超伝導 GL 理論の微視的な導出 (実空間描像に基づいて)

角田 峻太郎

2025 年 6 月 30 日

概要

超伝導の Ginzburg–Landau (GL) 理論を、Gor'kov 方程式に基づいて微視的に導出する [1–3]。

1　準備

1.1　ハミルトニアンと基本的な仮定

$c_{\boldsymbol{x},\zeta}$ を位置 $\boldsymbol{x}$ に局在した自由度 ζ $(=1,\dots,d)$ をもつ電子の消滅演算子とする。これを用いて、次の超伝導平均場ハミルトニアンを考える。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\mathrm{MF}} = &\sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'}\sum_{\zeta,\zeta'} H_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')_{\zeta,\zeta'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')} c^\dagger_{\boldsymbol{x},\zeta} c_{\boldsymbol{x}',\zeta'} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}'}\sum_{\zeta,\zeta'} \left[\Delta(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')_{\zeta,\zeta'} c^\dagger_{\boldsymbol{x},\zeta} c^\dagger_{\boldsymbol{x}',\zeta'} + \Delta(\boldsymbol{x}',\boldsymbol{x})^*_{\zeta',\zeta} c_{\boldsymbol{x},\zeta} c_{\boldsymbol{x}',\zeta'}\right]\end{aligned} \tag{1}$$

ここで、$\hat{H}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') = \hat{H}_0(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')$ は並進対称性をもつ一体のハミルトニアンであり、化学ポテンシャル項を含むものとする。[1][2] 外部磁場を印加した際のベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})$ による影響はパイエルス位相の形で取り込まれており、

$$\phi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}') = \frac{e}{\hbar c}\int_{\boldsymbol{x}}^{\boldsymbol{x}'} \mathrm{d}\boldsymbol{x}_1 \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{x}_1) \tag{2}$$

である。秩序変数は 2 体相互作用 $V(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')_{\zeta\zeta'\zeta_1\zeta_2}$ を用いて

$$\Delta(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')_{\zeta,\zeta'} = \sum_{\zeta_1,\zeta_2} V(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')_{\zeta\zeta'\zeta_1\zeta_2} \left\langle c_{\boldsymbol{x},\zeta_1} c_{\boldsymbol{x}',\zeta_2}\right\rangle \tag{3}$$

と表されているとする。

以下、本稿では次の 4 つの仮定を置いて議論する：

1) 金属結晶の強束縛模型などを想定している。
2) 以降、行列はハット (^) を付けて表す。

(i) 相互作用バーテックスのフーリエ成分を分離型の引力 $V(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')_{\zeta\zeta'\zeta_1\zeta_2} = -V\phi(\boldsymbol{k})_{\zeta,\zeta'}\phi(\boldsymbol{k}')^*_{\zeta_1,\zeta_2}$ で定義する ($V > 0$)。[3] 基底関数は $\hat{\phi}(\boldsymbol{k}) = -\hat{\phi}(-\boldsymbol{k})^{\mathrm{T}}$ を満たすものとし、その規格化条件は $\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{tr}[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger] = (\text{スピン自由度}) = 2$ とする。

(ii) 磁場侵入長 λ はフェルミ運動量の逆数 $1/k_{\mathrm{F}}$ よりも十分長い。

(iii) 系は超伝導転移近傍の温度にある ($T \approx T_{\mathrm{c}}$) とし、秩序変数の大きさ $|\eta|$ は転移温度に対応するエネルギースケール $k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}$ に比べて十分小さいものとする。

(iv) 秩序変数は一様、または十分ゆるやかに空間変化するものとする。すなわち、$|\boldsymbol{Q}|$ は絶対零度でのコヒーレンス長の逆数 $1/\xi_0$ に比べて十分小さい。

1.2 Gor'kov 方程式

松原グリーン関数を

$$G(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\tau)_{\zeta,\zeta'} = -\langle T_\tau c_{\boldsymbol{x},\zeta}(\tau)c^\dagger_{\boldsymbol{x}',\zeta'}\rangle, \quad F(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\tau)_{\zeta,\zeta'} = -\langle T_\tau c_{\boldsymbol{x},\zeta}(\tau)c_{\boldsymbol{x}',\zeta'}\rangle \tag{4}$$

で定義する。ただし、$c_{\boldsymbol{x},\zeta}(\tau) := \mathrm{e}^{\tau\mathcal{H}_{\mathrm{MF}}}c_{\boldsymbol{x},\zeta}\mathrm{e}^{-\tau\mathcal{H}_{\mathrm{MF}}}$ である。松原振動数 $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$ [$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ は逆温度] によるフーリエ級数を

$$\hat{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) = \int_0^\beta \mathrm{d}\tau\, \hat{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n\tau}, \quad \hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) = \int_0^\beta \mathrm{d}\tau\, \hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\tau)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n\tau} \tag{5}$$

によって導入すると、次の Gor'kov 方程式が得られる：

$$\begin{bmatrix} \hat{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) & \hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) \\ -\hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n)^* & -\hat{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n)^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n)^* \end{bmatrix}$$
$$+ \sum_{\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2} \begin{bmatrix} \hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}_1;\omega_n) & \hat{0} \\ \hat{0} & -\hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}_1;\omega_n)^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{0} & \hat{\Delta}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2) \\ -\hat{\Delta}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)^* & \hat{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{G}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n) & \hat{F}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n) \\ -\hat{F}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n)^* & -\hat{G}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n)^* \end{bmatrix} \tag{6}$$

ここで $\hat{\bar{G}}_0$ は外部磁場 $\boldsymbol{B} = \nabla\times\boldsymbol{A}$ のもとでの自由電子のグリーン関数である。Gor'kov 方程式 (6) を成分表示すると、

$$\hat{G}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) = \hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) - \sum_{\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2} \hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}_1;\omega_n)\hat{\Delta}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)\hat{F}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n)^* \tag{7a}$$

$$\hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n) = -\sum_{\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2} \hat{\bar{G}}_0(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}_1;\omega_n)\hat{\Delta}(\boldsymbol{x}_1,\boldsymbol{x}_2)\hat{G}(\boldsymbol{x}_2,\boldsymbol{x}';\omega_n)^* \tag{7b}$$

となる。また、異常グリーン関数 $\hat{F}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n)$ を用いると、ギャップ方程式 (3) は

$$\Delta(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}')_{\zeta,\zeta'} = T\sum_{\omega_n}\sum_{\zeta_1,\zeta_2} V(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}')_{\zeta\zeta'\zeta_1\zeta_2}F(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n)_{\zeta_1,\zeta_2} \tag{8}$$

3) ここでは 1 成分超伝導を考えている。多成分超伝導の場合は複数の V や $\hat{\phi}(\boldsymbol{k})$ を考える必要があり、より複雑になる。

と書くことができる。

仮定 (ii) より、自由電子のグリーン関数は相対座標 $\boldsymbol{r} := \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}'$ および重心座標 $\boldsymbol{R} := (\boldsymbol{x} + \boldsymbol{x}')/2$ を用いて

$$\hat{\mathcal{G}}_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}'; \omega_n) \simeq \hat{G}_0(\boldsymbol{r}; \omega_n) \exp\left[\mathrm{i}\frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \cdot \boldsymbol{r}\right] \tag{9a}$$

$$\hat{G}_0(\boldsymbol{r}; \omega_n) := \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \left[\mathrm{i}\omega_n \hat{\mathbf{1}} - \hat{H}_0(\boldsymbol{k})\right]^{-1}, \quad \hat{H}_0(\boldsymbol{k}) := \sum_{\boldsymbol{r}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \hat{H}_0(\boldsymbol{r}) \tag{9b}$$

と近似することができる (N は単位胞の数を表す)。

2 Ginzburg–Landau 理論の導出

2.1 Wigner 表示

実空間表示の秩序変数について、相対座標に関するフーリエ変換を実行することで Wigner 表示を得る：

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}') = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \hat{\Delta}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}) \tag{10a}$$

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{r}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \hat{\Delta}\left(\boldsymbol{R} + \frac{\boldsymbol{r}}{2}, \boldsymbol{R} - \frac{\boldsymbol{r}}{2}\right) \tag{10b}$$

仮定 (iv) より、秩序変数の空間依存性は十分ゆるやかであるので、重心座標 $\boldsymbol{R}$ に関する変化のみを考えればよい。Wigner 表示および仮定 (i) を用いると、ギャップ方程式 (8) は

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}) = -\frac{TV}{N}\hat{\phi}(\boldsymbol{k}) \sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}'} \mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')^{\dagger} \hat{F}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}'; \omega_n)\right] \tag{11}$$

と書き直すことができる。ここで

$$\eta(\boldsymbol{R}) := -\frac{TV}{N}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}} \mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^{\dagger} \hat{F}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}; \omega_n)\right] \tag{12}$$

とおくと、$\hat{\Delta}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{k}) = \eta(\boldsymbol{R})\hat{\phi}(\boldsymbol{k})$ となり、重心座標に依存する部分と相対運動量に依存する部分を分離することができる。

秩序変数の Wigner 表示および Gor'kov 方程式 (7) を用いると、松原グリーン関数は

$$\begin{aligned}
&\hat{G}\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}'; \omega_n\right) \\
&= \hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}'; \omega_n\right) - \sum_{\boldsymbol{r}_{12}, \boldsymbol{R}_{12}} \hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{R}_{12} + \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}; \omega_n\right) \hat{\Delta}\left(\boldsymbol{R}_{12} + \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}, \boldsymbol{R}_{12} - \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}\right) \hat{F}\left(\boldsymbol{R}_{12} - \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}, \boldsymbol{x}'; \omega_n\right)^{*} \\
&= \hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{x}'; \omega_n\right) - \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{r}_{12}, \boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k}'} \eta(\boldsymbol{R}_{12}) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}} \hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{R}_{12} + \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}; \omega_n\right) \hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{F}\left(\boldsymbol{R}_{12} - \frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}, \boldsymbol{x}'; \omega_n\right)^{*}
\end{aligned} \tag{13}$$

$$
\begin{aligned}
&\hat{F}\left(\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}';\omega_n\right)\\
&=-\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\Delta}\left(\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}\right)\hat{G}\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{x}';\omega_n\right)^*\\
&=-\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k}'}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}}\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{x},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{G}\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{x}';\omega_n\right)^*
\end{aligned}
\tag{14}
$$

と表せる [$\boldsymbol{r}_{12}:=\boldsymbol{x}_1-\boldsymbol{x}_2$, $\boldsymbol{R}_{12}:=(\boldsymbol{x}_1+\boldsymbol{x}_2)/2$ と定義した]。

2.2 秩序変数の展開

以下、Gor'kov 方程式 (7) および式 (14) を用いて式 (12) の右辺を η の 3 次までで展開していくと

$$
\begin{aligned}
(\text{右辺})&=-\frac{TV}{N}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{k}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{F}\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)\right]\\
&=\frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}}\\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{G}\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)^*\right]\\
&=\frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}}\\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)^*\right]\\
&\quad-\frac{TV}{N^3}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{r}_{34},\boldsymbol{R}_{34}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}''}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\eta(\boldsymbol{R}_{34})^*\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}-\mathrm{i}\boldsymbol{k}''\cdot\boldsymbol{r}_{34}}\\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}_{34}+\frac{\boldsymbol{r}_{34}}{2};\omega_n\right)^*\right.\\
&\qquad\qquad\left.\times\,\hat{\phi}(\boldsymbol{k}'')^*\hat{F}\left(\boldsymbol{R}_{34}-\frac{\boldsymbol{r}_{34}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)\right]\\
&\simeq\frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}}\\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)^*\right]\\
&\quad-\frac{TV}{N^4}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{r}_{34},\boldsymbol{R}_{34}}\sum_{\boldsymbol{r}_{56},\boldsymbol{R}_{56}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}'',\boldsymbol{k}'''}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\eta(\boldsymbol{R}_{34})^*\eta(\boldsymbol{R}_{56})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}''\cdot\boldsymbol{r}_{34}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'''\cdot\boldsymbol{r}_{56}}\\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2},\boldsymbol{R}_{12}+\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2},\boldsymbol{R}_{34}+\frac{\boldsymbol{r}_{34}}{2};\omega_n\right)^*\right.\\
&\qquad\qquad\left.\times\,\hat{\phi}(\boldsymbol{k}'')^\dagger\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{34}-\frac{\boldsymbol{r}_{34}}{2},\boldsymbol{R}_{56}+\frac{\boldsymbol{r}_{56}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}''')\hat{\mathcal{G}}_0\left(\boldsymbol{R}_{56}-\frac{\boldsymbol{r}_{56}}{2},\boldsymbol{R}-\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)^*\right]
\end{aligned}
\tag{15}
$$

のようになる。最後の変形では第 2 項で $\boldsymbol{k}''\to-\boldsymbol{k}''$ としており、また $\hat{G}\to\hat{\mathcal{G}}_0$ の置き換えを行っていることから近似となっている。

2.2.1 秩序変数の 1 次項

いま、式 (9) を用いると、式 (15) 第 1 項は以下のように変形できる：

$$
\begin{aligned}
&[\text{式 (15) 第 1 項}] \\
&\simeq \frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}} \\
&\qquad\times\exp\left[\mathrm{i}\frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2}-\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}\right)\right]\exp\left[-\mathrm{i}\frac{e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}-\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2}\right)\right] \\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^{\dagger}\hat{G}_0\left(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2}-\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{G}_0\left(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}-\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2};\omega_n\right)^{*}\right] \\
&= \frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12},\boldsymbol{R}_{12}}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\exp\left[-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R})\right]\eta(\boldsymbol{R}_{12})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}_{12}} \\
&\qquad\times\frac{1}{N^2}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot(\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2}-\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2})}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\frac{\boldsymbol{r}_{12}}{2}-\boldsymbol{R}+\frac{\boldsymbol{r}}{2})}\,\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^{\dagger}\hat{G}_0(\boldsymbol{k}_1;\omega_n)\,\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{G}_0(\boldsymbol{k}_2;\omega_n)^{*}\right] \\
&= \frac{TV}{N^4}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\sum_{\boldsymbol{k}_1,\boldsymbol{k}_2}\sum_{\boldsymbol{r}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\frac{\boldsymbol{k}_1}{2}+\frac{\boldsymbol{k}_2}{2})\cdot\boldsymbol{r}}\sum_{\boldsymbol{r}_{12}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'-\frac{\boldsymbol{k}_1}{2}+\frac{\boldsymbol{k}_2}{2})\cdot\boldsymbol{r}_{12}}\sum_{\boldsymbol{R}_{12}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2)\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R})} \\
&\qquad\times\exp\left[-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R})\right]\eta(\boldsymbol{R}_{12})\,\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^{\dagger}\hat{G}_0(\boldsymbol{k}_1;\omega_n)\,\hat{\phi}(\boldsymbol{k}')\hat{G}_0(\boldsymbol{k}_2;\omega_n)^{*}\right]
\end{aligned}
$$

$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_{12}$ の和を実行すると、$\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}_1=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}, \boldsymbol{k}_2=-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q}$ とできて

$$
\begin{aligned}
&= \underline{\frac{TV}{N^2}\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{Q}}\sum_{\boldsymbol{R}_{12}}\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R})}\exp\left[-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot(\boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R})\right]\eta(\boldsymbol{R}_{12})} \\
&\qquad\times\mathrm{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^{\dagger}\hat{G}_0(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n)\,\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n)^{*}\right]
\end{aligned}
\tag{16}
$$

となる。ここで $\bar{\boldsymbol{R}} := \boldsymbol{R}_{12}-\boldsymbol{R}$ とし、$\eta(\boldsymbol{R}_{12})=\eta(\boldsymbol{R}+\bar{\boldsymbol{R}})$ を点 $\boldsymbol{R}$ のまわりで展開すると

$$
\begin{aligned}
\eta(\boldsymbol{R}_{12}) &= \eta(\boldsymbol{R})+\bar{\boldsymbol{R}}\cdot\left.\frac{\partial\eta(\boldsymbol{R}')}{\partial\boldsymbol{R}'}\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}}+\frac{1}{2}\left.\left(\bar{\boldsymbol{R}}\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}'}\right)^2\eta(\boldsymbol{R}')\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}}+\cdots \\
&= \left.\exp\left(\bar{\boldsymbol{R}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{R}'}\right)\eta(\boldsymbol{R}')\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}}
\end{aligned}
\tag{17}
$$

であるから、式 (16) の下線部は $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{R}} := \nabla_{\boldsymbol{R}}-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})$ を用いると

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}\exp\left[-\mathrm{i}\frac{2e}{\hbar c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\cdot\bar{\boldsymbol{R}}\right]\eta(\boldsymbol{R}_{12}) \\
&= \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}\left.\exp\left(\bar{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{R}'}\right)\eta(\boldsymbol{R}')\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}} \\
&= \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}\sum_{n=0}^{\infty}\left.\frac{1}{n!}(\bar{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{R}'})^n\eta(\boldsymbol{R}')\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}} \\
&= \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}\eta(\boldsymbol{R})+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{-1}{2\mathrm{i}}\right)^n\sum_{\mu_1,\ldots,\mu_n}\left.\frac{\partial^n\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}}{\partial Q_{\mu_1}\cdots\partial Q_{\mu_n}}D^{\mu_1}_{\boldsymbol{R}'}\cdots D^{\mu_n}_{\boldsymbol{R}'}\eta(\boldsymbol{R}')\right|_{\boldsymbol{R}'=\boldsymbol{R}}
\end{aligned}
\tag{18}
$$

と書くことができる。仮定 (iv) より秩序変数の空間変化は十分ゆるやかであるから、微分 $\boldsymbol{D}_{\boldsymbol{R}'}$ について 4 次まで展開し、それより高次の項は無視して考える。微分の n 次項に対し、部分積分を n 回

実行すると

$$
\begin{aligned}
&[\text{式 (15) 第 1 項}] \\
&\simeq \frac{TV}{N^2}\eta(\boldsymbol{R}) \sum_{\omega_n} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{Q}} \sum_{\bar{\boldsymbol{R}}} \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}} \operatorname{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)^*\right] \\
&\quad + \frac{TV}{N^2}\sum_{n=1}^{4}\frac{1}{n!}\left(\frac{-1}{2\mathrm{i}}\right)^n \sum_{\mu_1,\ldots,\mu_n}\left[D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_1}\cdots D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_n}\eta(\boldsymbol{R})\right] \\
&\qquad \times \sum_{\omega_n} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{Q}} \sum_{\bar{\boldsymbol{R}}} \frac{\partial^n \mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\bar{\boldsymbol{R}}}}{\partial Q_{\mu_1}\cdots\partial Q_{\mu_n}} \operatorname{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)^*\right] \\
&= \frac{TV}{N}\eta(\boldsymbol{R}) \sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}} \operatorname{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k};\omega_n\right)^*\right] \\
&\quad + \frac{TV}{N}\sum_{n=1}^{4}\frac{1}{n!(2\mathrm{i})^n} \sum_{\mu_1,\ldots,\mu_n}\left[D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_1}\cdots D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_n}\eta(\boldsymbol{R})\right] \\
&\qquad \times \sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial^n}{\partial Q_{\mu_1}\cdots\partial Q_{\mu_n}} \operatorname{tr}\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)^*\right]\Bigg|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{0}}
\end{aligned} \tag{19}
$$

が得られる。

2.2.2 秩序変数の 3 次項

式 (15) の第 2 項は空間微分を無視すると、[4]

$$
[\text{式 (15) 第 2 項}] \simeq -\frac{TV}{N}|\eta(\boldsymbol{R})|^2\eta(\boldsymbol{R}) \sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}} \operatorname{tr}\left\{\left[\hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k};\omega_n\right)^*\right]^2\right\} \tag{20}
$$

となる。

2.2.3 まとめ

以下、表記の簡潔さのため

$$
\hat{X}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{Q};\omega_n) := \hat{\phi}(\boldsymbol{k})^\dagger \hat{G}_0\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)\hat{\phi}(\boldsymbol{k})\hat{G}_0\left(-\boldsymbol{k}+\boldsymbol{Q};\omega_n\right)^* \tag{21}
$$

と定義しておく。式 (19) および (20) より、式 (12) は秩序変数の 3 次・空間微分の 4 次までで

$$
\begin{aligned}
\eta(\boldsymbol{R}) &= \frac{TV}{N}\eta(\boldsymbol{R})\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}}\operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{0};\omega_n)\right] - \frac{TV}{N}|\eta(\boldsymbol{R})|^2\eta(\boldsymbol{R})\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}}\operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{0};\omega_n)^2\right] \\
&\quad + \frac{TV}{N}\sum_{n=1}^{4}\frac{1}{n!(2\mathrm{i})^n}\sum_{\mu_1,\ldots,\mu_n}\left[D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_1}\cdots D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_n}\eta(\boldsymbol{R})\right]\sum_{\omega_n}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial^n}{\partial Q_{\mu_1}\cdots\partial Q_{\mu_n}}\operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{Q};\omega_n)\right]\Bigg|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{0}}
\end{aligned} \tag{22}
$$

と表される。これより、次の GL 方程式が導かれる：

$$
c^{(2)}\eta(\boldsymbol{R}) + c^{(4)}|\eta(\boldsymbol{R})|^2\eta(\boldsymbol{R}) + \sum_{n=1}^{4}\sum_{\mu_1,\ldots,\mu_n} c^{(2)}_{\mu_1\ldots\mu_n} D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_1}\cdots D_{\boldsymbol{R}}^{\mu_n}\eta(\boldsymbol{R}) = 0 \tag{23}
$$

4） 状況によってはこちらも空間微分を考慮する必要があるが、計算は煩雑になる。

各係数は以下のように定義される。

$$c^{(2)} = \frac{1}{V} - \frac{T}{N} \sum_{\omega_n} \sum_{\boldsymbol{k}} \operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{0}; \omega_n)\right] \tag{24a}$$

$$c^{(4)} = \frac{T}{N} \sum_{\omega_n} \sum_{\boldsymbol{k}} \operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{0}; \omega_n)^2\right] \tag{24b}$$

$$c^{(2)}_{\mu_1 \dots \mu_n} = -\frac{1}{n!(2\mathrm{i})^n} \frac{T}{N} \sum_{\omega_n} \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial^n}{\partial Q_{\mu_1} \cdots \partial Q_{\mu_n}} \operatorname{tr}\left[\hat{X}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{Q}; \omega_n)\right]\Bigg|_{\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{0}} \tag{24c}$$

GL 方程式 (23) は、自由エネルギー汎関数

$$\mathcal{F}[\eta(\boldsymbol{R})] = \frac{1}{\Omega} \int \mathrm{d}\boldsymbol{R} \left[c^{(2)} |\eta(\boldsymbol{R})|^2 + \frac{1}{2} c^{(4)} |\eta(\boldsymbol{R})|^4 + \sum_{n=1}^{4} \sum_{\mu_1, \dots, \mu_n} c^{(2)}_{\mu_1 \dots \mu_n} \eta(\boldsymbol{R})^* D^{\mu_1}_{\boldsymbol{R}} \cdots D^{\mu_n}_{\boldsymbol{R}} \eta(\boldsymbol{R})\right] \tag{25}$$

を用いて、$\delta\mathcal{F}/\delta\eta^* = 0$ とも表せる。

3　具体例：4 回対称な系

以下では外部磁場を印加していないものとし、ベクトルポテンシャル $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) = \boldsymbol{0}$ とする。点群 $4mm$ に属する 2 次元系を考えると、対称性より空間微分の奇数次項は消え、偶数次項の係数は

$$c^{(2)}_{XX} = c^{(2)}_{YY}, \quad c^{(2)}_{XY} = 0 \tag{26}$$

$$c^{(2)}_{XXXX} = c^{(2)}_{YYYY}, \quad c^{(2)}_{XXYY} = c^{(2)}_{XYXY} = c^{(2)}_{XYYX} = c^{(2)}_{YXXY} = c^{(2)}_{YXYX} = c^{(2)}_{YYXX}, \quad c^{(2)}_{XYYY} = c^{(2)}_{YXXX} = \cdots = 0 \tag{27}$$

となる。したがって、自由エネルギー汎関数 (25) に部分積分を実行すると

$$\mathcal{F}[\eta(\boldsymbol{R})] = \frac{1}{\Omega} \int \mathrm{d}\boldsymbol{R} \left[\alpha |\eta(\boldsymbol{R})|^2 + \beta |\eta(\boldsymbol{R})|^4 + \kappa |\nabla_{\boldsymbol{R}} \eta(\boldsymbol{R})|^2 + \delta |\nabla^2_{\boldsymbol{R}} \eta(\boldsymbol{R})|^2 + \delta' |\partial_X \partial_Y \eta(\boldsymbol{R})|^2\right] \tag{28}$$

と表すことができる。ただし、各係数は

$$\alpha = c^{(2)}, \quad \beta = \frac{1}{2} c^{(4)}, \quad \kappa = -c^{(2)}_{XX}, \quad \delta = c^{(2)}_{XXXX}, \quad \delta' = 6c^{(2)}_{XXYY} - 2c^{(2)}_{XXXX} \tag{29}$$

で与えられる。

参考文献

[1]L. P. Gor'kov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **36**, 1918 (1959), [Sov. Phys. JETP **36**, 1364 (1959)].

[2]Y. Ren, J.-H. Xu, and C. S. Ting, Phys. Rev. Lett. **74**, 3680 (1995).

[3]D. L. Feder and C. Kallin, Phys. Rev. B **55**, 559 (1997).