УДК 537

О ДЕТАЛЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЫВОДА УРАВНЕНИЙ ГИНЗБУРГА–ЛАНДАУ

А. В. Дмитриев, В. Нольтинг

(*кафедра физики низких температур*)

В статье дан анализ процедуры термодинамического вывода уравнений Гинзбурга–Ландау. В оригинальной работе эта процедура была изложена довольно кратко. Не все существенные моменты вывода оказались освещены и в имеющихся учебниках и монографиях по сверхпроводимости, к тому же в различных книгах дается разная интерпретация физического содержания отдельных шагов. В настоящей работе подробно рассмотрены все этапы получения уравнений Гинзбурга–Ландау. В результате обнаружено ограничение на область применимости термодинамической теории Гинзбурга–Ландау, которое, по-видимому, раньше не было отмечено. Как оказывается, она применима только к изолированному сверхпроводящему образцу, то есть такому, который не является частью внешней токонесущей цепи.

Введение

Теория сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау, построенная полвека назад, представляет собой мощный метод теоретического описания и исследования сверхпроводимости, с помощью которого было получено множество важных результатов (см., напр., обзор в [1, 2]). Однако вывод основных уравнений этой теории из выражения для свободной энергии Гинзбурга–Ландау в оригинальной работе [3] был описан довольно кратко, и некоторые важные моменты этого вывода остаются, по-видимому, не вполне ясными до сих пор. В распространенных книгах по сверхпроводимости [4–8] нельзя найти ответов на целый ряд возникающих в этой связи вопросов или же ответы, даваемые на них в разных книгах, различаются между собой.

К подобным вопросам относятся, например, следующие. Каков физический смысл вариации свободной энергии сверхпроводника по векторному потенциалу магнитного поля? Почему результат этой вариации должен быть равен нулю в сверхпроводнике? Почему надо осуществлять такую вариацию именно по векторному потенциалу, а не по самой магнитной индукции, что дало бы другой результат? Куда, наконец, исчезает поверхностный интеграл, возникающий при данной процедуре вариации?

В настоящей статье будут даны ответы на эти вопросы, что, как мы надеемся, позволит лучше прояснить те физические предположения, которые делаются при термодинамическом выводе уравнений Гинзбурга–Ландау. Такой анализ приводит также к условию, ограничивающему область применимости данной термодинамической теории, которое, насколько нам известно, ранее нигде явно не формулировалось.

То обстоятельство, что уравнения Гинзбурга–Ландау могут быть получены и из микроскопической теории сверхпроводимости [10] (см. также [4]), не уменьшает значения термодинамической теории. Действительно, в конкретных расчетах нередко оказывается удобнее варьировать свободную энергию Гинзбурга–Ландау, чем решать уравнения. Часто также используется комбинация того и другого. Для применения подобных подходов требуется, очевидно, детальное понимание связей между уравнениями и свободной энергией, что вновь приводит нас к сформулированным выше вопросам.

Свободная энергия Гинзбурга–Ландау и вывод уравнений

Свободная энергия Гинзбурга–Ландау по смыслу представляет собой свободную энергию частично неравновесного состояния металлического образца во внешнем магнитном поле. Такое состояние задается пространственным распределением параметра порядка, в качестве которого для сверхпроводящего перехода выступает так называемая волновая функция конденсата, ψ [3].

Как и в построенной Ландау феноменологической теории фазовых переходов второго рода, свободная энергия при температуре вблизи сверхпроводящего перехода записывается в виде разложения по степеням параметра порядка и его пространственных производных:

$$F = F_n + \int d^3r \left[\frac{\hbar^2}{4m} \left| \left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \right.$$
$$\left. + a\,|\psi|^2 + \frac{b}{2}\,|\psi|^4 + \frac{B^2}{8\pi} \right].$$

Здесь F_n — свободная энергия образца в нормальном состоянии без магнитного поля, $\mathbf{A}$ — векторный потенциал магнитного поля $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, a и b — коэффициенты. Вид градиентного члена определяется требованиями калибровочной инвариантности. Последнее слагаемое под интегралом — энергия самого магнитного поля.

Точно так же, как в термодинамике обычных магнетиков [9], свободная энергия Гинзбурга–Ландау есть совокупная энергия образца и магнитного поля.

Их энергии не могут быть разделены, поскольку сверхпроводник и поле взаимодействуют друг с другом. Существенно, что вследствие этого интегрирование в данной формуле идет не только по объему образца, а по всему бесконечному пространству. Разумеется, волновая функция конденсата равна нулю вне сверхпроводника, но магнитное поле имеется и вне его.

Первое уравнение Гинзбурга–Ландау есть просто следствие того факта, что в состоянии полного равновесия свободная энергия частично неравновесного состояния имеет минимальное значение по сравнению с её величиной во всех неравновесных состояниях. При этом подразумевается, что температура системы постоянна и что над системой не совершается работа.

В сверхпроводящем состоянии параметром, описывающим неравновесное состояние системы, является волновая функция конденсата ψ. В сверхпроводнике она может принимать произвольные значения, так что условие равновесия может быть найдено просто вариацией свободной энергии Гинзбурга–Ландау по ψ или по комплексно-сопряженной с ней величине ψ^* при неизменном пространственном распределении $\mathbf{B}$ и $\mathbf{A}$, а получившийся результат должен быть приравнен нулю. Варьируя, например, по ψ^*, имеем:

$$\delta F = \int\limits_{V_s} d^3r \left[a\psi\delta\psi^* + b|\psi|^2\psi\delta\psi^* + \right.$$
$$\left. + \frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right)\left(\nabla\delta\psi^* + \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\delta\psi^*\right)\right]. \tag{1}$$

Так как все члены под интегралом содержат ψ, интегрирование здесь ограничивается объёмом сверхпроводника V_s. Постоянство магнитного поля при варьировании обеспечивает отсутствие работы над системой, поскольку, как известно [9], работа источников тока над образцом и полем выражается формулой

$$\delta R = \int d^3r \, \frac{\mathbf{H}\delta\mathbf{B}}{4\pi}, \tag{2}$$

которая обращается в ноль при $\delta\mathbf{B} = 0$.

Проинтегрируем по частям член (1), содержащий $\nabla\delta\psi^*$:

$$\int\limits_{V_s} d^3r \left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right)\nabla\delta\psi^* +$$
$$+ \int\limits_{V_s} d^3r \left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right)\frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\delta\psi^* =$$
$$= \oint\limits_{\sigma_s} d\boldsymbol{\sigma}\,\delta\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right) -$$
$$- \int\limits_{V_s} d^3r\,\delta\psi^*\nabla\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right) +$$
$$+ \int\limits_{V_s} d^3r\,\frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\delta\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right) =$$
$$= \oint\limits_{\sigma_s} d\boldsymbol{\sigma}\,\delta\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right) -$$
$$- \int\limits_{V_s} d^3r\,\delta\psi^*\left[\nabla^2\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\nabla(\mathbf{A}\psi) - \right.$$
$$\left. - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\nabla\psi + \left(\frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2\psi\right] =$$
$$= \oint\limits_{\sigma_s} d\boldsymbol{\sigma}\,\delta\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right) -$$
$$- \int\limits_{V_s} d^3r\,\delta\psi^*\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2\psi.$$

Через σ_s обозначена здесь поверхность сверхпроводника.

Подставив результат обратно в (1), получаем вариацию свободной энергии в виде

$$\delta F = \int\limits_{V_c} d^3r \left[a\psi\delta\psi^* + b|\psi|^2\psi\delta\psi^* - \right.$$
$$\left. - \frac{\hbar^2}{4m}\delta\psi^*\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2\psi\right] +$$
$$+ \frac{\hbar^2}{4m}\oint\limits_{\sigma_s} d\boldsymbol{\sigma}\,\delta\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right).$$

Здесь стоят интегралы по объему и по поверхности сверхпроводника. Рассмотрим сначала первый из них. Можно ожидать, что именно он будет наиболее важен для макроскопических тел, потому что поверхностные эффекты для них, как правило, малы. Соответствующая ему объемная часть вариации свободной энергии должна обращаться в ноль, и так как в объеме $\delta\psi^*$ — произвольная функция, то приходим к следующему условию:

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)^2\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0,$$

которое обеспечивает обращение в ноль объёмного вклада в вариацию свободной энергии. Это — первое уравнение Гинзбурга–Ландау.

Как только что было сказано, поверхностные эффекты в макроскопических телах обычно малы, поэтому поверхностный вклад в δF не так важен, как объемный. Но если среда, окружающая сверхпроводник, не влияет на электроны в последнем, то нетрудно найти условие обращения в ноль и поверхностного интеграла. Примерами такого окружения являются вакуум и диэлектрик. В таком случае $\delta\psi^*$ может принимать произвольные значения не только в объёме, но и на поверхности сверхпроводника. Из этого вытекает следующее граничное условие для волновой функции на поверхности сверхпроводника, обеспечивающее обращение в ноль поверхностного интеграла:

$$\left[\left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\right)\psi\right]_{\perp} = 0,$$

где индекс — обозначает компоненту вектора, перпендикулярную поверхности.

Отметим в этой связи, что для случая, когда сверхпроводник граничит с нормальным металлом, граничное условие видоизменяется [4] (см. также обзор [12]). Получение этого условия, однако, не относится к термодинамической теории, которую мы сейчас рассматриваем.

Обратимся теперь к выводу второго уравнения. Для этого Гинзбург и Ландау проварьировали свободную энергию по векторному потенциалу и приравняли результат нулю. Это процедура, оставленная в оригинальной работе без комментария, может казаться не столь ясной, как предыдущие выкладки. Дело в том, что в отличие от ψ $\mathbf{A}$ не есть внутренняя характеристика сверхпроводника, которая может в нём принимать произвольные значения, потому что векторный потенциал должен удовлетворять уравнениям Максвелла. В некоторых книгах по сверхпроводимости этот шаг никак не обсуждается, тогда как в других вариационная процедура трактуется просто как минимизация свободной энергии по отношению к векторному потенциалу.

Последняя интерпретация не кажется убедительной, хотя она и представляет собой единственную имеющуюся в литературе попытку объяснения этого шага. В самом деле, немедленно возникает вопрос, почему свободная энергия должна быть минимизирована именно по отношению к векторному потенциалу, а не по отношению к самой магнитной индукции? Результаты, полученные двумя этими путями, не совпадают, ведь, например, в равновесии (см. [9]):

$$\frac{\delta F}{\delta \mathbf{B}} = \frac{\mathbf{H}}{4\pi}, \quad \frac{\delta F}{\delta \mathbf{A}} = \frac{\mathbf{j}}{c}. \tag{3}$$

Кроме того, свободная энергия в равновесии принимает минимальное значение по сравнению со всевозможными неравновесными состояниями, только если над системой не совершается работа, для чего, как уже говорилось выше, необходима неизменность пространственного распределения магнитного поля (см. (2)). В то же время Гинзбург и Ландау отнюдь не предполагали неизменности $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ при выводе второго уравнения. Учет такого дополнительного условия существенно изменил бы всю их вариационную процедуру.

С нашей точки зрения, смысл вариации свободной энергии по векторному потенциалу иной. Чтобы объяснить его, необходимо вернуться к формулам (3). В соответствии со второй из них данная вариация в равновесии пропорциональна плотности $\mathbf{j}$ макроскопического тока проводимости, то есть того тока, который входит в уравнение Максвелла для напряженности магнитного поля:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}. \tag{4}$$

Если сверхпроводящий образец помещен во внешнее магнитное поле, то этот ток течет во внешних электромагнитах, создающих данное поле, а в самом сверхпроводнике плотность такого тока равна нулю. Таким образом, второе уравнение (3) в сверхпроводнике принимает вид

$$\frac{\delta F}{\delta \mathbf{A}} = 0, \tag{5}$$

и это как раз и есть то условие, которое использовано в работе Гинзбурга и Ландау для получения второго уравнения. Оно представляет собой одно из общих равенств, выполняющихся в состоянии равновесия в образце, который находится во внешнем магнитном поле, и не связано специфически с его сверхпроводящими свойствами.

Подчеркнем в то же время, что при использовании данного условия подразумевается, что образец не является частью внешней токонесущей цепи и что по нему не течет внешний ток. Применительно к сверхпроводнику это означает, что весь сверхпроводящий ток трактуется так же, как микроскопические молекулярные токи в обычном магнетике [9], то есть он учитывается через намагниченность, но не дает вклада в правую часть уравнения (4) для $\mathbf{H}$. Если же сверхпроводник являлся бы, напротив, частью внешней токонесущей цепи, то плотность тока $\mathbf{j}$ в нем была бы отлична от нуля и равенство (5) не было бы уже справедливо.

Более того, термодинамическая теория вряд ли вообще могла бы быть применена к такому случаю. Дело в том, что включенный во внешнюю цепь сверхпроводящий образец, как правило, имеет контакты с частями цепи, находящимися в нормальном состоянии, и, следовательно, его нужно рассматривать совместно с нормальными проводниками. Однако токонесущий проводник в нормальном состоянии не находится в равновесии, и равновесная термодинамика к нему неприменима.

То обстоятельство, что термодинамическая теория Гинзбурга–Ландау относится только к сверхпроводникам, не входящим в состав внешней токонесущей цепи, не было явно отмечено ни в их оригинальной работе, ни в последующих книгах по сверхпроводимости.

Заметим, что и в микроскопическом выводе уравнений Гинзбурга–Ландау [4, 10] также неявно подразумевается выполнение данного условия. В [10] выбрана «затравочная» функция Грина электронов в нормальном металле, соответствующая нулевому току. В [4] основным базисом при выводе служат действительные волновые функции электронов, а им также отвечает ток, равный нулю.

Вычислим теперь входящую в (5) вариацию свободной энергии сверхпроводника по векторному потенциалу. Так как это делается в равновесии, когда $\delta F/\delta\psi = 0$, то

$$\frac{\delta F[\psi,\mathbf{A}]}{\delta\mathbf{A}} = \left(\frac{\delta F}{\delta\mathbf{A}}\right)_{\text{явно}} + \frac{\delta F}{\delta\psi}\frac{\delta\psi}{\delta\mathbf{A}} = \left(\frac{\delta F}{\delta\mathbf{A}}\right)_{\text{явно}}.$$

Таким образом, ψ можно считать постоянной при вариации по $\mathbf{A}$. Тогда

$$\begin{aligned}\delta F &= \int d^3r\,\delta\Big\{\frac{1}{8\pi}(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})^2 + \\ &+ \frac{\hbar^2}{4m}\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right)\left(\nabla\psi^* + \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi^*\right)\Big\} = \\ &= \int d^3r\,\Big\{\frac{\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\,\mathrm{rot}\,\delta\mathbf{A}}{4\pi} + \\ &\quad + \frac{\hbar^2}{4m}\delta\mathbf{A}\Big[-\frac{2ie}{\hbar c}\psi\left(\nabla\psi^* + \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi^*\right) + \\ &\quad\quad + \frac{2ie}{\hbar c}\psi^*\left(\nabla\psi - \frac{2ie}{\hbar c}\mathbf{A}\psi\right)\Big]\Big\} = \\ &= \int d^3r\,\Big\{\frac{\delta\mathbf{A}}{4\pi}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{B} - \frac{1}{4\pi}\,\mathrm{div}[\mathbf{B}\delta\mathbf{A}] + \\ &+ \delta\mathbf{A}\left[\frac{i\hbar e}{2mc}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) + \frac{2e^2}{mc^2}|\psi|\,\mathbf{A}\right]\Big\}.\end{aligned} \tag{6}$$

Здесь было использовано равенство $\mathrm{div}[\mathbf{ab}]\mathbf{b}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{a} - \mathbf{a}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{b}$ при $\mathbf{a} = \mathrm{rot}\,\mathbf{A}$ и $\mathbf{b} = \delta\mathbf{A}$.

Интеграл от второго, дивергентного, слагаемого в (6) преобразуется в поверхностный интеграл по бесконечно удалённой поверхности и исчезает вследствие быстрого убывания поля на больших расстояниях от системы (напомним, что интегрирование в свободной энергии идет по всему бесконечному пространству).

Приравнивая полученный результат нулю внутри сверхпроводника, приходим ко второму уравнению Гинзбурга–Ландау:

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j},\;\; \mathbf{j} = -\frac{i\hbar e}{2mc}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{2e^2}{mc^2}|\psi|\,\mathbf{A}.$$

Отметим для полноты рассмотрения, что вне сверхпроводящего образца вариация свободной энергии в соответствии с уравнением (3) равна $\mathbf{j}/c$. Поскольку в пространстве вне образца

$$\mathbf{B} = \mathbf{H},$$

в этой области получается уравнение

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j},$$

где $\mathbf{j}$ — плотность тока во внешней цепи, то есть в создающих поле электромагнитах. Это просто уравнение Максвелла, как и должно быть.

Заключение

Таким образом, мы можем заключить, что уравнение Гинзбурга–Ландау для тока получается из общего равенства, справедливого в равновесии:

$$\frac{\delta F}{\delta\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{j}}{c},$$

где $\mathbf{j}$ — плотность тока в электромагнитах, создающих магнитное поле. Это условие не специфично для сверхпроводников.

Для вывода уравнения Гинзбурга–Ландау для тока необходимо, чтобы внешний ток $\mathbf{j}$ не протекал через сверхпроводник, то есть чтобы сверхпроводящий образец не был включен во внешнюю токонесущую цепь. Насколько нам известно, это ограничение области применимости термодинамической теории Гинзбурга–Ландау ранее нигде не было явно сформулировано.

Важно также, что интегрирование в выражении для свободной энергии Гинзбурга–Ландау идет по всему бесконечному пространству, так что энергия магнитного поля в пространстве, окружающем образец, принимается во внимание.

Литература

1. *Гинзбург В.Л.* // УФН. 1977. **167**. С. 429.
2. *Гинзбург В.Л.* О науке, о себе и других. М., 1997. С. 120–185.
3. *Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1950. **20**. С. 106.
4. *П. де Жен.* Сверхпроводимость металлов и сплавов. М., 1968.
5. *Абрикосов А.А.* Физика металлов. М., 1987.
6. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. Ч. II. М., 2000.
7. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М., 1982.
8. *Тинкхам М.* Введение в сверхпроводимость. М., 1980.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 2001. § 31.
10. *Горьков Л.П.* // ЖЭТФ. 1959. **36**. С. 1918; 1959. **37**. С. 1407.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М., 2001.
12. *Андрюшин Е.А., Гинзбург В.Л., Силин А.П.* // УФН. 1993 **163**. С. 105.

Поступила в редакцию
25.09.03