

Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe

*Instytut Fizyki PAN

Andrzej WIŚNIEWSKI*

Nadprzewodnictwo, jedno z najbardziej interesujących zjawisk fizycznych, zostało odkryte stosunkowo dawno – w roku 1911. Ciągłe jednak fascynuje wielu fizyków, zarówno eksperymentatorów, jak i teoretyków. Jego istotą jest to, że w nadprzewodniku poniżej pewnej temperatury, nazywanej temperaturą krytyczną (T_c), opór elektryczny oraz indukcja magnetyczna spadają do zera. Nawet w najlepszych przewodnikach (metalach) przepływowi prądu towarzyszy opór elektryczny, a więc i straty energii. Elektrony – nośniki prądu – są rozpraszane, na skutek zderzeń zmieniają prędkość lub kierunek ruchu. Dlaczego tak się dzieje? Metal możemy sobie wyobrazić jako sieć krystaliczną dodatnio naładowanych jonów, pomiędzy którymi poruszają się elektrony. Jony drgają wokół swoich położeń równowagi. Zderzenia elektronów z drgającymi jonami są podstawową przyczyną rozpraszania elektronów. Amplituda drgań jonów maleje ze spadkiem temperatury. Opór elektryczny maleje, gdy maleje temperatura, jednak może on osiągnąć zerową wartość dopiero w najniższej możliwej w przyrodzie temperaturze: 0 K. Jednak zerowy opór w nadprzewodnikach stwierdza się nawet w tak „wysokich” temperaturach jak 135 K. W tej temperaturze na pewno drgania sieci jonów mają dużą amplitudę i elektrony muszą znaleźć jakiś „chytry” sposób, żeby uniknąć rozpraszania.



Rozwiązanie zadania M 1585.

Odpowiedź: Na $(n!)^2$ sposobów.

Wiersze i kolumny szachownicy nazwijmy *rzędami*, a zbiór n pól szachownicy po jednym w każdym rzędzie – *rozsympem*. Rozsymp można wybrać na dokładnie $n!$ sposobów (np. w i -tym wierszu wybieramy na $n + 1 - i$ sposobów kolumnę, do której należy pole).

Zauważmy, że układ kamieni spełniający warunki zadania ma w każdym rzędzie albo dokładnie jedno pole z trzema kamieniami, albo dokładnie dwa pola, na których leżą odpowiednio jeden i dwa kamienie. Co więcej, zarówno zbiór pól zawierających 1 lub 3 kamienie, jak i zbiór pól zawierających 2 lub 3 kamienie, jest rozsypem. To oznacza, że z każdym rozłożeniem kamieni można związać (uporządkowaną) parę rozsypów.

Z drugiej strony, mając parę rozsypów, możemy na polach pierwszego z nich ustawić po jednym kamieniu, a na polach drugiego – dołożyć po dwa kamienie. Uzyskany w ten sposób układ będzie spełniał warunki zadania. Ostatecznie więc takich układów jest tyle co par rozsypów, czyli $(n!)^2$.



Rozwiązanie zadania M 1587.

Niech m będzie taką dodatnią liczbą całkowitą, że $m^2 = n^2 + np + p^2$, czyli

$$(m - n)(m + n) = p(n + p).$$

Z nierówności

$$m^2 = n^2 + np + p^2 < (n + p)^2$$

uzyskujemy $m < n + p$, czyli $m - n < p$. W szczególności liczba $m - n$ nie jest podzielna przez p , skąd wobec podzielności iloczynu $(m - n)(m + n)$ przez p uzyskujemy $p | m + n$. Ponadto skoro $n < p$, to

$$p < m < m + n < 2n + p < 3p,$$

skąd $m + n = 2p$, czyli $m = 2p - n$.

Zatem

$$(2p - n)^2 = n^2 + np + p^2,$$

co po uproszczeniu przybiera postać $5n = 3p$ i wobec pierwszości liczby p prowadzi do wniosku, że $(n, p) = (3, 5)$. Jest to jedyna para o zadanych własnościach.

Stwierdzenie, na czym polega ten „chytry” sposób, zajęło fizykom ponad 40 lat. Dopiero w połowie lat pięćdziesiątych XX w. została opracowana, przez trzech fizyków amerykańskich: Bardeena, Coopera i Schriffiera, teoria wyjaśniająca mechanizm nadprzewodnictwa (otrzymali za to w 1973 r. Nagrodę Nobla). Nazywa się ją w skrócie teorią BCS, od pierwszych liter nazwisk jej twórców.

Podstawą teorii BCS jest zaskakujący pomysł, że w nadprzewodniku elektrony łączą się w pary. Pomysł ten jest zaskakujący dlatego, że elektrony mają taki sam ujemny ładunek – powinny się więc odpychać, a nie łączyć w pary. Elektrony odpychają się, oczywiście, na skutek oddziaływania kulombowskiego, ale w kryształach istnieje pomiędzy nimi dodatkowe oddziaływanie przyciągające. Jest ono związane z oddziaływaniem elektronów z siecią krystaliczną. Można to sobie wyobrazić w ten sposób, że w trakcie swojego ruchu elektron poprzez oddziaływanie przyciągające deformuje rozkład ładunków dodatnio naładowanych jonów tworzących sieć krystaliczną. Elektron, który znajdzie się w pobliżu, odczuwa to zaburzenie sieci i jest przez nie przyciągany. W ten sposób, za pośrednictwem sieci, dwa elektrony będą się przyciągać. To oddziaływanie może być silniejsze niż oddziaływanie odpychające. Ponieważ drgania sieci krystalicznej nazywamy fononami – taki mechanizm łączenia elektronów w pary nazywamy fononowym.

Zjawisko nadprzewodnictwa występuje w wielu materiałach. W większości przypadków T_c są niskie, często bliskie temperatury 0 K (0 K = $-293,15^\circ\text{C}$). Jakie materiały wykazują nadprzewodnictwo? Wykazuje je większość metali, jednakże dopiero poniżej temperatury rzędu kilku kelwinów. Najwyższą temperaturę krytyczną wśród metali, $T_c = 9,2$ K, ma niob (Nb). Nadprzewodnictwo wykazuje wiele stopów, najwyższą T_c ma stop Nb_3Ge – wynosi ona 23,3 K. Przez wiele lat była to najwyższa temperatura krytyczna. W roku 1986 odkryto nową klasę materiałów wykazujących nadprzewodnictwo. Nazwano te materiały nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi, określenie to należy traktować z pewną rezerwą. Nazywamy tak materiały, których temperatura krytyczna jest znacznie wyższa od temperatury „starych”, konwencjonalnych, nadprzewodników. Ciągłe są to jednak, z punktu widzenia życia codziennego, temperatury niskie. Jak stwierdzono w 1993 roku, najwyższa znana obecnie T_c nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ wynosi 135 K czyli -138°C (pod ciśnieniem atmosferycznym), pod wysokim ciśnieniem T_c tego związku wzrasta do 164 K. Od roku 1993 nie znaleziono materiału, który pod ciśnieniem normalnym wykazywałby wyższą T_c .

Za przełomowe dla nadprzewodników wysokotemperaturowych można uznać dwa odkrycia – pierwsze, dokonane w 1986 roku przez Szwajcarów, Alexa Mullera i Georga Bednorza (Nagroda Nobla w 1987 r.). Stwierdzili oni występowanie



Rozwiązanie zadania M 1586.

Niech A_i będzie wierzchołkiem kostki, odległym od stołu o i . Oznaczmy długość krawędzi kostki przez x . Łatwo zauważyć, że odcinki A_0A_1 , A_0A_2 oraz A_0A_4 muszą być krawędziami sześcianu (wynika to z faktu, że jeśli krawędziami są A_0A_i i A_0A_j , to $A_0A_iA_{i+j}A_j$ jest ścianą). Niech x będzie długością krawędzi sześcianu. Dobierzmy układ współrzędnych tak, by $A_1 = (x, 0, 0)$, $A_2 = (0, x, 0)$ i $A_4 = (0, 0, x)$. Oznaczmy przez A'_i rzut prostokątny punktu A_i na prostą prostopadłą do stołu, przechodzącą przez A_0 ; wówczas $|A_0A'_i| = i$. Przyjmijmy $A'_1 = (a, b, c)$, wtedy $A'_2 = (2a, 2b, 2c)$ i $A'_4 = (4a, 4b, 4c)$. Korzystając z twierdzenia Pitagorasa dla trójkątów prostokątnych $A_0A'_iA_i$ dla $i = 1, 2, 3$ dostajemy

$$\begin{cases} (a-x)^2 + b^2 + c^2 + 1 = x^2 \\ 4a^2 + (2b-x)^2 + 4c^2 + 4 = x^2 \\ 16a^2 + 16b^2 + (4c-x)^2 + 16 = x^2. \end{cases}$$

Wykorzystując powyższe równości oraz $a^2 + b^2 + c^2 = 1$, dostajemy $ax = 1$, $bx = 2$ i $cx = 4$. Po podniesieniu ostatnich trzech równości do kwadratu i zsumowaniu, otrzymamy $x^2 = 1^2 + 2^2 + 4^2$, zatem $x = \sqrt{21}$.

nadprzewodnictwa w ceramicznym materiale tlenkowym zawierającym lantan, bar, miedź i tlen – $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_{4-x}$. Temperatura krytyczna wynosiła 35 K, była więc istotnie większa niż poprzedni „rekord”. Znaczenie ich odkrycia polegało jednak przede wszystkim na tym, że zwrócono uwagę na nową grupę materiałów, zupełnie nie „podejrzewaną” o to, że może wykazywać nadprzewodnictwo. W krótkim czasie, na początku roku 1987, Amerykanin Paul Chu odkrył nadprzewodnictwo w związku $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. W tym przypadku kluczowa jest wartość $T_c = 92$ K. Z punktu widzenia zastosowań jest to odkrycie przełomowe. Jest to bowiem temperatura wyższa od temperatury ciekłego azotu, która wynosi 77 K. Aby wykorzystać w praktyce nadprzewodnik (na przykład do przesyłania prądu bez strat), konieczne jest utrzymywanie go przez cały czas w temperaturze niższej od T_c . Oznacza to, że nadprzewodnik konwencjonalny musi być zanurzony w ciekłym helu, natomiast nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ może być zanurzony w ciekłym azocie. Jest to różnica zasadnicza. Ciekły hel jest dużo droższy i dużo mniej dostępny od ciekłego azotu, jego wytwarzanie, przechowywanie, przelewanie do zbiorników jest dużo bardziej skomplikowane niż w przypadku azotu.

Zostały przebadane różne materiały wykazujące nadprzewodnictwo w temperaturach wyższych od temperatury ciekłego azotu. Wiemy o tych materiałach już dosyć dużo. Ciągłe jednak nie znamy odpowiedzi na dwa podstawowe, związane zresztą ze sobą, pytania. Jaki jest mechanizm nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego? Wiadomo, że nośnikami prądu są pary elektronów, nie jest jednak jasne, jaki jest mechanizm łączenia się elektronów w pary. Teoria BCS, która tłumaczyła to dobrze w przypadku nadprzewodników klasycznych, nie wystarcza. Drugie pytanie: jaka jest możliwa najwyższa temperatura krytyczna w tej grupie materiałów, czy możliwe jest nadprzewodnictwo w temperaturze pokojowej? Też na razie pozostaje bez odpowiedzi. A odpowiedzi na te pytania są na wagę Nagrody Nobla.

Eksperyment przeprowadzony w 2015 r. pokazał jednak, że rekordową obecnie temperaturę krytyczną, $T_c = 203$ K, wykazuje... siarkowodór (H_2S). Tyle że stan nadprzewodzący obserwuje się tylko pod ogromnymi ciśnieniami około 150 GPa (ciśnienie w jądrze Ziemi wynosi około 360 GPa). Co ciekawe, za nadprzewodnictwo w tak wysokiej temperaturze odpowiedzialny jest klasyczny – fononowy mechanizm łączenia się elektronów w pary Coopera.

Końcowa uwaga: zjawisko nadprzewodnictwa możemy traktować jak coś egzotycznego – niskie temperatury, wysokie ciśnienia... Jednak tak naprawdę, to temperatury i ciśnienia, do których przyzwyczailiśmy się na Ziemi, są wyjątkowo egzotyczne. Stan nadprzewodzący może być więc dużo bardziej fundamentalnym stanem materii, niż się nam wydaje.

Protokół posiedzenia Jury XL Konkursu Uczniowskich Prac z Matematyki im. Pawła Domańskiego

Jury Konkursu Uczniowskich Prac z Matematyki w składzie: Andrzej Komisarki – przewodniczący jury, Bartłomiej Bzdęga, Adam Dzedzej, Andrzej Grzesik, Kamila Łyczek, Zdzisław Pogoda po wysłuchaniu w dniu 27 września 2018 roku prezentacji prac dopuszczonych do finału, biorąc pod uwagę dobór tematów, treść prac i sposób ich przedstawienia, postanowiło, co następuje:

- Złoty medal i nagrodę w wysokości 1500 zł otrzymuje Stanisław Hauke *Czworokąty bliźniacze* (XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, opiekun Waldemar Pompe).
- Srebrny medal i nagrody w wysokości 1000 zł otrzymują Filip Rękawek *O trójkątach kapp i ich własnościach* (Katolickie Liceum Ogólnokształcące im. C. K. Norwida w Garwolinie, opiekun Michał Szurek) oraz Mariusz Trela *Kolorowanie prostych w \mathbb{F}_{p^2}* (V LO w Krakowie, opiekun Dominik Burek).

- Brązowy medal i nagrodę w wysokości 500 zł otrzymuje Paweł Sawicki *Hexapawn wydłużony* (III LO w Gdyni im. Marynarki Wojennej RP, opiekun Wojciech Tomalczyk).

Finalista: Jakub Szulc *O wielomianach symetrycznych* (Zespół Szkół Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Gimnazjum i Liceum Akademickie w Toruniu, opiekun Daniel Strzelecki).

Finaliści i opiekunowie prac otrzymują również nagrody rzeczowe ufundowane przez: Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Wydawnictwo PWN, Wydawnictwo Szkolne Omega, Wydawnictwo Aksjomat.

Prace nadsyłane na Konkurs powinny być samodzielnie przygotowanymi przez uczniów opracowaniami, zawierającymi nowe wyniki lub nowe twórcze ujęcie tematu. Szczegółowy regulamin Konkursu znajduje się na stronie del.tami.edu.pl. Termin nadsyłania prac w kolejnej edycji konkursu to 30 kwietnia 2019 roku.