2003 年諾貝爾物理獎得主---金茲伯格(V. L. Ginzburg)

文/ 牟中瑜

一、前言

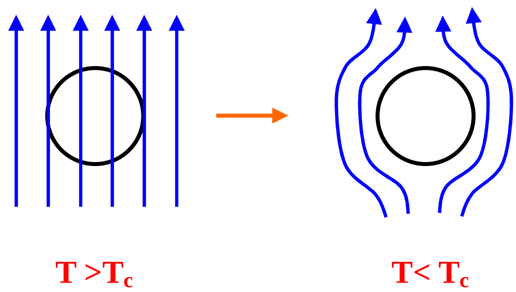
大物理學家藍道先生 (L.D. Landau) 一生在物理學上作了許多重要貢獻，其中在熱物理學上影響最廣泛的可說是他的相變 (phase transition) 理論。在 1937 年[1]他指出我們原先熱力學中的巨觀 (macroscopic) 描述是不夠完備的，必須在一般的巨觀變數中 (如體積、壓力、溫度等) 再加入所謂的序參量 (order parameter)。一般以符號 Ψ 表示序參量，此參數 Ψ 在相變發生的前後，由零轉變成不為零，蘭道的相變理論就是利用這個 Ψ 在值上的變化來描述物理上所觀察到的相轉變。這樣一個簡單又符合直覺的想法在多年後經藍道本人與金茲伯格(V.L. Ginzburg)推廣到包括 Ψ 可隨空間位置改變的情形，寫下著名的金茲伯格--藍道方程式 (The Ginzburg-Landau equations)後並應用研究超導體在磁場中的行為，最後導致了阿布里卡索夫(A.A. Abrikosov)開創第二類超導體(type II superconductor)的研究及渦漩磁通(vortices)的發現。這些工作都是在成功的微觀超導理論—BCS 理論(1957 年)—建立前即完成，不過由於東西冷戰的關係，當時蘇聯所發展的科學工作一般在西方的物理界並沒有得到太多的注意。藍道、金茲伯格與阿布里卡索夫的工作也是如此，事實上，剛開始接觸時，西方的物理界對藍道與金茲伯格所發展的金茲伯格--藍道理論 (The Ginzburg-Landau theory) 是存疑的 (sceptical)，一直到 BCS 理論被提出後，郭可夫(L.P. Gorkov)在 1959 年[2]証明了在適當的極限下，金茲伯格--藍道方程式可由 BCS 理論導出後，這一套理論才逐漸受到重視(事實上，如果讀者使用物理評論的 PROLA 以 Ginbzburg 關鍵字查詢可以發現一直到 1961 年左右物理評論上才開始有作者在文章中以金茲伯格--藍道理論稱之)。所以金茲伯格、阿布里卡索夫在 50 年代與蘭道在超導的工作可以說是第一個成功應用藍道相變理論的實例，也因為這些工作金茲伯格、阿布里卡索夫與另一位在氦三(^{3}He)超流上有重要貢獻的萊吉特 (A.J. Leggett)共同分享了今年的諾貝爾物理獎。回顧超導基礎理論的漫長發展史，雖然 BCS 理論成功的解釋了所謂的傳統超導體 (conventional superconductors)[3]發生超導的微觀機制，但 BCS 理論也只能描述當超導序參量 Ψ 為均勻(homogeneous)的情況，對於 Ψ 不均勻的情形(如超導體在磁場中的行為)的精確描述則必須仰賴 BCS 理論的再推廣，如著名的伯格劉伯夫—迪健方程式 (The Bogoliubov-deGennes Equation)[4]，不過這些推廣完全依賴成功微觀理論的建立;而金茲伯格與阿布里卡索夫的工作卻完全採取不同的策略，由於他們的工作是建立在一般的原理之

上，不須要知道微觀機制的細節，因此他們理論的成功奠定了一個事實：即在超導的微觀機制發現前，金茲伯格--藍道理論為一個可以被信任使用的現象學理論架構，這一點在超導的發展史中不斷的被驗證，例如：雖然我們現在並不完全清楚 1986 年所發現之高溫超導的機制，但金茲伯格--藍道理論所預測的渦漩磁通等性質皆已被觀測到，試想不同機制所造成的超導體透過金茲伯格--藍道理論可以有相同或相似的巨觀性質，這不是很神奇嗎？這正是金茲伯格--藍道理論的洞察力(insight)所在，也使得金茲伯格與阿布里卡索夫的貢獻在超導理論的發展史上顯得格外重要與醒目，因此，他們的得獎真是實致名歸。

除了超導物理之外，金茲伯格--藍道理論在其他問題上也扮演了重要角色，例如超流現象與 BEC 現象中所使用的格若士—比塔烏斯基方程式(The Gross-Pitaevskii Equation，1961 年)[5]基本上也屬於此理論架構的範疇。對於相變理論本身的發展，金茲伯格--藍道理論也持續扮演重要的角色，尤其在臨界現象(critical phenomena)與威爾森(K.G. Wilson)重整化群(Renormalization Group Theory)的工作中，金茲伯格--藍道自由能(Ginzburg-Landau Free Energy)可說是微擾論(perturbation theory)的第一步[6]，可見其對統計場論(statistical fields theory)發展的重要性。另外，在非平衡物理中如 pattern formation[7]，金茲伯格--藍道理論的精神也發揮了很大的影響，因此今天的金茲伯格--藍道理論早已不只是一個局限在超導現象上運用的理論，而是被各領域廣泛使用的一般理論[7]。這也使得本短文無法在此將這些應用一一作通盤的介紹，因此以下只針對金茲伯格--藍道理論早期在超導上的應用做一簡單的介紹。

二、超導體在磁場下的行為與金茲伯格--藍道理論

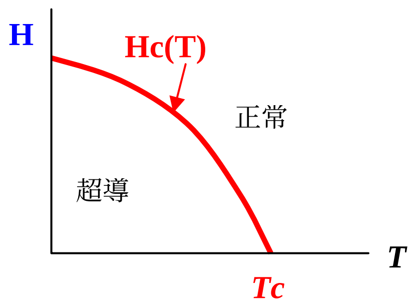
自 1911 年超導態的零電阻第一次被發現後(Heike Kamerlingh Onnes，1911)，一直到 1933 年物理學家才發現除了零電阻外，超導態還有異常的磁性—即磁場不僅無法進入超導塊材(bulk superconductors)的內部，原先存在的磁場還會被驅逐出超導塊材的內部(如圖一所示)，這一點是無法以單純的零電阻來解釋，因為如果只是零電阻，降溫並未造成磁場的改變，因此並沒有感應電流的產生可用以抵消外加磁場，這個奇特的現象就是所謂的麥生訥效應(W. Meissner and R. Ochsenfeld，1933)。然而並不是所有的外加磁場強度都無法進入超導體，在金茲伯格與阿布里卡索夫的工作。



圖一：麥生訥效應，帶箭頭的直線是用以表示磁力線，由圖可知超導會將磁場驅逐出超導體，反之如果只是零電阻的理想導體，磁場則還是停留在導體內。

之前，物理學家發現一旦外加磁場 H 大於臨界磁場 Hc(T)時，超導體會一下整體轉變成正常的金屬(正常態)，磁場因而可以進入內部(如圖二)，從熱力學的角度來說，系統之所以

要選擇超導態是因為在零磁場時超導態的自由能較低(此時單位體積的正常態之自由能-超導態之自由能稱為凝聚能 fc，condensation energy)，然而在磁場中為了將外加磁場排出卻須要作功$H^2/8\pi\times$體積，因此當磁場太大時，超導態的總自由能不再比正常態的低，系統因而恢復為正常態，此分析告訴我們臨界磁場也可說



圖二：臨界磁場與溫度的關係示意圖。

是凝聚能的度：$f_C = H_C^2/8\pi$。在 1935 年，倫敦兄弟 (Fritz and Heinz London)提出了一個能解釋麥生訥效應的方法，首先他們將電子分為會超導的與不會超導的，只有超導電子才能維持穩定的電流，超導電流($\vec{j}_S$)除了滿足馬克思威爾(Maxwell)方程式(1)外，還必須額外遵守方程式(2)[8]。由方程式(1)與(2)消去 $\vec{j}_S$ 即可得到磁場 $\vec{h}$ 應滿足方程式(3)，如果將方程式(3)應用到一個佔據 $x>0$ 的超導體可以解出 $h(x)=H_0e^{-x/\lambda}$(如圖三)，其中 H_0 為外加磁場，如此很自然的可以得到麥生訥效應:即 $x\to\infty$ 時，$h\to 0$，然而我們同時也得到倫敦理論一個重要的預測：磁場還是會部分

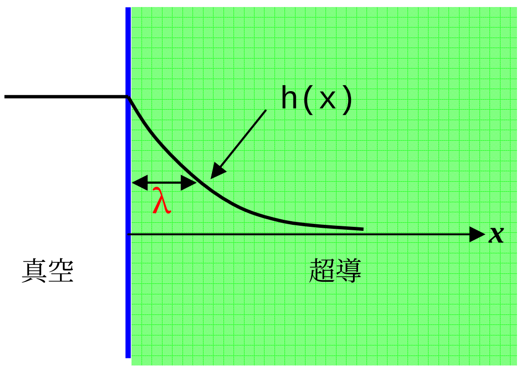
$$\nabla\times\vec{h}=\frac{4\pi}{c}\vec{j}_s \qquad (1)$$

$$\nabla\times\vec{j}_s+\frac{n_se^2}{mc}\vec{h}=0 \qquad (2)$$

$$\nabla^2\vec{h}=\frac{\vec{h}}{\lambda^2} \qquad (3)$$

(其中 $\lambda^2=\dfrac{mc^2}{4\pi n_se^2}$，$n_s$為超導電子密度)

穿入超導態，其穿入的長度即為(3)式 5 中的 λ 為穿透長度(penetration length)。倫敦理論並不能獨立的給出 λ 與溫度的關係，但由圖二可推測，當溫度 T 由零上升而趨於 Tc 時，因為 $H_C\to 0$，即磁場可以完全穿透(即 $\lambda=\infty$)，所以可以推斷當 $T\to T_C$ 時，λ 必須增加，最後趨於∞，所以顯然的，λ 是一個與物質與溫度皆有關的參數，故以 $\lambda(T)$ 表示。



圖三：倫敦理論所解出超導表面磁場與距離之關係。

穿透長度的存在使得超導薄膜的臨界磁場 Hcf(T)可以與超導塊材的臨界磁場 Hc(T)不同，這是因為磁場穿透區域在薄膜所佔的比例增加，使得對磁場所要作功不再是 $H^2/8\pi\times$總體積，而必須減掉一個與有 $\lambda(T)$ 關的表面能(surface energy)，以圖三來說，因為在 $0<x<\lambda(T)$ 的磁場並未完全達到 0，所以在此區間中每單位體積所須做的功比 $H^2/8\pi$ 小，換句話說若以 $H^2/8\pi$ 為能量的參考點，在超導與真空之介面 $0<x<\lambda(T)$ 中能量較低，此能量的差除以面積即為所謂的表面能 σ。因此表面能的存在間接的證實穿透長度的存在，實驗上可以藉由所量到的 Hcf(T)推出 λ 的值，然而許多實驗卻指出這樣量出的 λ 似乎與薄膜厚度有關，這與 $\lambda(T)$ 是一個只與物質及溫度有

關的參數 (intrinsic parameter)之假設不合，這就是當金茲伯格與藍道在 1950 年開始發展他們的超導現象學理論時的時代背景, 他們認為雖然倫敦兄弟的理論表面上雖然十分吸引人, 但顯然在處理與計算表面能上, 他們的理論並不正確[9]。

如果從蘭道的相變現象學來看，很明顯的, 正確的臨界磁場 Hcf(T)之估算應該要與序參量有關, 因為二次相變的發生是由序參量的值消失來決定的, 所以倫敦兄弟的理論之不能得到正確的 Hcf(T)及表面能完全是因為他們的理論中少了序參量的考慮, 因此金茲伯格與藍道從 1937 年藍道所發展的相變現象學理論出發. 首先他們認為超導電子可以用一個等效的波函數 (effective wavefunction)Ψ 來描述, 此波函數就是所謂的超導相變的序參量，而 $|\Psi|^2$ 則給出超導電子密度. 依據藍道的相變現象學, 要先建構一個與系統對稱性相符的自由能密度(單位體積之自由能)fs，而自由能 F 則為 Ψ 的泛函 (functional)：$F=\int dr\, f$。對二次相變而言，在靠近 Tc 時，因為 $\Psi\approx 0$，所以若系統在空間上是均勻的, 正常態與超導態之自由能密度差可以 Ψ 的級數展開如下：

$$f_S-f_N=\alpha\,|\Psi|^2+\frac{\beta}{2}|\Psi|^4+\ldots \tag{4}$$

平衡時的序參量值則是由要求 f_S-f_N 達到極小值得到，故要求

$$\partial(f_S-f_N)/\partial|\Psi|^2=0 \tag{5}$$

$$\partial^2(f_S-f_N)/\partial^2|\Psi|^2>0 \tag{6}$$

整個現象學之精神則在於如何將相變：$T\ge Tc$ 時 $|\Psi|^2=0$ 而 $T<Tc$ 時 $|\Psi|^2>0$ (7)

植入以上的模型中, 特別是透過 α 與 β 隨溫度的變化。式(6)的要求主要是為了穩定性，它表示 β 一定要為正，因此為了滿足式(5)與式(7)，可知 $T>Tc$ 時 $\alpha>0$，而 $T<Tc$ 時 $\alpha<0$，因此在最簡單的情況下可假設 $\alpha=\alpha_0(T-Tc)$，其中 $\alpha_0>0$。如此可得到的超導電子密度 $|\Psi|^2$ 自 Tc 由零漸漸的變為 $|\Psi_0|^2=\alpha_0(Tc-T)/\beta$，為二次相變。

以上是當 Ψ 與位置無關的情況，主要的理論結構皆已出現在蘭道 1937 年的工作, 如前所述，金茲伯格與藍道在 1950 年的工作主要的著眼點是希望處理倫敦理論所不能處理的表面能, 很明顯的要處理表面第一步就是要能處理 Ψ 非均勻與位置有關的情形，此時除了 Ψ 之外，微分項如 $\partial\Psi/\partial x$，$\partial\Psi/\partial y$，$\partial^2\Psi/\partial y^2$，…等都須要考慮，而要寫下正確的組合就必須考慮系統對稱性，如均向性(isotropy)等，最低次項且又滿足均向的為 $|\nabla\Psi|^2$，而既然 Ψ 為超導電子之等效波函數[10], 當磁場不為零時，很自然的將 ∇ 改為所謂的協同微分(covariant derivative), 式(4)因此被推廣為：

$$\begin{aligned}F&=F_S-F_N=\int d^3r\left[f_S(\bar r)-f_N(\bar r)\right]\\&=\int d^3r\left[\frac{1}{2m^*}\left|\left(\frac{\hbar\bar\nabla}{i}-\frac{e^*}{c}\bar A\right)\Psi\right|^2+\alpha|\Psi|^2+\frac{\beta}{2}|\Psi|^4+\frac{(\bar\nabla\times\bar A)^2}{8\pi}\right]\end{aligned} \tag{8}$$

其中 $\overline{H}=\bar\nabla\times\overline{A}$ 為局部的磁場。式(8)所寫是現在所通稱的 Ginzburg-Landau free energy, 式中的第一項完全與量子力學中的動能項一樣，當時金茲伯格與藍道並不知道 m^* 與 e^* 的值，事實上，在他們的論文中，將 m^* 定位為某一未定的係數 (a certain coefficient)，而對於 e^* 則認為沒有理由認定 e^* 不是電子的電荷

e (there is no reason to consider as different from the electronic charge)。之後等到他們知道了 BCS 理論後，他們立刻了解到 $m^* = 2m$ 而 $e^* = 2e$，這個錯誤[11]將導致超導渦漩磁通量錯誤的預測，所以並非普通的錯誤，然而金茲伯格—藍道理論本身即是現象理論，隨微觀理論作調整本來就是正常的步驟。在熱平衡時，由於自由能要達到最低，因此要求 $\delta F/\delta\Psi = 0$ 及 $\delta F/\delta\vec{A} = 0$，如此即可得到所謂的金茲伯格—藍道方程式：

$$\frac{1}{2m^*}\left(\frac{\hbar\vec{\nabla}}{i} - \frac{e^*}{c}\vec{A}\right)^2\Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \qquad (9)$$

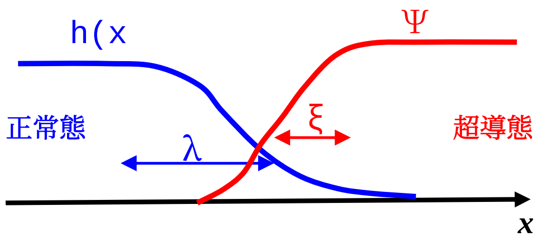
$$\vec{\nabla}\times\vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{j}_S \ (\vec{\nabla}\times\vec{A} = \vec{H}) \qquad (10)$$

$$\vec{j}_S = \frac{e^*\hbar}{2m^* i}\left(\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*\right) - \frac{e^{*2}}{m^* c}|\Psi|^2\vec{A} \qquad (11)$$

金茲伯格—藍道方程式包含了倫敦理論：這可以將 Ψ 寫為 $\Psi_0 e^{i\phi}$ 再假設振幅 Ψ_0 變化很小得到：

$$\vec{j}_S = \frac{e^*}{m^*}\Psi_0^2\left(\hbar\vec{\nabla}\phi - \frac{e^*}{c}\vec{A}\right) \qquad (12)$$

因為 $|\Psi|^2 = n^*_S$，所以將式(12)取 $\vec{\nabla}\times$ 再將帶有*的量以沒有*的量表示即可得到倫敦兄弟額外假設的方程式(2)，並且由於金茲伯格—藍道理論中對超導電子密度 $\Psi_0^2 = \alpha_0(Tc - T)/\beta$，故 $\lambda(T)$ 與溫度之關係可被決定。由此分析可見倫敦方程式為金茲伯格—藍道方程式在假設常數振幅下的特例，然而因為振幅 Ψ_0 不見得是常數，故金茲伯格—藍道方程式必為倫敦理論的推廣，而最重要的推廣即是振幅 Ψ_0 可以隨位置而變，如此就必須引進一個新的特徵長度 $\xi(T)$ [12]來描述 Ψ 隨空間的變化，這就是所謂的相干長度 (coherence length)，如圖四所示。在金茲伯格—藍道方程式中，$\xi(T)$ 可由式(9)讀出：將 $\vec{A}$ 設為零並應用到一個佔據 $x > 0$ 的超導體，在 $x \to 0$ 時 Ψ 必須由內部的平衡值遞減為零，遞減的長度即由第一項的二次微分與第二項 $\alpha\Psi$ 設定，由此可知 $\xi(T) = \sqrt{\hbar^2/2m^*|\alpha|}$。未考慮 Ψ 就是當初何以倫敦理論無法正確處理邊界的主因，使用這一套方程式金茲伯格與藍道重新研究了磁場增加時超導薄膜之超導如何消失，然而由於有兩個特徵長度，問題變得十分複雜，以現在的眼光來看，金茲伯格與藍道當時並未完全掌握表面能在超導薄膜所扮演的角色，以至於這部分的工作並不完整[13]，然而他們對正常態—超導態之間表面能 σ_{ns} 定量的計算卻是十分重要，為日後阿布里卡索夫之工作奠下了重要的基礎。



圖四：正常態與超導態之界面上個尺寸的意義。

為了計算正常態—超導態之間的表面能，金茲伯格與藍道將外加磁場定為 Hc，如此超導態與正常態有相同的自由能，然後使用以下邊界條件將正常態—超導態界面植入：$x \to -\infty$ 時，$h(x) \to Hc$ 且 $\Psi(x) \to 0$；而 $x \to \infty$ 時，$h(x) \to 0$ 且 $\Psi(x) \to \Psi_0$，此時由於左右塊材有相同的自由能，中間界面的表面能完全來自 $\Psi(x)$ 偏離 Ψ_0 及 $h(x)$ 偏離 Hc 的結果。由圖四可知在 $\Psi(x) \to 0$ 的區域，由於 $\Psi(x)$ 未達到 Ψ_0，所以這一區域每單位體積因超導而獲得的凝聚能比 $H_C^2/8\pi$ 小，相對於

$x \to \infty$之超導態，此區域每單位面積自由能因而約增加了$H_C{}^2/8\pi \times \xi(T)$；同樣的道理，在$h(x) \to 0$的區域，由於$h(x)$未達到$Hc$，所以所須花在排除磁場的正功也比$H_C{}^2/8\pi$小，相對於$x \to -\infty$之正常態，此區域每單位面積自由能因而約減少了$H_C{}^2/8\pi \times \lambda(T)$，表面能為此兩區域之自由能的和，故約為$H_C{}^2/8\pi \times (\xi - \lambda)$。如果以$\xi$為長度單位，則表面能$\sigma_{ns}$約為$H_C{}^2/8\pi \times (1-\lambda/\xi)$由所謂的金茲伯格--藍道參數$\kappa(T) = \lambda(T)/\xi(T)$決定。透過數值的計算，金茲伯格與藍道發現當$\kappa(T) = 1/\sqrt{2}$時$\sigma_{ns} = 0$ [14]，因此，當$\kappa(T) < 1/\sqrt{2}$時$\sigma_{ns} > 0$，這類超導體是現在我們所稱的第一類超導體 (type I superconductors)；而當$\kappa(T) > 1/\sqrt{2}$時$\sigma_{ns} < 0$，則是現在我們所稱的第二類超導體 (type II superconductors)。當時金茲伯格與藍道的工作局限在小$\kappa(T)$的情況，完全沒有探討$\kappa(T) > 1/\sqrt{2}$時表面能為負的情形，一直要等到 1953 年阿布里卡索夫的後續工作(1957 年發表)，物理學家才了解$\kappa(T) > 1/\sqrt{2}$與$\kappa(T) < 1/\sqrt{2}$的物理完全不同，從此開啟了有關第二類超導體的研究。

參考資料與額外說明：

[1] L.D. Landau,JETP **7**,19,1937 及 JETP **7**,627,1937 或者可參考第 8 個參考資料。

[2] L. P. Gorkov, JETP **9**,1364(1959).

[3] 這理所說的傳統超導體是指 BCS 理論及之後 BCS 理論的推廣--依麗愛虛伯格(Eliashberg)理論--所能描述的超導體,在此類超導體中，造成電子的古柏對(Cooper pair)的機制為聲子，使用傳統超導體一詞是用以區別於 1986 年之後陸續發現的超導體。

[4] P.G. de Gennes, Superconductivity of metals and alloys, Addison-Wesley, (1966).

[5] Bose-Einstein condensation, A. Griffin, D. W. Snoke, and S. Stringari, Cambridge, (1995).

[6] Modern theory of critical phenomena, S. K. Ma, Addison-Wesley,(1976).

[7] 對茲伯格--藍道方程式在各領域的應用見 I. S. Aranson and L. Kramer, Review of Modern Physics **74**, p99-p143(2002).

[8] 方程式(2)的背後想法(motivation)請參考 F. London, Superfluids, Vol. 1, Wiley, New York, (1950).

[9] 金茲伯格與藍道的原始工作發表在 JETP. **20**, 1064(1950), 亦可在 Collected papers of L.D. Landau, D. Ter Haar, Gordon and Breach, New York, 1967 找到。

[10] 如果仔細閱金茲伯格與藍道的原文，你會發現金茲伯格與藍道除了現象上說明 Ψ 為超導電子之等效波函數外，還嘗試引用了所謂的 off-diagonal long range order(ODLRO)的概念來定義$\Psi(r)$：

$$\rho(r,r') = \int dr_i\ \Psi^*(r,r_i)\ \Psi(r',r_i) \qquad (12)$$

$$\rho(r,r') = \Psi^*(r)\ \Psi(r') \text{ as } |r-r'| \to \infty \qquad (13)$$

這裡的$\Psi(r,r_i)$為電子的全波函數，r_i代表不在r與r'的電子。除了沒有 BCS 理論中電子配對的要求外(即$\Psi(r)$應該是代表一對在r之電子對$\langle c_\uparrow(r) c_\downarrow(r)\rangle$)，式(12)與(13)基本上是對的，而它們也是目前在數值分析上常被用來分析與計算有限系統超導序參量的方式。另人驚訝的是金茲伯格與藍道似乎比西方的名家 (如

O.Penrose, 1951; Penrose and Onsager, 1956; C.N.Yang, 1962 等)更早使用 ODLRO 的概念。

[11]另一個與 BCS 理論有關的修正：$|\Psi|^2$ 應為電子對之密度,因此$|\Psi|^2 = n^*_S = 2n_S$ 其中n_S為倫敦理論中的超導電子密度。

[12]在金茲伯格與藍道的原文中，其實並沒有明白的引入$\xi(T)$，而是以$\lambda(T)$為長度單位，相干長度則以$\kappa^{-1}(T)$ ($\kappa(T)$為著名的金茲伯格--藍道參數)--即相當於以$\xi(T)/\lambda(T)$表示。

[13]完整的討論超導薄膜在磁場中的行為見 M.Tinhkham,Introduction zto Supercondcutivity, 2nd edition, McGraw-Hill, 1996, p.130-143。

[14]後來發現以解析方式可以直接証明$\kappa(T) = 1/\sqrt{2}$時$\sigma_{ns} = 0$見 E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Statistical Physics, Part 2, Oxford: Pergamon, Chap. 5.

作者簡介

牟中瑜，美國加州理工學院物理博士，現任職國立清華大學物理系教授。

E-mail: mou@phys.nthu.edu.tw