Термодинамика тока в сверхпроводящих и сверхтекучих системах

© Е.К. Кудинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2005 г.)

Отмечено, что совокупность фактов, касающихся сверхпроводимости и сверхтекучести, свидетельствует о том, что стационарное токовое состояние этих систем является состоянием термодинамического равновесия. Дается описание токового состояния в терминах равновесной термодинамики, когда ток (поток частиц) в таких системах рассматривается как один из термодинамических параметров (подобно P, V, μ и т. п.).

Принятый подход позволяет уже из самого факта наличия в системе незатухающих токовых состояний сделать заключение о реализации в ней упорядочения типа ODLRO, которое по своей природе является существенно квантовым явлением.

Констатируется, что такой попытки до сих пор не было сделано, по крайней мере автору о таких попытках неизвестно. Предлагается реализация основ такого подхода.

PACS: 74.20.-z, 74.25.Jb

1. Введение

При рассмотрении сверхпроводимости (1911 г.) исследования токового состояния сверхпроводящих и сверхтекучих систем в микроскопической теории занимают весьма скромное место. В учебниках этот вопрос затрагивается лишь вскользь. С другой стороны, на базе феноменологического рассмотрения (см., например, [1,2]), по своему смыслу не претендующего на объяснение природы явления, удалось описать широкий круг важных в прикладных вопросах процессов (в том числе и связанных с незатухающими токами).

Попытки рассмотрения природы сверхпроводящего тока как явления магнитной природы [3] (стимулированные, по-видимому, таким ярким явлением, как эффект Мейсснера) вначале представлялись весьма многообещающими, но факт открытия сверхтекучести HeII (1938 г.) — явления, очевидно, родственного, но никак не связанного с электромагнетизмом, — существенно ослабил эти надежды.

В связи с этим можно отметить, что выталкивание магнитного поля на периферию (эффект Мейсснера) реализуется (причем исключительно вследствие энергетической выгодности такого состояния) и в классическом бесстолкновительном газе заряженных частиц (Е.К. Кудинов, 2002 г., не опубликовано). Принимая во внимание это обстоятельство, скорее можно ожидать, что эффект Мейсснера является следствием сверхтекучести электронного газа (его нулевого сопротивления), чем обратную ситуацию.

Было распространено представление о сверхпроводимости как об аномальной реализации кинетической задачи. На этом основании Шафрот [4] отказывался от рассмотрения задачи о сверхпроводящем токе, декларируя, что „задачи кинетики в данных работах не рассматриваются“.[1]

[1] Если понимать слова Шафрота буквально, то задача о ненулевом токе относится к разряду кинетических, а не равновесных. Это Шафрот не комментирует.

Некоторое распространение получило туманно сформулированное представление о сверхпроводимости как о проявлении метастабильности, однако конкретных соображений по этому поводу не было высказано.

В то же время токовое состояние сверхпроводника обладает всеми характерными чертами равновесного состояния, а незатухающий ток играет роль термодинамического параметра (подобно P, V и т. п.). Крайне длительное время существования токового состояния сверхпроводника (сверхпроводящее кольцо) без видимых изменений вынуждает допустить, что оно является состоянием истинного термодинамического равновесия. Этот факт наводит на мысль о возможности описания токового состояния в терминах равновесной термодинамики. Данное соображение является центральным в нашем рассмотрении. Попытка такого описания предпринята в настоящей работе.

Термодинамика токового состояния сверхпроводящей (сверхтекучей) системы состоит из двух задач.

1) Задача о физической природе величины Q, термодинамически сопряженной равновесному току I. Она решается в рамках феноменологии, основанной на выражении для элементарной работы, совершаемой над токовой системой. Этому и посвящена данная статья.

2) Нахождение уравнения состояния системы, т. е. соотношения $I = f(Q, T)$ (T — температура системы). Эта задача связана с деталями устройства системы и требует использования модельных соображений.

Достойно внимания то, что уже в выражении для элементарной работы внешней силы над гипотетическим равновесным токовым состоянием (первое начало термодинамики) без каких-либо дополнительных предположений обнаруживается необходимость нарушения калибровочной инвариантности, прямым следствием чего является необходимость ODLRO-упорядочения (см. формулу (18) и комментарий к ней). В свою очередь незатухающий ток является следствием ODLRO, т. е.

также оказывается следствием нарушения калибровочной инвариантности.[2]

Ряд фундаментальных свойств, связанных с существованием незатухающего тока в сверхпроводнике, присущ также и процессу движения в сверхтекучей жидкости. При всем различии[3] именно при рассмотрении токовых состояний обнаруживается глубокое сходство обоих явлений. Далее мы старались ограничиться вопросами, общими для двух указанных систем, и бóльшая часть сказанного в равной степени относится как к сверхпроводящим системам, так и к сверхтекучести.

2. Элементарная работа, производимая над токовым состоянием внешним полем

В действительности в подавляющем большинстве известных нам случаев в состоянии термодинамического равновесия макроскопический ток частиц равен нулю. Отличие тока от нуля обычно свидетельствует лишь о том, что тело находится в неравновесном состоянии. Это, например, система „нормальных“ частиц, при этом внешние силы должны непрерывно совершать работу для поддержания тела в этом состоянии. Как только эта работа прекращается, тело переходит в равновесное состояние.

Однако наблюдения обнаруживают существование достаточно широкого класса веществ (сверхпроводники и сверхтекучая жидкость), в которых в состоянии, обладающем всеми прочими свойствами термодинамического равновесия, несомненно существует (в низкотемпературной области) отличный от нуля стационарный ток („сверхток“) частиц. Последний можно рассматривать как характерный термодинамический параметр такого равновесного состояния, так как никакого внешнего поля, выводящего систему из равновесия, не приложено.

Основными являются два вопроса: при каких условиях реализуется такое состояние и какой параметр термодинамически сопряжен стационарному (равновесному) току?[4]

Далее мы всюду имеем дело с потоком частиц (потоком жидкости). Поскольку мы рассматриваем лишь конечные системы (бесконечная система — нереализующаяся идеализация), существование стационарного потока частиц в такой системе определяется лишь стационарными граничными условиями (например, включением исследуемой системы в поддерживаемую извне токовую цепь). Всякое же изменение стационарного потока мы рассматриваем как результат действия некоторой консервативной силы $\mathbf{F} = -\nabla U$ в течение ограниченного промежутка времени.

Базой последующего рассмотрения является тот факт (который, как уже было упомянуто, оправдывается огромным количеством наблюдений), что в системе взаимодействующих частиц может существовать термодинамически равновесное состояние с отличным от нуля и постоянным во времени потоком частиц („аномальные“ системы: сверхпроводник, сверхтекучая жидкость). Задача теории — на основе этого допущения попытаться описать такое состояние в терминах равновесной термодинамики и убедиться, что в определенных условиях оно может реализоваться.

Исходным пунктом термодинамического описания любой конкретной равновесной системы является выражение для элементарной работы $\Delta\mathcal{A}$, производимой над системой внешним агентом.[5] В случае сверхпроводника следует ожидать, что оно имеет обычный для термодинамики вид

$$\Delta\mathcal{A} = J\Delta x, \tag{1}$$

где J — равновесный электрический ток, протекающий в системе, x — подлежащая определению величина, термодинамически сопряженная J.[6] Последнее означает, что существует такое $\mathscr{E}(\mathcal{S}, x)$, что $J(\mathcal{S}, x) = (\partial\mathscr{E}/\partial x)_{\mathcal{S}}$, $\mathcal{S}$ — энтропия системы. Полагаем, что $\mathscr{E}$ имеет смысл внутренней энергии системы, а J есть функция x. Такие (токовые) состояния всегда существуют парами (из-за универсальной симметрии обращения времени $t \to -t$), и всякому состоянию с потоком $\mathbf{I}$ соответствует состояние с потоком $-\mathbf{I}$, получающимся из первого формальной заменой скоростей $\mathbf{v} \to -\mathbf{v}$.

Центральным моментом этого раздела является выяснение смысла величины x в предположении, что токовое состояние системы — истинное состояние термодинамического равновесия.

В настоящей работе мы не связываем себя рассмотрением какой-либо модели сверхтекучести или сверхпроводящего объекта, а рассматриваем только выражение для элементарной работы (1).

В духе термодинамического подхода мы полагаем все процессы адиабатически медленными, так что любой такой процесс обратим и является последовательностью равновесных состояний (ограничиваемся также синглетным типом сверхпроводимости). Время t играет роль параметра, и производными по t далее пренебрегаем (ввиду предполагаемой адиабатической медленности рассматриваемого процесса). Все формулы этого раздела для наглядности представлены в их классической форме. Переход к квантово-механической форме очевиден, достаточно подразумевать под классическими величинами их операторные эквиваленты (т. е. заменить скорость соответствующим квантово-механическим оператором).

[2] Многие исследования токовых состояний сверхпроводника исходят не из первых принципов, но базируются на полуфеноменологическом подходе (модель Ландау–Гинзбурга).

[3] Например, различие статистик сверхпроводника (Ферми-частицы) и сверхтекучей жидкости (Бозе-частицы).

[4] Основным свойством такого состояния является нарушение симметрии $t \to -t$.

[5] Термодинамика токового состояния сверхпроводника рассматривалась в работе [5], однако проведенное там исследование существенно основывалось на модельных представлениях теории Ландау–Гинзбурга.

[6] Можно сказать, что Δx характеризует степень отклонения от калибровочной инвариантности. В калибровочно-инвариантной теории эта величина строго равна нулю в этом случае сверхпроводимость отсутствует, т. е. $J = 0$.

Работа $\Delta\mathscr{A}$, совершаемая за промежуток времени t_1 постоянной силой $\mathbf{F}$ над частицей, двигающейся со скоростью $\mathbf{v}$ сверхпроводящего дрейфа, равна (по определению, сила, умноженная на пройденный частицей за время t_1 путь $\Delta\mathbf{l}$) величине

$$\Delta\mathscr{A} = \mathbf{F}\cdot\Delta\mathbf{l} = \mathbf{F}\cdot\mathbf{v}t_1.$$

Эта же работа, совершаемая над системой N частиц, есть

$$\Delta\mathscr{A} = \sum_i \mathbf{F}_i\cdot\mathbf{v}_i t_1,$$

где $\mathbf{F}_i$ — сила, действующая на частицу i $(i = 1, \ldots, N)$. Определив плотность $n(\mathbf{r})$ частиц и плотность потока частиц $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i), \quad \mathbf{i}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{v}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \equiv n(\mathbf{r})\mathbf{v}(\mathbf{r}),$$

можно записать $\Delta\mathscr{A}$ в континуальном виде

$$\Delta\mathscr{A} = t_1\int_V \mathbf{F}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{i}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \tag{2}$$

где $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ — внешняя сила (контролируемая нами!) в точке $\mathbf{r}$; V — объем системы. Формула (2) не содержит зарядов, в нее входят тоько механические величины, поэтому сказанное полностью относится и к сверхтекучести.

Пусть в интервале $0 \le t \le t_1$ внешние условия поддерживаются неизменными (в частности, будем считать процесс изотермическим). Примем гипотезу о том, что в системе может существовать равновесное токовое состояние. Усредним выражение (2) по предполагаемому равновесному состоянию с отличным от нуля током, т. е. подставим в (2) вместо $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ его термодинамическое среднее $\langle\mathbf{i}(\mathbf{r})\rangle$.[7] Поскольку (2) представляет собой элементарную (бесконечно малую[8]) работу, потребуем, чтобы величина $|\mathbf{F}|t_1$ отражала эту малость. Для этого нужно представить данную величину в форме приращения некоторой переменной x (согласно (1)), т. е. реализовать упомянутое выше определение x (при этом прояснится и физический смысл сопряженной току величины x). В наших предположениях полный ток $J = |\int\mathbf{J}\,d\mathbf{r}|$ — заданная внешними условиями и не зависящая от времени термодинамическая переменная, принимающая макроскопические значения.

Для частиц с зарядом e, движущихся в заданном электрическом поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, получаем выражение для работы $\Delta\mathscr{A}$, совершенной источником поля $\mathbf{E}$ за промежуток времени $(0, t_1)$,

$$\Delta\mathscr{A}(t_1) = t_1\int d\mathbf{r}\,\mathbf{E}(\mathbf{r})\mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{F}(\mathbf{r}) = e\mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = e\mathbf{i}(\mathbf{r}). \tag{3}$$

[7] Далее будем для краткости всюду опускать скобки $\langle\ \rangle$.

[8] Под бесконечно малой величиной понимаем переменную, стремящуюся к нулю.

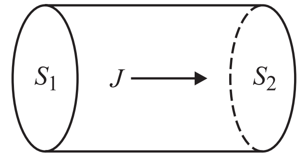

Рис. 1. Сверхпроводник с током.

Предполагаем, что устройство, создающее поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, не порождает магнитных полей, действующих на токовую систему. В частности, предполагается, что влиянием на рассматриваемую систему магнитных полей, создаваемых, например, проводами, подводящими ток к устройству, создающему поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, можно пренебречь.[9] Выражая $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ через электрический потенциал $\varphi(\mathbf{r})$, получим

$$\Delta\mathscr{A} = -t_1\int_V d\mathbf{r}\,\nabla\varphi(\mathbf{r})\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -t_1\int_V d\mathbf{r}\big(\operatorname{div}(\varphi\mathbf{j}) - \varphi\operatorname{div}\mathbf{j}\big)$$
$$= -t_1\int_S \varphi(\mathbf{r})\mathbf{j}(\mathbf{r})\,dS. \tag{4}$$

Здесь S — поверхность, ограничивающая объем V тела, которое предполагается односвязным (рис. 1). Напомним, что функция $\varphi(\mathbf{r})$ определяется геометрией образца и заданием потенциалов на его внешних (эквипотенциальных) поверхностях, т. е. полностью контролируется нами.

Поскольку токовое состояние предполагается равновесным, а следовательно и стационарным, выполняется соотношение $\operatorname{div}\mathbf{j} = 0$. Ток подводится через внешние торцевые поверхности S_1, S_2 (рис. 1), на боковой поверхности нормальные компоненты напряженности и плотности тока равны нулю. Вследствие сохранения тока имеем $\int_S \mathbf{j}\,d\mathbf{S} = \int_{S_1}\mathbf{j}\,d\mathbf{S} + \int_{S_2}\mathbf{j}\,d\mathbf{S} = 0$. Полагаем, что поверхности S_1, S_2 являются эквипотенциалами со значениями потенциалов на них φ_1, φ_2 соответственно и не препятствуют протеканию тока. Потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ есть соответствующее решение граничной задачи электростатики. Выберем его в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = \Delta\varphi\chi(\mathbf{r}), \quad \Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1, \tag{5}$$

$\chi(\mathbf{r})$ есть решение уравнения Лапласа для конфигурации рассматриваемой системы с граничными условиями

$$\chi(S_1) = 0, \quad \chi(S_2) = 1, \quad \left.\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{n}}\right|_{S_0} = 0, \tag{5a}$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \Delta\varphi_0\chi(\mathbf{r}). \tag{5b}$$

[9] Это отнюдь не означает пренебрежения магнитными полями, возникающими из-за действия контрлируемого внешнего поля $\mathbf{E}$ внутри самой токовой системы и приводящими, например, к эффекту Мейсснера в рассматриваемом сверхпроводнике. Заметим также, что задачу о поведении рассматриваемой системы в контролируемом внешнем магнитном поле можно поставить совершенно независимо от токовой задачи.

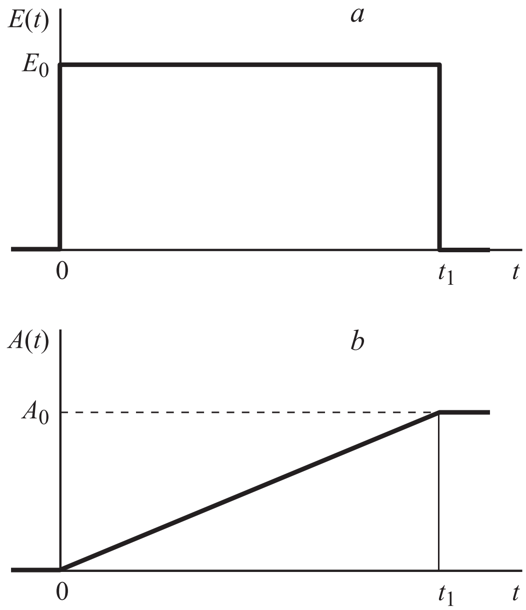

Рис. 2. Напряженность поля $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ (a) и вектор-потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ (b) в точке $\mathbf{r}$ как функция времени.

Пусть разность потенциалов $\Delta\varphi$ между S_1 и S_2 равна $\Delta\varphi_0$ в интервале времен $0 < t < t_1$ и нулю вне его (очевидно, вполне разумная конфигурация), т.е. только в интервале $(0, t_1)$ существует постоянное электрическое поле $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$ (рис. 2, a). (Поскольку в указанном процессе в интервале времен $(0, t_1)$ частица находится под действием поля, уместно называть этот интервал „разгонным".) Тогда, согласно (4),

$$\Delta\mathscr{A} = Jt_1\Delta\varphi_0, \quad J = \int_{S_1} \mathbf{j}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\int_{S_2} \mathbf{j}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \tag{6}$$

Здесь J — заданный полный ток через систему; обозначим $I = J/e$,[10] e — заряд частицы. Видно, что выражение для $\Delta\mathscr{A}$ зависит только от произведения $t_1\Delta\varphi_0$, но не от t_1 и $\Delta\varphi_0$ по отдельности. Оно имеет смысл дифференциала величины, термодинамически сопряженной току.

Устремим интервал времен „разгона" $(t_1, 0)$ к бесконечности, а $\Delta\varphi_0$ — к нулю так, чтобы произведение $t_1e\Delta\varphi_0 = \Delta Q$ оставалось конечным и малым (бесконечно долгий „разгон" бесконечно малой разностью потенциалов; предположим также, что в течение всего процесса температура поддерживается равной тому значению, которое она имела в начале процесса)

$$\lim t_1e\Delta\varphi_0 = \Delta Q = \text{const}, \quad t_1 \to \infty, \quad \Delta\varphi_0 \to 0. \tag{7}$$

Мы ожидаем, что в сверхпроводнике действие бесконечно малой разности потенциалов за бесконечный промежуток времени $t_1 \to \infty$ дает конечный результат. В „нормальной" же системе после этой предельной операции состояние останется бестоковым, поскольку $\Delta\varphi_0 = 0$, т.е. в течение всего процесса в предельном состоянии поле остается равным нулю.

Отметим, что указанный выше „разгон" электронов внешним полем $\mathbf{E} = -\text{grad}\,(\Delta\varphi)$ в течение времени t_1 в пределе (7) конечного $\lim(t_1e\Delta\varphi_0)$ сводится к (бесконечно малому) калибровочному преобразованию, характеризуемому (бесконечно малым) параметром ΔQ (см. раздел 3, формула (18)). Если система электронов „нормальна", ее свойства вследствие калибровочной инвариантности в этом пределе не меняются. Если же система обладает ODLRO, то ее токовое состояние меняется в соответствии с изменением параметра калибровки. Последнее изменение численно характеризуется величиной ΔQ.

Таким образом, сверхпроводящее состояние является следствием возникновения ODLRO, что приводит к нарушению калибровочной инвариантности системы, характеризуемой величиной ΔQ.

Введенная выше величина элементарной работы $\Delta\mathscr{A}$ зависит только от ΔQ. Переход к пределу $t_1 \to \infty$ обеспечивает медленность всех процессов в указанном ранее смысле. Мы также предполагаем, что все сингулярности потенциала φ_0 (разрывы функций и производных) надлежащим образом сглажены. Обозначим предельный переход (7) символом $\Rightarrow$. Тогда выражение для $\Delta\mathscr{A}$ (6) можно записать как

$$\Delta\mathscr{A} \Rightarrow \frac{J}{e}\Delta Q \equiv I\Delta Q, \tag{8}$$

$I = J/e$ — ток частиц. Величина I в силу (8) есть функция переменной Q, и фундаментальное термодинамическое равенство принимает вид

$$d\mathscr{E}(\mathscr{S}, Q) = Td\mathscr{S} + I(Q)\,dQ, \tag{9}$$

где $\mathscr{E}$ и $\mathscr{S}$ — внутренняя энергия и энтропия системы (знак равенства в (9) имеет место только для обратимого (бесконечно медленного) процесса, для необратимого процесса знак равенства следует заменить на $\le$). Величина Q оказывается сопряженным току термодинамическим параметром, характеризующим равновесный ток, и ее приращение фигурирует в термодинамическом соотношении (9). Подчеркнем, что термодинамический параметр Q определен нами исходя из чисто феноменологических соображений.

Итак, парой термодинамически сопряженных переменных, описывающих токовое равновесное состояние, являются I и Q (как в обычном газе пара „минус давление–объем": $-P, V$). Заметим, что из соотношения (9) заряд выпадает, что естественно, так как оно является следствием соотношения (2), имеющего чисто механическую природу. Из (9) следует

$$I = \left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial Q}\right)_{\mathscr{S}}. \tag{10}$$

Соотношение (10) представляет равновесный ток I как функцию $f(Q, T)$ введенного выше термодинамиче-

[10] Заметим, что величина $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ — плотность реального тока в рассматриваемой системе (с учетом электромагнитного взаимодействия, т.е. эффекта Мейсснера; см. Примечание в [6]), которая существенно отлична от нуля на длине порядка глубины проникновения.

ского параметра (и температуры), т.е. является уравнением состояния (аналог уравнения состояния для газа $P = g(V, T)$). Стандартные рассуждения приводят к условию термодинамической устойчивости токового состояния

$$\left(\frac{\partial I}{\partial Q}\right)_{\mathcal{S}} > 0. \tag{11}$$

Отметим универсальность как выражения (8) для элементарной работы внешней силы над токовой системой, так и вытекающих из него следствий. Они не зависят ни от статистики частиц, ни от конкретной природы действующей силы, ни тем более от каких-либо модельных представлений. Поэтому соотношения (8)–(11) имеют общий характер. Поскольку заряд e из (8)–(11) выпадает, они в полной мере относятся и к движению потока сверхтекучей жидкости.

Условие устойчивости (11) является следствием максимальности энтропии замкнутой системы в состоянии термодинамического равновесия.

В „нормальной“ системе все равновесные состояния бестоковые, $I \equiv 0$, поэтому равновесного параметра, аналогичного Q, не существует.

Представляет интерес сравнить пары термодинамически сопряженных параметров газа A

$$-P, V \quad (\Delta\mathcal{A} = -P\Delta V)$$

и сверхпроводника B

$$I, Q \quad (\Delta\mathcal{A} = I\Delta Q).$$

Исторически сложилось так, что в случае A значения переменных пары считаются равноправными, в случае же B значению $I = 0$ (бестоковое состояние) навязывается выделенная роль по сравнению с остальными (токовыми) состояниями.

Итак, в данном разделе сформулирована феноменологическая термодинамика токовых состояний в сверхпроводниках и сверхтекучей жидкости. Основной задачей здесь было определить переменную Q, термодинамически сопряженную сверхпроводящему току (потоку).

3. Нарушение калибровочной инвариантности

Ограничимся рассмотрением систем, гамильтониан которых является суммой кинетической $\mathcal{T}$ и потенциальной $\mathcal{P}$ энергий системы электронов. Все взаимодействия предполагаются локальными (это значит, что $\mathcal{P}$ зависит только от координат $\{\mathbf{r}_i\}$ частиц).

Предположим сначала, что полное число частиц N в системе фиксировано. Калибровочное преобразование $\hat{S}$ в координатном представлении определяется как умножение волновой функции системы $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ на множитель

$$S\{u\} = \prod_{i=1}^{N} \exp\{iu(\mathbf{r}_i)\}, \tag{12}$$

где $u(\mathbf{r})$ — вещественная функция $\mathbf{r}$. Калибровочное преобразование волновой функции Ψ можно представить в матричном виде

$$\tilde{\Psi} = \hat{S}\Psi.$$

В представлении вторичного квантования операции $\hat{S}$ соответствует замена полевых операторов $\psi^{+}_{\sigma}(\mathbf{r})$ на $\exp\{iu(\mathbf{r})\}\psi^{+}_{\sigma}(\mathbf{r})$, σ — спиновый индекс. При таком преобразовании координаты $\mathbf{r}$ не изменяются, а импульсы приобретают градиентное слагаемое,

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \to \hat{\mathbf{p}} + \hbar\nabla u(\mathbf{r}). \tag{13}$$

Нетрудно видеть, что это преобразование сохраняет норму функции, а для обратного ему выполняется соотношение $\hat{S}^{-1} = \hat{S}^{+}$ (индекс $^{+}$ обозначает эрмитово сопряжение), т.е. калибровочное преобразование является унитарным.

Поскольку статистическая сумма является шпуром, калибровочные преобразования не могут изменить равновесные термодинамические свойства „нормальной“ системы.

Преобразование (12) следует рассматривать как временной процесс, в течение которого параметр калибровочного преобразования изменяет свои значения от нуля до $u(\mathbf{r})$ настолько (адиабатически) медленно, что в каждый момент времени состояние системы совпадает с состоянием равновесной системы при некотором фиксированном значении u.

Напряженность поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ можно выразить и через приращение вектор-потенциала $\Delta\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\varphi = -\frac{1}{c}\frac{\partial\Delta\mathbf{A}}{\partial t}, \tag{14}$$

тогда для процесса, представленного на рис. 2, b, имеем

$$\Delta\mathbf{A}_0 \equiv \Delta\mathbf{A}(\mathbf{r}, t_1) = -ct_1\mathbf{E}(\mathbf{r})$$
$$= ct_1\nabla\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{c}{e}\Delta Q\nabla\chi(\mathbf{r}). \tag{15}$$

Здесь $u(\mathbf{r}) = \Delta Q\chi(\mathbf{r})$. При этом над равновесной токовой системой совершается элементарная работа

$$\Delta\mathcal{A} = -\frac{1}{c}\int \mathbf{j}(\mathbf{r})\big(\Delta\mathbf{A}(\mathbf{r}, t_1)\big)\, d\mathbf{r} \tag{16}$$

(в соответствии с рис. 2, b мы положили $\Delta\mathbf{A}(\mathbf{r}, 0) = 0$). Оператор импульса $\mathbf{p} \equiv -i\hbar\nabla$ в процессе „разгона“ (7) преобразуется следующим образом:

$$\mathbf{p} \to \mathbf{p} + \frac{e}{c}\Delta\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{p} + et_1\nabla\varphi(\mathbf{r}) \Rightarrow \mathbf{p} + \Delta Q\nabla\chi(\mathbf{r}), \tag{17}$$

т.е. к оператору импульса добавляется член, пропорциональный $\nabla\chi(\mathbf{r})$ (результат „разгона“), что эквивалентно калибровочному преобразованию (12) волновой функции $\Psi(\mathbf{r})$ с функцией $u(\mathbf{r}) = (\Delta Q/\hbar)\chi(\mathbf{r})$,

$$\Psi(\mathbf{r}) \to \exp\big[i(\Delta Q/\hbar)\chi(\mathbf{r})\big]\Psi(\mathbf{r}) \equiv \exp[iu(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}). \tag{18}$$

Функция $\chi(\mathbf{r})$ является решением уравнения Лапласа (5) и определяется конкретной конфигурацией системы при единичной разности потенциалов на ее границах S_1, S_2, а характеризующая процесс величина $\Delta Q/\hbar$ оказывается параметром упомянутого калибровочного преобразования. Так, для $\varphi(\mathbf{r}) = -Ex$ (поле между двумя параллельными плоскостями $x = 0$ и $x = L$, $\Delta\varphi_0 = -|\mathbf{E}|L$, $\chi(\mathbf{r}) = x/L$) она имеет вид $\exp(-it_1eEx/\hbar) \equiv \exp(-iqx)$, $q = t_1eE/\hbar \Rightarrow \Delta Q/L\hbar$. Для последнего случая имеем $u(\mathbf{r}) = (-\Delta Q/L\hbar)x$. (В случае калибровочно-инвариантной системы такое преобразование приводит лишь к изменению начала отсчета на шкале импульсов.)

Все свойства „нормальной" системы инвариантны относительно калибровочного преобразования, а флуктуациии конечны. Поскольку внешние условия рассматриваемой системы в течение интервала времен $(0, \infty)$ предполагаются неизменными, при $t_1 \to \infty$ „нормальная" система (предполагаем внешнее электрическое поле включенным в систему) перейдет в равновесное состояние, тождественное начальному ($t = 0$). На языке термодинамики можно сказать, что система совершила циклический обратимый (вследствие предполагаемой выше медленности всех изменений) процесс. Но произведенная в таком процессе работа равна нулю (одно из фундаментальных утверждений термодинамики; см., например, [7]).

Из (8) следует, что $I \equiv 0$, так как величина ΔQ в рассматриваемом процессе, вообще говоря, отлична от нуля, т. е. в „нормальной" системе равновесное токовое состояние не может реализоваться.

Другими словами, в „нормальной" системе такой физический параметр, как энергия $\mathscr{E}$, не может зависеть от параметра калибровки Q, а равновесный ток $(\partial\mathscr{E}/\partial Q)_{\mathcal{S}}$ (10) принимает единственное значение, равное нулю. Поэтому „нормальная" система не может быть сверхпроводником. Необходимым условием для возникновения сверхпроводящего состояния оказывается нарушение калибровочной инвариантности. При этом параметр калибровки становится квантовым числом, характеризующим это равновесное токовое состояние.

Таким образом, можно заключить, что сверхпроводник должен навсегда запоминать параметр калибровки. Это возможно, только если волновая функция стационарного токового состояния нетривиально зависит от калибровки. В частности, это будет выполняться, если волновая функция стационарного токового состояния допускает существование средних вида $\langle\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}')\rangle$ и т. п., явно зависящих от калибровки, т. е. в системе предполагается существование ODLRO. При этом волновая функция стационарного состояния системы, вообще говоря, становится комплексной, что и приводит к равновесному токовому состоянию.

Таким образом, зависимость от калибровки (т. е. нарушение калибровочной инвариантности) может возникнуть вследствие фазового перехода системы (из-за энергетической выгодности) в состояние, параметр порядка которого (макроскопическая величина!) явно зависит от фазового множителя $\exp[iu(\mathbf{r})]$. Таким состоянием может быть состояние с ODLRO [8,9], когда волновая функция системы представляется в виде суперпозиции состояний с различными значениями полного числа частиц N [9]

$$\Psi = \sum_N C_N\Psi_N, \tag{19}$$

где параметром является аномальное среднее BCS [10]

$$\Delta = \int_V \langle\psi^+_\uparrow(\mathbf{r})\psi^+_\downarrow(\mathbf{r})\rangle\, d\mathbf{r}. \tag{20}$$

Заметим, что именно мера отличия $\langle\psi^+_\sigma\psi^+_{-\sigma}\rangle$ от нуля и определяет „степень нарушения" калибровочной инвариантности системы электронов.

Программа построения теории сверхпроводимости на основе возникновения ODLRO в системе была реализована для случая слабой связи в основополагающей работе [10] (случай сильной связи рассматривался существенно позже, отметим в связи с этим работу [6]). В ней, по существу, было показано (однако в явном виде не сформулировано), что сверхпроводимость является прямым следствием нарушения калибровочной инвариантности, а именно $\langle\psi^+_\uparrow(\mathbf{r})\psi^+_\downarrow(\mathbf{r})\rangle \neq 0$.

В результате описанного в предыдущем разделе процесса плотность аномального среднего (20), согласно (18), умножится на фактор $\exp[2iu(\mathbf{r})]$, который таким образом окажется „носителем" параметра ΔQ этого процесса. Все это приведет к зависимости энергии системы $\mathscr{E}$ от ΔQ.

В частности, в пространственно однородной системе можно перейти в $\mathbf{k}$-представление, а фазовый множитель выбрать в виде $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$, $|q| = \Delta Q/L\hbar$. Параметр (20) оказывается пропорционален величине

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle a^+_{\mathbf{k}\uparrow}a^+_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}\rangle. \tag{21}$$

При $\mathbf{q} \neq 0$ в рассматриваемом состоянии существует незатухающий ток (рассмотрение тока мы предполагаем провести в другой работе).

Подчеркнем, что приведенный выше вывод о нарушении калибровочной инвариантности является следствием всего двух положений: a) утверждения о возможности существования равновесного состояния с отличным от нуля током; b) выражения (2), которое является непосредственным следствием утверждения механики, гласящего, что „работа равна произведению силы на путь". В свою очередь гипотеза о равновесном токовом состоянии является следствием установления в системе равновесного состояния с ODLRO.

4. О механизме нарушения калибровочной инвариантности

Рассмотрим простейший случай — когерентную суперпозицию нуль-электронного Ψ_0 и двухэлектронного $\Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ состояний

$$\Psi = C_0\Psi_0 + C_2\Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \tag{22}$$

Преобразование $\bar{\psi}(\mathbf{r}) = e^{i\chi}\psi(\mathbf{r})$, примененное к (22), дает

$$\Psi \to \bar{\Psi} = C_0\Psi_0 + e^{2i\chi}C_2\Psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \tag{23}$$

Преобразованная функция (23) очевидно зависит от разности фаз C_0 и $e^{2i\chi}C_2$, а следовательно, и от χ. Аналогичное преобразование можно произвести и в общем случае волновой функции макроскопической системы

$$\Psi \to \bar{\Psi} = \sum_N C_N \Psi_N e^{iN\chi}. \tag{24}$$

Преобразованные состояния вида (24) не являются калибровочно-инвариантными. Такой механизм спонтанного нарушения калибровочной инвариантности (состояние зависит от параметров калибровки!) является фундаментом современной теории сверхпроводимости.

Итак, стационарные волновые функции при нарушении калибровочной инвариантности становятся комплексными, а соответствующие им состояния являются токовыми. Подобные состояния (двукратно вырожденные) реализуются комплексно-сопряженными парами Ψ, Ψ^*, в них ток равен по величине, но имеет противоположное направление. Ввиду стационарности этих состояний им соответствует и стационарный (незатухающий) ток. Единственное невырожденное состояние характеризуется равным нулю током, а его волновая функция является вещественной. Таким образом, нарушение калибровочной инвариантности и является действительной причиной существования незатухающих токов.

5. О сверхтекучести

Подчеркнем, что в рассуждениях, приведенных в разделе 2 и первой половине раздела 3, никак не учтены ни род статистики частиц, ни конкретный вид гамильтониана (важно, лишь чтобы он был локальным). Поэтому высказанные соображения в равной степени относятся как к сверхпроводимости, так и к сверхтекучему движению, поскольку оба эти явления обусловлены, с точки зрения автора настоящей работы, нарушением калибровочной инвариантности (а их квантовая природа одинакова).

В отличие от сверхпроводимости явление сверхтекучести далеко от понимания. Возможный подход состоит в обнаружении в сверхтекучей системе проявления ODLRO, поскольку этот тип порядка в принципе может привести к образованию аналога „куперовских пар“ типа

$$\langle \psi^+(1)\psi^+(2) \rangle, \quad \langle \psi(1)\psi(2) \rangle,$$

существенно зависящих от калибровки и обеспечивающих нарушение калибровочной инвариантности, что в свою очередь приведет к возникновению указанного выше состояния с отличным от нуля током частиц.

В теории сверхпроводимости фундаментальную роль в выяснении характера упорядочения сыграло то обстоятельство, что был обнаружен простой и наглядный вид волновой функции основного состояния сверхпроводника (функция BCS). Насколько известно автору, общепринятого аналога такой функции (а также теории, подобной теории BCS) для сврехтекучей системы не существует (микроскопическая теория сверхтекучести не разрабатывалась в должной степени, хотя ряд определяющих характеристик был выявлен в 1947 г. Боголюбовым [11]), что является препятствием на пути разрешения вопроса о реализации нарушения калибровочной инвариантности в случае сверхтекучести.[11]

Представляется весьма вероятным, что рассмотренная в [11] „модель с выделенным конденсатом“ могла бы быть переформулирована в терминах комплексов частиц, аналогичных куперовским парам теории сверхпроводимости, и стать основой для формулировки ODLRO.

6. Заключение

Проведено рассмотрение токового состояния сверхпроводника в рамках равновесной термодинамики. Использовано лишь предположение, что токовое состояние является состоянием термодинамического равновесия (что и наблюдается в действительности). Особенностью принятого подхода является то, что он позволяет исследовать токовые состояния.

Из выражения для элементарной работы над токовым ($J \neq 0$) состоянием (первое начало термодинамики) без каких-либо дополнительных предположений следует, что достаточным условием существования равновесного тока является нарушение калибровочной инвариантности системы, реализация чего естественным образом возможна при наличии в системе ODLRO-упорядочения.

Квантово-механические требования в значительной степени уточняют структуру токового состояния и приводят к существованию в системе сингулярности (куперовские пары). В качестве конкретного механизма, порождающего такую неустойчивость „нормального“ состояния и приводящего к перестройке последнего, авторы [10] предложили возникновение эффективного межэлектронного притяжения вследствие электрон-фононного взаимодействия.

Бóльшая часть полученных результатов (с определенными модификациями) применима также и к сверхтекучести, поскольку токовые свойства сверхтекучей жидкости и сверхпроводника весьма сходны. Отметим, однако, что механизм нарушения калибровочной инвариантности (механизм ODLRO) в последнем случае не выяснен.

По-видимому, авторы основополагающей работы по сверхпроводимости [10] угадали, каким образом должна быть изменена волновая функция сверхпроводника (или

[11] По сути дела, Боголюбов в своих работах использовал понятие ODLRO, что лишь десять лет спустя было переоткрыто для сверхпроводимости в фундаментальной работе BCS. При надлежащей доработке предложенная в [11] „модель с выделенным конденсатом“ могла бы сыграть ту же роль для сверхтекучести, что и модель BCS для сверхпроводимости.

уравнения самосогласования), и ввели в нее ODLRO в форме аномальных средних $\langle a_\uparrow a_\downarrow \rangle$, $\langle a_\uparrow^+ a_\downarrow^+ \rangle$. (Заметим, что ссылка на работу [8], в которой, вероятно, впервые было упомянуто ODLRO, у них отсутствует.)

Обратим внимание на то, что „разгон“ электронов внешним полем $\mathbf{E} = -\mathrm{grad}\,(\Delta\varphi_0)$ в течение времени t_1 в пределе конечного $\lim(t_1 e \Delta\varphi_0)$ сводится к (бесконечно малому) калибровочному преобразованию. Если система электронов „нормальна“, ее свойства при калибровочном преобразовании не меняются; если же система характеризуется ODLRO, то ее состояние меняется, с изменением параметра калибровки меняется и ее токовое состояние. Все это в полной мере относится и к сверхтекучей системе.

Термодинамическая устойчивость токового состояния определяется условием (11), имеющим тот же смысл, что и известное условие устойчивости газа: $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Итак, в настоящей работе высказана гипотеза (имеющая многочисленные и серьезные аргументы в ее пользу) о том, что токовые состояния сверхпроводника и сверхтекучей системы (в отсутствие внешних силовых полей) являются состояниями истинного термодинамического равновесия и характеризуются парой термодинамически сопряженных величин: 1) токовой переменной (сверхпроводящий ток в сверхпроводнике, поток жидкости в сверхтекучей системе); 2) фазовой переменной. Возможность существования таких равновесных токовых состояний — следствие наличия в системе ODLRO, что указывает на квантовую природу этих явлений.

Все проделанное в данной работе не касается зависимости тока J от параметра калибровки Q (т. е. уравнения состояния токовой системы). Для решения этого вопроса требуется рассмотрение конкретной модели, чего в нашем термодинамическом рассмотрении мы избегали.

Предварительное рассмотрение ряда затронутых в настоящей работе вопросов содержалось в [5,12].

Список литературы

[1] В.Л. Гинзбург, Л.Д. Ландау. ЖЭТФ **20**, 1064 (1950).
[2] A.B. Pippard. Physica **19**, 765 (1953).
[3] F. London, H. London. Proc. Roy. Soc. A **155**, 71 (1935).
[4] M.R. Schafroth. Phys. Rev. **100**, *2*, 463 (1955).
[5] Е.К. Кудинов. ФТТ **30**, *9*, 2594 (1988).
[6] P. Nozieres, S. Schmitt-Rink. J. Low. Temp. Phys. **59**, 195 (1985).
[7] М.А. Леонтович. Введение в термодинамику. ГИТТЛ, М.–Л. (1952). С. 48.
[8] O. Penrose, L. Onsager. Phys. Rev. **104**, *3*, 576 (1956).
[9] P.W. Anderson. Rev. Mod. Phys. **38**, *2*, 298 (1966).
[10] J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer. Phys. Rev. **108**, *5*, 1175 (1957).
[11] Н.Н. Боголюбов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **11**, 77 (1947); Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). С. 282.
[12] Е.К. Кудинов. ФТТ **44**, *4*, 667 (2002).