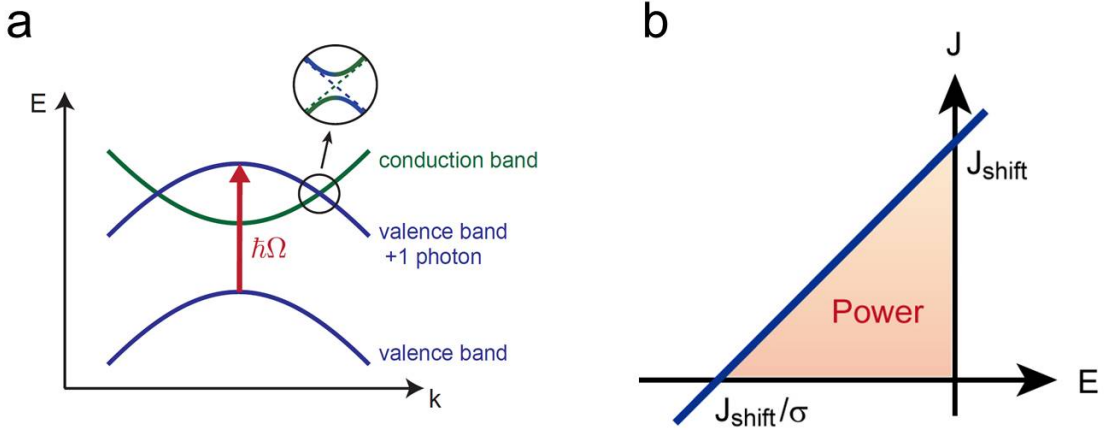


図8 (a) フロッケバンドによる(非線形)光学応答の描像。フロッケ理論では、ブロッホ状態が光子をまとったフロッケバンドを考える。光学遷移が起こる状況では、1光子をまとった価電子バンドともとの伝導バンドが交差することになる。このフロッケバンドのバンド交差が非平衡定常状態を表し、そこにおけるベリー位相の構造がシフト電流をもたらしていると考えられることができる。(b) シフト電流素子の $I-V$ 特性。光電場に加え、さらに dc 電場 E_{dc} を系に印加した時の、電流 $J(E_{dc})$ を考える。 $J(E_{dc} = 0)$ がシフト電流に対応し、 $E_{dc} \neq 0$ では光励起されたキャリアが余分な電流応答を引き起こす。 $I-V$ 特性 $J(E_{dc})$ の傾きがシフト電流素子によるエネルギー変換効率を決定する。⁴²⁾ および ⁴⁸⁾ より転載。

($\mathcal{T}$ があればバンド構造は $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(-\mathbf{k})$ となるので群速度の寄与は $\pm k$ で相殺する)、むしろブロッホ波動関数の量子力学的性質から現れることを示唆している。

光照射下での DC 電流応答にフロッケ理論を適用すると、電流 J は

$$J = -iTr(\tilde{v}G^<) = \int d\mathbf{k} \frac{\frac{\Gamma}{2}(-d_x b_y + d_y b_x)}{d^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (27)$$

で与えられる。ここで Tr は、バンドインデックスに関するトレースと、 ω および $\mathbf{k}$ に関する積分を意味する。被積分関数は、速度演算子に現れる $\partial_k v$ の行列要素を書き直すことで、

$$-d_x b_y + d_y b_x = A^2 |v_{12}|^2 R_k, \quad (28)$$

と書くことができる。ここで R_k はシフトベクトルと呼ばれる長さの次元を持つ量で

$$R_k = \left[\frac{\partial}{\partial k} \text{Im}(\log v_{12}) + a_1 - a_2 \right]. \quad (29)$$

と 2 バンドのベリー接続の差によって与えられる。これによりシフト電流の表式

$$J_{shift} = \frac{2\pi e^3}{\hbar^2 \omega^2} |E(\omega)|^2 \int [dk] |v_{12}|^2 R_k \delta(\omega_{21} - \omega), \quad (30)$$

を導くことができる。ここでは 1 と置いていた e 、 $\hbar$ をあらわに書き、 $[dk] = dk/(2\pi)^d$ (d : 次元) という表記を用いた⁴²⁾。

このシフト電流は、直感的には光励起された電子正孔対の分極電流として理解できる。励起された電子正孔対は、2 バンドのセル内座標の差 ($\simeq R_k \simeq a_1 - a_2$) に相当する分極を有しており、この分極が電子正孔対の定常的な光励起に時間的に増加していく。分極の時間微分は電流に対応するため、この過程により DC の定常電流、シフト電流が流れるわけである。ただし、系の分極は増え続けていくわけではなくキャリアが電流として外部に取り出される過程で分極が開放されることで、非平衡定常状態が成り立っている。

シフト電流は実験的に観測されている。一例として、強誘電体 SbSI におけるシフト電流の THz 測定⁴⁵⁾ を紹介しよう。光照射によりサンプル内に dc のシフト電流が発生すると、電流の時間変化に伴って電磁場の放射が起こる。電流の立ち上がりの典型的な時間スケールは 1ps であるため、この電磁場放射は THz 光となる (図 9(a))。サンプルから放射された THz 光を時間分解測定することで、サンプル中の電流の実時間ダイナミクスを再構成することができる。図 9(b) に THz 測定で観測された電流ダイナミクスを示す。光子エネルギーが $\hbar\omega$ がバンドギャップ E_g より小さいときは、電流の時間積分はゼロになり、シフト電流は発生せず分極応答のみが発生していることがわかる。一方、 $\hbar\omega > E_g$ のときは光学遷移がおこりシフト電流が流れることが期待される。実際、電流の時間積分はノンゼロとなり、またシフト電流に特徴的な高速な電流応答が観測された。 $t = 0.5\text{ps}$ 以降の電流の符号変化は、一部のキャリアの脱励起に伴う逆向きの電流への寄与が観測されていると考えられる。

励起子によるシフト電流

空間反転が破れた結晶であれば、相互作用する電子系についてもシフト電流を考えることができる。半導体における相互作用効果の例として、電子正孔間の引力相互作用による励起子形成が考えられる。フロッケ理論を用いると、引力相互作用を平均場近似で扱い励

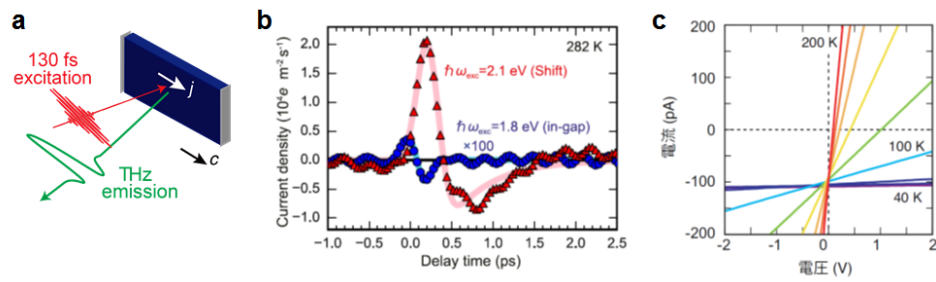


図9 強誘電体 SbSI におけるシフト電流。(a) シフト電流の THz 放射による測定の概念図。光照射によりサンプル内でシフト電流が発生すると、電流の時間変化に伴い電磁場 (THz 光) の放射が起こる。THz 測定により、シフト電流の時間ダイナミクスを測定することができる。(b) THz 測定による SbSI におけるシフト電流の時間ダイナミクス。光子エネルギー $\hbar\omega$ がバンドギャップ E_g より小さいときは実電流を伴わない分極応答のみが観測される一方、 $\hbar\omega > E_g$ のときは、実電流が発生し、さらにシフト電流に特徴的な高速応答が観測された。(c) 光照射下での SbSI の $I-V$ 特性。 $V=0$ での切片がシフト電流 J_{shift} 、傾きが励起キャリアによる伝導 σ_E に対応する。傾き σ_E は大きく温度に依存する一方、切片であるシフト電流 J_{shift} はほとんど温度依存性を示さない。このことはシフト電流の幾何学的な性質を反映していると考えられる。⁴⁵⁾ 及び ⁴⁹⁾ より転載。

起子が形成された非平衡定常状態下での光学応答をフロッケ理論により解析することができる⁴⁶⁾。これにより、反点心を欠いた結晶中の励起子共鳴によってもシフト電流応答が現れることを示すことができる。おもしろいのは、励起子は光励起された電子正孔対の束縛状態であるため自由な光キャリアがないにもかかわらず DC 電流が流れる点である。シフト電流応答は、励起子の場合も電子正孔対の分極がノンゼロであることから生じる。つまり、分極を持つ励起子が光照射により定常的に生成されるため分極が時間的に増加し、これが定常電流をなすわけである。さらに、時間反転と空間反転が同時に破れているマルチフェロイックス物質においては、エレクトロマグノンという電気分極と磁化の揺らぎが結合した素励起が低エネルギーに存在するが、これを光で励起するとやはり直流のシフトカレントが流れることが理論的に示されている⁴⁷⁾。

シフト電流の I-V 特性とノイズ

シフト電流は光照射により電流が発生する機構なので、太陽電池への応用の観点でも興味を持たれているが、その際に重要となるのはシフト電流の I-V 特性である。I-V 特性

は図 8(b) に示すように、印加した電圧 V に対してどれだけの電流 I が流れるかのことである。シフト電流の場合、まず電圧ゼロ ($V = 0$) において光照射下でノンゼロの電流 J_{shift} が流れる。ここに外部からシフト電流と反対向きに DC 電場を印加し電圧を加えると、光励起されたキャリアにより電場の向きの電流が発生しシフト電流を相殺し始める。この余分な逆向きの電流が外部電場 E_{dc} に比例する（オームの法則に従う）とすると、シフト電流の I-V 特性特性は

$$J(E_{dc}) = J_{shift} + \sigma_E E_{dc}, \quad (31)$$

と書くことができるであろう（図 8(b)）。外部電場が $E_{dc} = -J_{shift}/\sigma_E$ のときにシフト電流は完全に相殺されるが、I-V 特性におけるこの点、 $E_{dc} = 0$ における点、および原点によって囲まれる面積がシフトカレント太陽電池によって取り出すことのできる電力に対応する。つまり、I-V 特性の傾き σ_E がエネルギー変換効率を決定することになり、 σ_E が小さいほどエネルギー変換効率は高くなる。フロッケ理論を用いると光照射による AC 電場と外部 DC 電場の双方を取り扱うことができ、それにより傾き σ_E を

$$\sigma_E = \frac{4\pi e^4}{\hbar^3 \omega^2} |E(\omega)|^2 \tau^2 \int [dk] |v_{12}|^2 (v_{11} - v_{22}) R' \delta(\omega_{21} - \omega), \quad (32)$$

と書き表すことができる⁴⁸⁾。ここで $R' = \text{Re}[(\partial_k v)_{12}/v_{12}]$ 、 $\omega_{21} = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/\hbar$ である。この表式は緩和時間 τ を含み、I-V 特性の傾きは散逸の強度に強く依存することを示しており、 τ 依存性を含まない $E_{dc} = 0$ でのシフト電流 J_{shift} と対照的である。これを温度依存性の観点から考えると、高温になるほど励起キャリアの伝導が重要になり、 σ_E は強い温度依存性を示すと考えられる。一方、切片であるシフト電流 J_{shift} はほとんど温度依存性を示さないはずである。実際、このような温度依存性が、強誘電体 SbSI における $I - V$ 特性の実験において観測されている（図 9(c)）⁴⁹⁾。また、傾き σ_E は 2 バンドの群速度差 $v_{11} - v_{22}$ にも比例し、例えばランダウ準位など 2 バンドが平行になるときに小さくなる（変換効率が上がる）ことがわかる。

フロッケ理論を用いると、シフト電流素子の電流ノイズを解析することもできる。シフト電流を光検出器として応用することを考えると、電流ノイズが小さくなるほど検出効率が高くなるので、その電流ノイズの解析は重要である。電流ノイズ（電流の自己相関関数

のゼロ周波数成分)の表式は

$$S = \frac{e^4}{\hbar^2 \omega^2} E^2 \tau \int [dk] |v_{11} - v_{22}| |v_{12}|^2 \delta(\omega_{21} - \omega). \quad (33)$$

と与えられる。ノイズ S は緩和時間 τ と 2 バンドの群速度差 $v_{11} - v_{22}$ にそれぞれ比例する。つまり、電流ノイズもランダウ準位のようにバンドが平行になる状況で抑制されることがわかる。さらに、通常の伝導体においては電流 J に比例するショットノイズが存在するが、シフト電流素子（シフト電流光検出器）においては J_{shift} に比例するノイズは発生しない。これはシフト電流が通常の散逸的な電流応答と異なり、分極電流のようなより非散逸的なメカニズムによりもたらされていることを反映している。ショットノイズがあらわれないことは、シフト電流が高効率の光検出器への応用可能であることを示唆している。

シフト電流の第一原理計算

第一原理電子状態計算を用いたシフトカレントの定量的評価は、すでにいくつかのグループによってなされている。早い時期に BaTiO_3 に対する計算がなされ、光励起エネルギー依存性、偏光依存性の両者につき実験と良い一致が得られている⁵⁰⁾。同様の計算はビスマスフェライトに対しても為されている⁵¹⁾。最近では強誘電半導体 SbSI ⁴⁵⁾ や $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ⁵²⁾ に対しても第一原理計算と実験との比較が行われ、良い一致が得られている。また、その他に 1 次元のポリマーフィルム⁵³⁾ や 2 次元モノケルコゲナイド GeS ⁵⁴⁾ に対しても第一原理計算によるシフトカレントの研究が行われている。シフトカレントが、多バンド効果であることを鑑みるとギャップが小さい方がその効果が增大することが期待される。その観点からは反転対称性が破れたワイル半金属が興味深い。実際 TaAs に対して大きなシフトカレントが観測されており、第一原理計算とも半定量的な一致が得られている⁵⁵⁾。

ランダウ・ゼナー・トンネリング現象における非相反性

ここまでシフト電流という非線形光学応答にシフトベクトルという幾何学量が現れることを解説してきたが、この章の最後に、DC 電場のもたらす非相反性に立ち戻って、トン

ネリング現象においても幾何学位相の効果により非相反性があらわれることに触れておこう。

ランダウ・ゼナー・トンネリングは、絶縁体中に強い電場を印加したときにバンドが実空間で傾き価電子帯から伝導帯へと電子がトンネルする現象のことである。一番簡単なモデルとして、エネルギー分散 $\pm vk$ 、ギャップ 2δ を持つ2バンド系

$$H = \begin{pmatrix} vk & \delta \\ \delta & -vk \end{pmatrix}, \quad (34)$$

を考え、ブロッホ電子が電場 E により駆動され波数 k が $\dot{k} = -eE$ と加速する状況がよく考えられてきた (図 10(a))。このとき、電子のトンネル確率はランダウ・ゼナー公式

$$P = \exp\left(-\frac{\pi\delta^2}{e\hbar|E|v}\right), \quad (35)$$

で与えられることが知られている。指数の分母に電場 E を含むため $E = 0$ は真性特異点になっており、トンネル確率は電場に関する非摂動効果であることがわかる。ランダウ・ゼナートンネリングにおいては、2つの長さスケール、波動関数の局在長 $\xi = v/\delta$ とトンネル障壁の厚み $\lambda = \delta/E$ が重要であり、この比 λ/ξ がランダウ・ゼナー公式の指数を決めている (図 10(b))。この公式では、トンネル確率は電場 E に関する偶関数になっており、電場の向きによってトンネル確率が変化することはない。

反転対称性の破れた系においては、ブロッホ電子のベリー接続は一般にノンゼロになるため、この幾何学的位相の効果によりランダウ・ゼナー公式が変更を受ける可能性がある。そこで私達は反転対称性の破れた系においてトンネル確率を解析し、幾何学位相の効果を調べた⁵⁶⁾。ランダウ・ゼナー公式の導出法としては、Dykhne-Davis-Pechukas (DDP) 法がよく知られている。DDP 法では、 k 空間を複素平面に解析接続して遷移確率振幅を調べ、確率振幅を表す積分の鞍点法で解析する。これにより確率振幅への主たる寄与は、複素平面上でギャップが閉じる点 k_c で与えられることが示される。(絶縁体なので実 k 軸上では常にギャップが開いているが、複素平面上ではギャップのゼロ点が存在する。) この解析において幾何学位相の効果を考慮に入れることで、反転対称性の破れた系

におけるトンネル確率の公式

$$P \sim \exp \left[2\text{Im} \int_{\mathcal{R}k_c}^{k_c} dk \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{E} - R \right) \right], \quad (36)$$

が得られた。ここで、 $\mathcal{R}k_c$ は k_c の実部、添字 1,2 は価電子帯・伝導帯を表し、 R はシフトベクトルである。おもしろいのはシフト電流の表式にあらわれた R が異なる現象であるトンネリング現象にも現れることである。さらに、指数内の被積分関数の第一項と第二項で E のべきが異なるため、 E の正負で第二項のトンネル確率への寄与が異なり、トンネル確率は電場の向きに依存する（非相反性を示す）こととなる。（第一項は $1/E$ を含むため E の正負で符号変化するように一見思えるが、 E の正負で考えるべきゼロギャップ点 k_c の位置が上半平面と下半平面で異なるため、むしろ第二項が非相反性を示すのである。）この非相反性は、図 10(c) に示すように、価電子帯から伝導帯へとトンネルすることにより、波束の位置がセル内でずれるためトンネルバリアの厚さ左右で実効的に異なるためにあらわれると理解することができる。

一般に、非線形電流応答を電場 E および周波数 ω の平面で考えることができる。この観点では、シフト電流は E が小さく ω の大きい（～バンドギャップ程度）の AC 領域での非線形電流応答であり、（非相反）トンネリング現象は E が大きく $\omega = 0$ の DC 領域での非線形応答であると捉えることができる。一方、 $E - \omega$ 平面で考えると、AC 領域における多光子吸収による光学遷移と、DC 領域におけるランダウゼナー・トンネリング現象は、実はクロスオーバーでつながっていることが知られている⁵⁷⁾。この章で見てきたように、これら 2 種類の領域であらわれる非線形応答現象がともに、ブロッホ電子の幾何学的性質を反映したシフトベクトル R によって記述されるというのは大変興味深い。これらのことから、シフト電流と非相反トンネリングも、 $E - \omega$ 平面におけるクロスオーバーによって深く関連した非相反現象であることが示唆される。

§ 6 まとめと今後の展望

上述のように、量子物質の非相反応答は豊富な物理を包含している。反転対称性 $\mathcal{P}$ はもちろんのこと、時間反転に対する対称性が重要な役割を果たす。時間の向きの反転 $t \rightarrow -t$ に対する対称性の破れは、磁場などのミクロなハミルトニアンに入ってくる $\mathcal{T}$ の

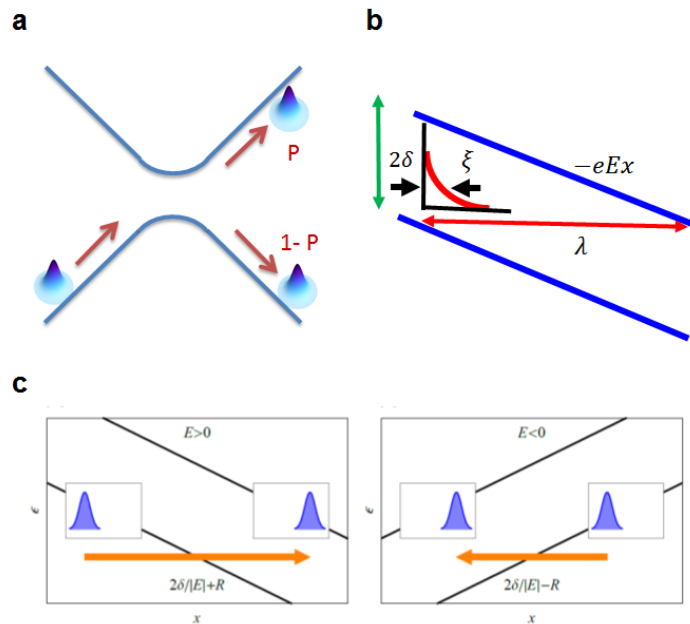


図 10 (a) ランダウ・ゼナー・トンネリング。電場により、ブロッホ波束が運動量空間で駆動され、バンドギャップにおいて価電子バンドから伝導バンドに一部トンネルする。(b) トンネリングの実空間描像。波動関数の局在長 ξ とトンネル障壁の厚み λ の比でトンネル確率が決まる。(c) 反転対称性の破れた系における非相反トンネリング現象。バンド間を移り変わることにより波束の中心位置がシフトベクトル R だけずれる。このことから、右向きにトンネルする場合と左向きにトンネルする場合で、トンネル障壁が実効的に R だけ変化し、非相反性があらわれる。⁵⁶⁾ より転載。

破れの他に、散逸に伴う不可逆性というマクロな系特有のものもある。後者は、量子系に古典的な側面を導入することで波動を局在させ粒子性を強める働きをするが、ラチェットの問題でそれが典型的に現れた。電子は大きなフェルミエネルギーを持つことでその波動性がフェルミ縮退によって強固に保護されている。このために波動描像が前面に出ることで非相反性は抑えられている。これが反転対称性の破れが金属の物性において顕著に現れない原因であるが、半導体のようにフェルミエネルギーが小さく、なおかつスピン軌道相互作用が強い物質ではこれが顔を出す。また、電子が対になってクーパーペアという擬ボゾンを形成するとその「運動エネルギー」は小さくなって古典性を獲得することでやはり非相反性を増大させる。粒子性を増大させるのは、摩擦だけではない。電子間の相互作用はモット絶縁体に代表されるように電子を局在させることで粒子描像を押し出す。つまり、電子相関は非相反性を助ける方向に働く。翻って考えると、p n 接合の整流作用でもその機構は空乏層の幅が電場の方向によって異なることにあり、クーロン相互作用が本質であることがわかる。

それでは、波動描像では全く非相反応答は期待できないか、ということそうではない。強

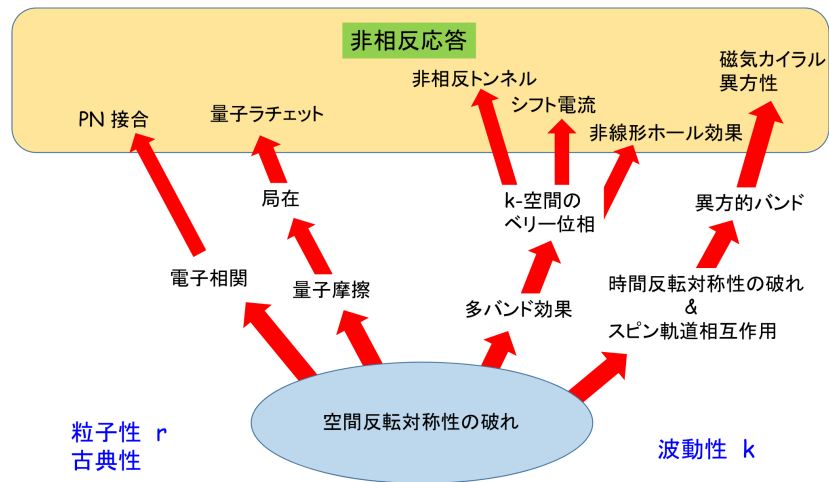


図 11 非線形非相応答の全体像。量子力学における波動性と粒子性（古典性）の相補性が 反転対称性の破れた系で、様々な形で非相応答に現れることがわかる。

誘電体の理論でも知られているように反転対称性の破れは多バンド効果、具体的にはベリー位相としてエンコードされており、この幾何学的性質が非相反性をもたらす。それが最も顕著に現れたのが光によるバンド間遷移に伴うシフトカレントであり、そこでは遷移に伴う波束のシフトが外部電場なしに直流電流を生じさせる。このベリー位相は、光によらずとも d c の電場による Landau-Zener トンネル過程にも現れ、非摂動的な過程では 1 粒子近似でも非相反性が生じることがわかる。ベリー位相が $\partial/\partial k$ と関係していることを思い出すと、これは波動描像における実空間座標の表現であると見なすことができるであろう。これらの考察を図 11 にまとめて示した。

以上のように、非相反性は量子論における波動性と粒子性という基本的な問題の様々な側面を照らし出す興味深い問題であることがわかる。線形応答理論から一歩踏み出して、2 次の応答を考えただけでこれだけ豊富な物理が展開されることは一驚に値する。非線形現象の研究は、散逸構造やカオス、同期現象、など広範に為されているが、そのほとんどが古典力学を基盤としており、量子性と絡んだ非線形現象の研究は今後も発展するものと思われる。読者の興味を少しでも喚起できれば著者の喜びとするところである。

謝辞

共同研究者である十倉好紀、岩佐義宏、川崎雅司、石塚大晃、井出上敏也、北村想太、中村優男、五月女真人、小川直毅、星野晋太郎、若月良平、濱本敬大、Takamori Park の各氏に感謝します。また、これらの仕事は JST CREST Grant Number JPMJCR1874, JPMJCR16F1 および JPMJCR19T3, Japan、JST PRESTO Grant Number JPMJPR19L9 と、JSPS KAKENHI Grant numbers 18H03676 および 26103006 の支援を受けています。。

〔参考文献〕

- 1) M. Gardner, "The New Ambidextrous Universe: Symmetry and Asymmetry from Mirror Reflections to Superstrings", 3rd revised Edition (Dover, 2005).
- 2) Y. Tokura and N. Nagaosa, Nat. Comm. **9**, 3740 (2018)
- 3) L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
- 4) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
- 5) G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, Nature **390**, 493 (1997).
- 6) G. L. J. A. Rikken, J. Folling, P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **87**, 236602 (2001).
- 7) V. Krstić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. J. A. Rikken, J. Chem. Phys. **117**, 11315 (2002).
- 8) G. L. J. A. Rikken, P. Wyder, Phys. Rev. Lett. **94**, 016601 (2005).
- 9) F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G. L. J. A. Rikken, N. Avarvari, Nat. Commun. **5**, 3757 (2014).
- 10) T. Ideue et al., Nat. Phys. **13**, 578 (2017).
- 11) T. Morimoto and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **117**, 146603 (2016).
- 12) M. Tinkham, Introduction to Superconductivity" (McGraw-Hill, New York, 1996).
- 13) R. Wakatsuki et al., Sci. Adv. **3**, e1602390 (2017).
- 14) B.I. Halperin and D.R. Nelson, J. Low Temp. Phys. **36**, 599 (1979).
- 15) S. Hoshino, R. Wakatsuki, K. Hamamoto, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **98**, 054510 (2018).
- 16) K. Yasuda et al., Nature Communications **10**, 2734 (2019).
- 17) J. B. Majer, J. Peguiron, M. Grifoni, M. Tussveld, and J. E. Mooij, Phys. Rev. Lett. **90**, 056802 (2003).

- 18) H. Linke, T. E. Humphrey, A. Löfgren, A. O. Sushkov, R. Newbury, R. P. Taylor, and P. Omling, *Science*, **286**, 2314 (1999).
- 19) R. Menditto, H. Sickinger, M. Weides, H. Kohlstedt, D. Koelle, R. Kleiner, and E. Goldobin, *Phys. Rev. E* **94**, 042202 (2016).
- 20) U. Weiss, “Quantum Dissipative Systems”, (World Scientific, 2012).
- 21) A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Ann. Phys. (N.Y.)* **149**, 374 (1983).
- 22) A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, Matthew P. A. Fisher, Anupam Garg, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).
- 23) A. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1506 (1983).
- 24) F. Guinea, V. Hakim, and A. Muramatsu, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 263 (1985).
- 25) F. Guinea, *Phys. Rev. B* **32**, 7518 (1985).
- 26) M. P. A. Fisher and W. Zwerger, *Phys. Rev. B* **32**, 6190 (1985).
- 27) W. Zwerger, *Phys. Rev. B* **35**, 4737 (1987).
- 28) C.L. Kane and M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1220 (1992).
- 29) C.L. Kane and M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. B* **46**, 15233 (1992).
- 30) A. Furusaki and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **47**, 4631 (1993).
- 31) 非対称ポテンシャル中の加速粒子の問題は強結合極限でインスタントンを用いたトンネル確率の計算がなされている。P. Jung, J. G. Kissner, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3436 (1996); P. Reimann, M. Grifoni, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 10 (1997); S. Yukawa, M. Kikuchi, G. Tatara, and H. Matsukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 2953 (1997); G. Tatara, M. Kikuchi, S. Yukawa, and H. Matsukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1090 (1998); P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, P. Hänggi, J.M. Rubi, and A. Pérez-Madrid, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 010602 (2001). などがある。
- 32) Keita Hamamoto, Takamori Park, Hiroaki Ishizuka, and Naoto Nagaosa, *Phys. Rev. B* **99**, 064307 (2019).
- 33) S. Scheidl, and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **65**, 195305 (2002).
- 34) T. Morimoto and N. Nagaosa, *Sci. Rep.* **8**, 2973 (2018).

- 35) S. Onoda, N. Sugimoto, and N. Nagaosa, *Progress of Theoretical Physics* **116**, 61 (2006).
- 36) N. Sugimoto, S. Onoda, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **78**, 155104 (2008).
- 37) Q. Niu, D. J. Thouless, and Y.-S. Wu, *Phys. Rev. B* **31**, 3372 (1985).
- 38) Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **38**, 2215 (1988).
- 39) T. Mitani, Y. Kaneko, S. Tanuma, Y. Tokura, T. Koda, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **35**, 427 (1987).
- 40) R. Resta, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- 41) N. Nagaosa and T. Morimoto, *Advanced Materials* **29**, 1603345 (2017).
- 42) T. Morimoto and N. Nagaosa, *Science Advances* **2**, e1501524 (2016).
- 43) R. von Baltz, W. Kraut, *Phys. Rev. B* **23**, 5590 (1981).
- 44) J. E. Sipe, A. I. Shkrebtii, *Phys. Rev. B* **61**, 5337 (2000).
- 45) M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, and N. Ogawa, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116**, 1929 (2019).
- 46) T. Morimoto, N. Nagaosa. *Phys. Rev. B* **94**, 035117 (2016).
- 47) T. Morimoto, N. Nagaosa. *Phys. Rev. B* in press. arXiv:1910.05182.
- 48) T. Morimoto, M. Nakamura, M. Kawasaki, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 267401 (2018).
- 49) M. Nakamura, H. Hatada, Y. Kaneko, N. Ogawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 232901 (2018).
- 50) S. M. Young and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116601 (2012).
- 51) S. M. Young, F. Zheng, and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 236601 (2012).
- 52) M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, and N. Ogawa, *Applied Physics Letters* **114**, 151101 (2019).
- 53) A. M. Cook, B. M. Fregoso, F. De Juan, S. Coh, and J. E. Moore, *Nature com-*

- munications **8**, 14176 (2017).
- 54) T. Rangel, B. M. Fregoso, B. S. Mendoza, T. Morimoto, J. E. Moore, and J. B. Neaton, Phys. Rev. Lett. **119**, 067402 (2017).
- 55) Y. Zhang, H. Ishizuka, J. van den Brink, C. Felser, B. Yan, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **97**, 241118 (2018).
- 56) S. Kitamura, N. Nagaosa, and T. Morimoto, arxiv:1908.00819.
- 57) 例えば、レビューとして T. Oka, S. Kitamura, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **10**, 387-408 (2019) が挙げられる。