

# 超导“小时代”之十二 形不似神似

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-09-14收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161008

名山许游未许画，画必似之山必怪。变幻神奇懵懂间，不似似之当下拜。

——石涛(清)

俗话说：“书画同源。”中国画起源于古代人发明的象形文字，千百年来，无论是写实、写意，还是工笔画，中国画的特色在于“形似”，达到如同“远看花有色，近听水无声”的以假乱真水平。在形似基础上，中国画还讲究一种神韵，不是生硬照搬客观事物，而是有所概括、取舍、调节，形成自我的精神表达。如明代沈颢《画麈》中言：“似而不似，不似而似。”齐白石将其概括为“不似之似”，傅抱石也认为好的作画得经历“不似—似—不似”的过程。的确，齐白石笔下的萝卜白菜花鸟鱼虫可谓是活灵活现，形似而兼有神韵<sup>[1]</sup>。与之形成鲜明对比的是，西方的现代主义美术逐渐脱离了“形似”的束缚，在追求“神似”的道路上渐行渐远。观看印象派代表人物——莫奈的《日出·印象》，就总让人觉得模模糊糊，朝云、小船、绿树、水波、红日都是不清不楚的一片，不会清晰地告诉你

它们是什么样的，但整体却给你精神感官留下了深刻印象(图1)<sup>[2]</sup>。

尽管物理学是一门以实验为基础的科学，但实验现象往往要回归到理论框架中去，以形成系统性的科学描述。如果面对比较直观可见的物理现象，理论的建立也就同样直观明了，达到“形似”。然而，如果面对暂时令人觉得“奇异”的物理现象，其过程完全不甚清楚的时候，理论家们往往觉得如同面对空白画布而无从下手。幸运的是，这并没有难倒所有的科学家们。聪明的理论物理学家探索了一条脱离“形似”而求“神似”的道路，只要抓住物理现象的背后本质，而不管其具体过程是如何发生的，也能建立描述这个现象的物理理论——称之为“唯象理论”，或理解为“看起来像的理论”。

在寻求常规金属超导理论的征程上，物理学家最初走出来的，正是这么一条“形不似神似”的道路。

超导体所展现出的零电阻、完全抗磁性等奇特行为充满了迷人之处，不仅在应用上蕴含着巨大的潜力，在物理机制研究上也富有挑战性。为了解释超导现象，许多顶尖的物理学家都前赴后

继发明了各种自己的“语言”，真可谓“长江后浪推前浪，前浪死在沙滩上”。令人惊讶的是，“扑死”在超导理论沙滩上的物理学家，包括鼎鼎大名的爱因斯坦(Albert Einstein)、汤姆孙(Joseph John Thomson)、玻尔(Niels Bohr)、布里渊(Léon Brillouin)、布洛赫(Felix Bloch)、海森伯(Werner Heisenberg)、玻恩(Max Born)、费曼(Richard Feynman)等(图2)。这些人里面，爱因斯坦的成就自不待说，汤姆孙以发现电子而闻名，玻尔、海森伯、玻恩、费曼都是量子论的创始人物，布里渊和布洛赫作为“老布家”建立了电子在固体中运动的基础理论(参见本系列文章第5篇：神奇八卦阵)，这些人显然对微观电子是如何运动的已“了如指掌”，可谓代表了同时期固体物理的顶级理论水平。出乎意料的是，这些差不多个个都拿过诺贝尔物理学奖的“最强大脑”在挑战超导问题的时候，都无一例外遭遇了共同结局——失败！爱因斯坦曾因超导理论的失败十分懊悔地说道：“自然界总对理论家冷酷无情，对一个新理论，她从来不肯定，最多说可能是对的，绝大多数情况下是直接否定。最终，几乎每个新理论都会被否决掉。”面对超导问题，使尽了洪荒之力的“科学顽童”费曼，也不无郁闷地说道：“天知道这



图1 齐白石的《墨虾》与莫奈的《日出·印象》(来自360百科及英文维基百科)

些年(1950—1966)我都经历了些什么, 好像我在努力解决超导问题, 然而最终我还是失败了……”<sup>[3]</sup>。

早期的超导理论往往都非常粗糙, 因为当时实验和理论都远远落后, 理论物理学家们唯一能做的, 就是相信自己, 同时鄙视别人。超导零电阻现象于1911年发现, 直到1933年才发现迈斯纳效应, 期间人们对超导电子态性质了解甚少, 低温下正常态和超导态的电阻、比热等几乎一无所知。尽管量子论早在1900年就开始出现, 然而真正走向成熟是1926年海森伯和薛定谔(Erwin Schrödinger)建立矩阵力学和波动力学之后, 而量子论应用于固体物理研究则在1928年布洛赫定理提出之后<sup>[4]</sup>。在这种情形下, 提出超导理论模型大都靠凭空猜想, 难有成功希望。例如: 爱因斯坦提出超导电流可能在一个个闭合的“分子导电链”上形成<sup>[5]</sup>, 汤姆孙提出“电偶极链涨落模型”<sup>[6]</sup>, 超导发现者昂尼斯也试图提出过“超导细丝模型”<sup>[7]</sup>, 后期的实验很快证明这些理论模型错得一塌糊涂, 因为不考虑固体中电子—电子间相互作用是完全行不通的。随着量子理论工具的不断完善, 布洛赫、玻尔、海森伯、玻恩等人再度提出了多种五花八门的超导理论, 然而在解释新发现的迈斯纳效应时都或多或少遇到了困难<sup>[3]</sup>。究其原因, 很可能是因为物理学家们都执着地在寻找超导的“微观理论”, 而忽略了超导的宏观量子现象本质, 且绝大多数人的思维都没有跳出当时理论的樊笼。值得深思的是, 爱因斯坦在热力学统计物理方面做出的工作足以傲视物理群雄, 而超导就是一种量子体系中的热力学相变, 爱因斯坦却没有真正领会它的本质。

为了进一步理解超导相变是如何发生的, 我们不妨先认识一下什么是热力学相变。

热力学相变实际上就是物质中无序态和有序态相互竞争的表现, 系统从一种状态过渡到另一种状态, 其无序度发生了改变, 就称之为相变。一般来说, 相互作用是有序的起因, 而热运动则是无序的来源<sup>[8]</sup>。冰融化成水, 水蒸发成汽, 这对应着固体变成液体、液体变成气体的相变过程, 水分子的无序度在不断增加。类似地, 液晶是由棒状分子组成, 在低温下形成规则有序的固态晶相(近晶相), 温度升高会变成胆甾相、向列相等只有某些特定取向的排列, 再升温就变成无序化的液相(图3)<sup>[8]</sup>。液晶的不同相对透射或吸收的光线有着不同的选择, 正是由于这种独特性质才被广泛应用于电子显示屏。

要理解相变的物理起源, 首先就要对各种各样的相变做一个明确的分

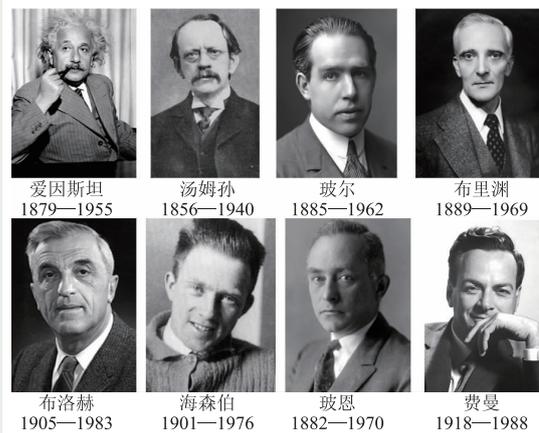


图2 超导理论探索中失败的物理学家(来自英文维基百科)

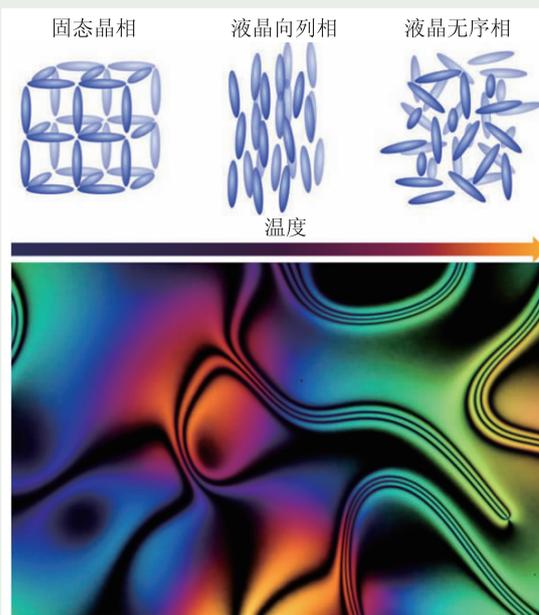


图3 (上)从左至右分别为: 近晶相、向列相、无序相; (下)液晶的向列相(来自 lcp.elis.ugent.be 和 www.nsf.gov)

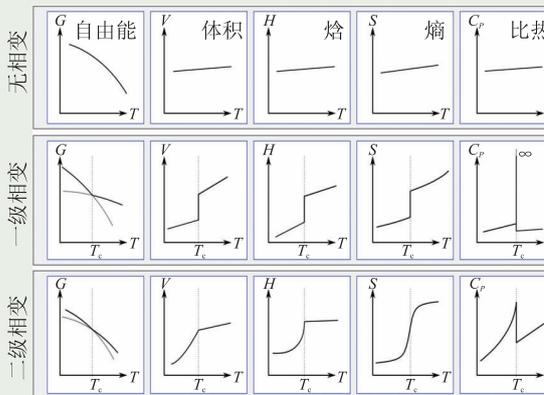


图4 热力学相变中各个物理量的变化行为(来自英文维基百科)

类，这个由奥地利物理学家埃伦费斯特(Paul Ehrenfest)首先完成。埃伦费斯特是玻尔兹曼的学生，和爱因斯坦、昂尼斯、普朗克、索末菲等人也都是好友(参见本系列文章第8篇：畅行无阻和第11篇：群殴的艺术)。1906年9月，在玻尔兹曼自杀之后的几天，埃伦费斯特回到德国哥廷根负责整理玻尔兹曼生前的研究工作，于1911年终完成这部热力学统计物理开山之作。1912年，埃伦费斯特接替洛伦兹在荷兰莱顿大学的教授职位，开始了关于绝热不变量的理论研究，并提出了相变分类方法。不幸的是，在法西斯猖獗的年代，作为犹太人的埃伦费斯特一度患上严重的抑郁症，最终于1933年步其导师后尘自杀。埃伦费斯特关于相变的思想一直沿用至今。这个方法其实非常简单，根据热力学理论，把各种热力学函数(如自由能、体积、焓、熵、比热等)在相变过程的变化进行分类。其中体积、焓和熵是自由能(与热力学势相关)的一阶导数，比热、磁化率、膨胀率等是自由能的二阶导数。如果所有热力学函数都是连续变化的，就无相变存在；如果自由能连续，但体积和熵等一阶



图5 泾渭分明的溪流(来自《中国国家地理》)

导数有突变，那么就是一级相变；如果自由能、体积、熵等都连续变化，但比热等二级导数有突变，那么就是二级相变(图4)<sup>[9]</sup>。一级相变过程存在明显体积变化或热量的吸收/放出，又称之为存在相变潜热，蒸汽凝结成水珠就是一级相变。二级相变没有体积变化或潜热，但是比热、磁化率等随温度有跃变，固体中的大部分电子态相变属于二级相变。

由此可见，零外磁场情况下超导体相变过程伴随着比热跃变，超导相变其实是一种二级相变(参见本系列第11篇)。超导的二级相变特征说明，超导相变前后并没有吸放热或者发现体积改变，就实现了零电阻导电现象。精细的实验观测确实验证了这点——超导相变前后原子晶格并没有发生变化。这意味着，超导现象必然是材料中电子体系的一种集体量子行为。

为了解释超导体中电子为何能实现无阻碍导电，理论物理学家本着“形不似神似”的物理精神，先不着急寻找微观理论，而是提出了若干唯象理论。刨除前面提到几位理论大咖的不成功理论，残存的几个较为成功的理论有：二流体模型、伦敦方程、皮帕理论和金兹堡—朗道理论等，以下逐一简略介绍。

1933年春天，著名的固体理论物理学家布里渊提出了“非平衡态超导理论”，金属中电子体系会在局域范围内产生能量较高的非平衡态电子，可以克服运动障碍，形成亚稳态的超导电流<sup>[10]</sup>。次年，戈特(Cornelius Gorter)和卡西米尔(Hendrik Casimir)发现布里渊的思路是错的，超导必须是一种稳定态，因为实验上确实可以观测到持续稳定的超导电流，理论上也可以证明超导相变是熵减小的二级相变，是有序化的低能凝聚态。戈特和卡西米尔

由此提出了第一个可以较准确描述超导现象的二流体模型<sup>[11]</sup>。就像泾渭分明的河水一样(图5)，导体进入超导态时，自由运动电子也将分成两部分：一部分电子仍然会受到原子晶格的散射并会贡献熵，称之为正常电子；另一部分是无阻碍运动的超流电子，熵等于零。正常电子和超流电子在空间上互相渗透，同时又独立运动。进入超导态后，电流将完全由超流电子承载，实现零电阻效应，而系统整体的熵也会因超流电子出现而消失一部分，形成能量较低的稳定凝聚态。其中超流电子占据整体电子的比例 $\omega$ ，就可以定义为超导有序化的一个量度，称之为“超导序参量”。随温度的降低， $\omega$ 从超导临界温度 $T_c$ 处开始出现，到绝对零度 $T=0$ 时， $\omega=1$ ，全部电子变成超流电子而凝聚。二流体模型非常简洁明了地概括了超导的相变特征，就像一幅素描，轮廓和线条有了，色彩尚且不清楚。

根据二流体模型，结合欧姆定律和麦克斯韦方程组，就可以推断出电阻为零的导体内部电磁场分布。假设该导体是非磁性金属且有零电阻的“理想”导体，那么磁感应强度将在进入导体表面后以指数形式衰减，最终在内部保持为一个常数恒定不变。然而，1933年迈斯纳和奥森菲尔德的实验证明，超导体不等于“理想”导体，磁感应强度在超导体内部不仅是常数，而且恒等于零(参见本系列文章第9篇：金钟罩、铁布衫)。英国的伦敦兄弟(Heinz London 和 Fritz London)发现了这个矛盾的根源，从迈斯纳实验现象结果反推回去，在基于麦克斯韦方程做了适当的限定假设之后，得到了一组唯象方程，命名为“伦敦方程”<sup>[12]</sup>。伦敦方程可以很好地

描述超导体的完全抗磁性，即磁感应强度  $B$  在进入超导体表面之后迅速指数衰减到零(图6)。描述磁场衰减的特征距离称之为“伦敦穿透深度”  $\lambda$ ，其平方与超导电流密度(超流密度)成反比，是描述超导体的一个重要物理参数。实验上可以利用磁化率、微波谐振、电感等手段直接测量伦敦穿透深度，事实证明伦敦方程在描述界面能为负的第II类超导体方面还是非常成功的<sup>[13]</sup>。

考虑到伦敦方程无法完全解释界面能为正的超导体中的电磁学现象，剑桥大学的皮帕(Brian Pippard)提出了一个修正理论。他假设超导序参量  $\omega$  在特定空间范围是逐渐变化的，描述序参量空间分布的特征长度称之为超导关联长度  $\zeta$ ，超导电子数将在关联长度范围之上才能达到饱和(图6)<sup>[14]</sup>。皮帕的理论顺利解决了伦敦方程的缺陷，使得超导体的界面能可正可负，并揭示了超导态的非局域性，显然与布里渊等人的错误理论迥然相反。皮帕因为在固体物理理论的成功，于1971年接替莫特(Nevill Francis Mott)成为剑桥大学卡文迪许(William Cavendish)讲席教授，与麦克斯韦(James Clerk Maxwell)、汤姆孙(Joseph John Thomson)、卢瑟福(Ernest Rutherford)、布拉格(William Lawrence Bragg)等著名物理学家享受同等声誉，是约瑟夫森(Brian Josephson)的博士生导师(参见本系列文章第11篇)。超导体的非局域性导致电磁波在金属表面会存在一个恒定厚度的穿透层，即所谓反常趋肤效应<sup>[15]</sup>，这是超导体与常规导体最大区别之一。可以说，伦敦方程和皮帕理论就是在二流体模型的素描上，增加了一丝水彩，让超导图像变得更鲜活起来。

伦敦兄弟和皮帕理论的局限性

在于无法解释穿透深度与外磁场的关系，特别是强磁场情况下超导体的电磁学性质。真正取得完全成功的超导唯象理论，是由苏联科学家金兹堡(Vitaly Lazarevich Ginzburg)和朗道(Lev Davidovich Landau)于1950年左右建立的，称之为金兹堡—朗道理论，简称GL理论<sup>[16]</sup>。朗道作为世界上顶级理论物理学家，自然对神秘的超导现象充满了兴趣。早期时候，也朝着电导率(注：等于电阻率倒数)无穷大的“理想”导体的错误方向做了些尝试，并于1933年提出相关理论模型<sup>[17]</sup>。随后迈斯纳的实验否定了“理想”导体的猜想，一并否定了一大堆早期的超导唯象理论。朗道是何其聪明，他并没有放弃希望，转而从超导相变的本质属性抓起，重新探索可能的超导唯象理论。首先，朗道和栗弗席兹(Evgeny Lifshitz)发展了一般意义上的二级相变理论，获得了基本的理论工具<sup>[18]</sup>。当然，这个理论也是唯象的。定义一个在相变点为零的序参量，而系统自由能就是关于序参量的多项式函数(不含奇次项)，其中系数是温度的函数。由此出发，就可以发现系统的相变序参量在相变温度之上只有一个稳定态，就是序参量为零处；在相变温度之下，序参量为零处反而变得不稳定，而在两侧各



伦敦兄弟 皮帕

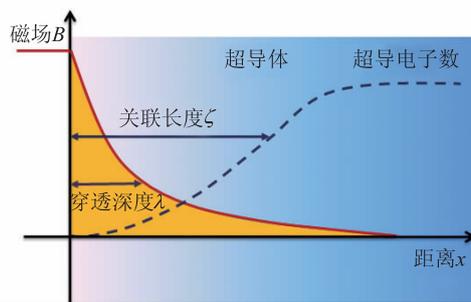
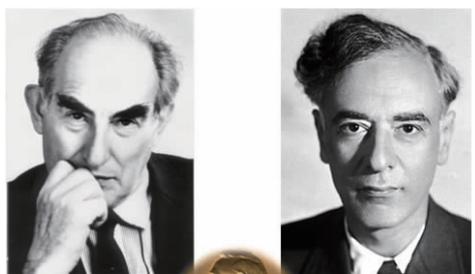


图6 (上)伦敦兄弟与皮帕；(下)超导体中伦敦穿透深度  $\lambda$  与皮帕关联长度  $\zeta$  (来自英文维基百科及杜克大学物理系主页)



金兹堡 1916—2009 朗道 1908—1968

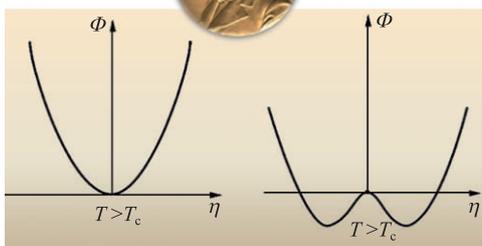


图7 (上)金兹堡与朗道；(下)二级相变唯象理论模型(来自英文维基百科)

出现一个稳定的平衡态，即系统的某些热力学势二阶导数物理量发生了突变(图7)。可以证明，朗道和栗弗席兹的二级相变理论完全可以等价于范德瓦尔斯方程、外斯的“分子场理论”和合金有序化理论等多种相变理论

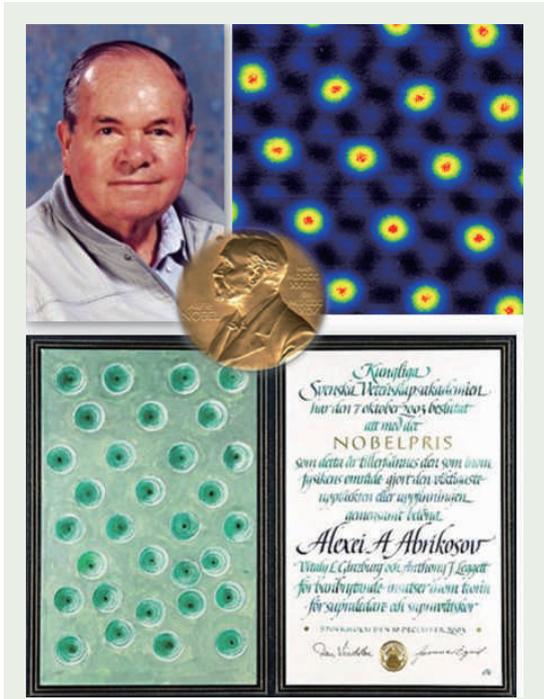


图8 (上)阿布里科索夫与他预言的量子化磁通格子; (下)诺贝尔奖纪念册(来自美国阿贡实验室主页)

平方定义为超导电子密度。如此,只要引入合适的边界条件,就可以得出超导体中磁场和电场的分布关系式,得到两个方程,分别命名为第一GL方程和第二GL方程<sup>[19]</sup>。加上麦克斯韦方程,原则上可以解出磁场环境下超导体内部所有的电磁场分布,但实际情况远远比这个复杂,仅有在诸如零磁场、序参量缓变或趋于零以及在临界磁场附近等特殊情况下才有解析解。1952—1957年间,另一位苏联科学家阿布里科索夫(Alexei Alex-

eyevich Abrikosov)成功解出了强磁场环境下的GL方程,发现超导体在接近临界磁场附近时,磁场实际上可以穿透材料内部,而且是以磁通涡旋点阵的形式存在,并最终被实验观测证实(图8)<sup>[20]</sup>。阿布里科索夫通过解GL方程还发现:根据界面能是正是负可以把超导体划分成两类,其中第II类超导体介于下临界场 $H_{c1}$ 和上临界场 $H_{c2}$ 之间会存在点阵排列的磁通涡旋(参见本系列文章第10篇:四两拨千斤)。金兹堡、朗道、阿布里科索夫三位科学家关于超导的唯象理论,在描述超导相变许多临界现象中取得了巨大的成功,是超导理论研究画作上浓墨重彩的一笔,从此超导唯象理论图像就像油画一样既栩栩如生又神韵兼备,许多量化的物理已经有规律可循。朗道因其在液氦超流方面的理论研究(也是二级相变理论的一个实际应用)获得1962年诺贝尔物理学奖,金兹堡和阿布里科索夫则于2003年获诺贝尔物理学奖,距离他们做出相关工作已经过去了差不多50年。朗道获奖的另一个原因是,1962年遭遇了严重车祸,诺奖委员会担心错失给这位天才物理学家颁奖的机会,赶紧把当年诺贝尔奖给了他。令人扼腕的是,重伤的朗道最终没有捱过60岁的坎,于1968年去世。无独有偶,金兹堡也在获奖之后的第6年(2009年)去世,享年93岁。而年近九旬的阿布里科索夫自从1991年脱离俄罗斯之后,一直在美国的阿贡实验室工作。看来,要拿诺贝尔奖,除了本身工作必须足够优秀之外,保持一个健康的体魄和良好的心态同等重要!

描述,但是前者的语言更具有普适性,这些理论又被统称为“平均场理论”。该理论在凝聚态物理研究中的地位堪比圣经在基督教中的地位,形成的深远影响直到今天。

金兹堡—朗道理论是在二级相变唯象理论基础上,结合伦敦兄弟和皮帕等人从实验出发提出的一些合理假设,针对超导现象,赋予相变序参量新的物理意义:序参量的

描述,但是前者的语言更具有普适性,这些理论又被统称为“平均场理论”。该理论在凝聚态物理研究中的地位堪比圣经在基督教中的地位,形成的深远影响直到今天。

### 参考文献

[1] 宫鸿友. 东疆学刊, 1998, (4): 55  
 [2] House J *et al.* Monet in the 20th century. Yale University Press, 1998  
 [3] Schmalian J *et al.* Mod. Phys. Lett. B, 2010, 24: 2679  
 [4] Sauer T. Archive for History of Exact Science, 2007, 61: 159  
 [5] Cardona M. Albert Einstein as the father of solid state physics, in 100 anys d'herència Einsteiniana. Universitat de València, 2006  
 [6] Thomson J J. Phil. Mag., 1897, 44: 293; 1915, 30: 192  
 [7] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Laiden, 1921, Supplement 44a: 30  
 [8] 于淦, 郝柏林, 陈晓松. 边缘奇迹: 相变和临界现象. 北京: 科学出版社, 2005  
 [9] Jaeger G. Archive for History of Exact Sciences, 1998, 53 (1): 51  
 [10] Brillouin L. J. Phys. Radium, 1933, 4: 333; 1933, 4: 677  
 [11] Gorter C S, Casimir H. Z. Tech. Phys., 1934, 15: 539; Physica, 1934, 1: 306  
 [12] London H, London F. Proc. Roy. Soc. A, 1935, 149: 71  
 [13] <https://www.phy.duke.edu/fritz-london>  
 [14] Pippard A B. Proc. Roy. Soc., 1950, A203: 210; 1953, A216: 765  
 [15] 管惟炎, 李宏成, 蔡建华等著. 超导电性·物理基础. 北京: 科学出版社, 1981  
 [16] Ginzburg V L, Landau L D. Sov. Phys. JETP, 1950, 20: 1064  
 [17] Landau L D. Phys. Zeit. Sow., 1933, 4: 675  
 [18] Landau L D, Lifshitz E M. Statistical Physics. London: Pergamon Press, 1958  
 [19] Ginzburg V L, Landau L D. Zh. Eksper. Teor. Fis., 1950, 24: 1064  
 [20] Abrikosov A A. J. Exp. Theor. Phys., U.S.S.R., 1957, 32: 1442