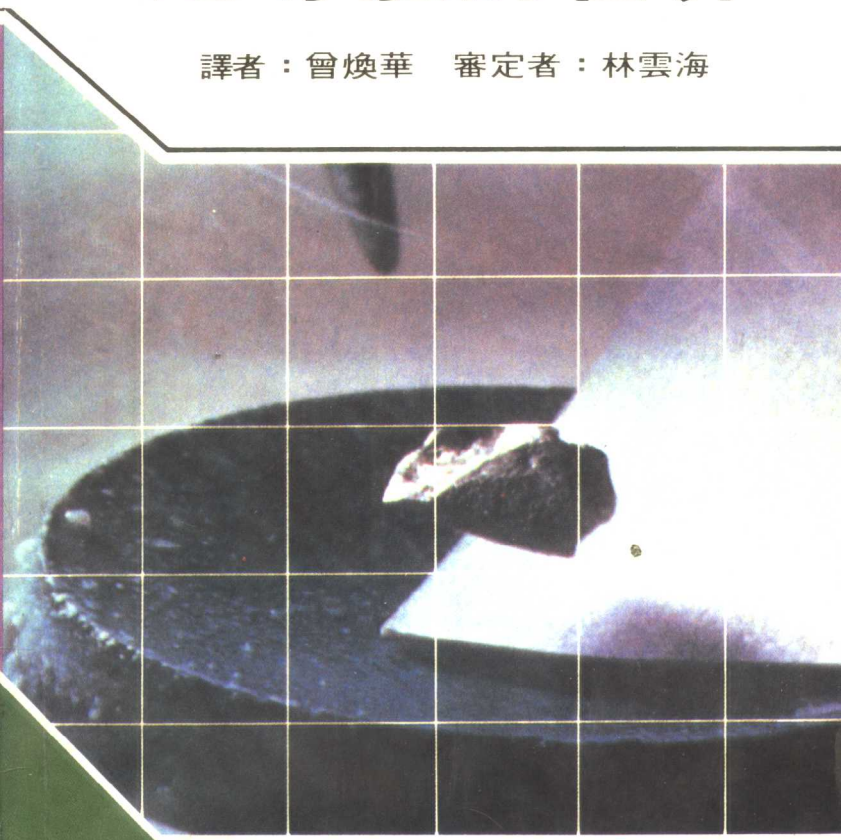


新世紀叢書

21世紀的新科技

超導體的世界

譯者：曾煥華 審定者：林雲海



銀禾文化事業有限公司



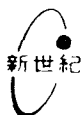
U

101

新世紀叢書

超導體的世界

銀禾文化事業公司 印行



101

新世紀叢書

超導體的世界

主 編：新世紀編輯小組

審定者：林雲海

譯 者：曾煥華

出版者：銀禾文化事業有限公司

發行人：陳俊安

地 址：台北市光復南路415巷252號 1 樓

電 話：7542968・7542969

郵 撥：0736622-3

定 價：新台幣120元

印製者：大原彩色印製企業有限公司

新聞局登記證局版台業字第3292號

1989年元月初版

■版權所有・不准翻印■

目 錄

第一章 揭開序幕以前	1
第二章 超導電的發現	17
第三章 混迷時代	33
第四章 量子的世界	59
第五章 摸索的時代	95
第六章 BCS 理論的出現	137
第七章 新時代的揭幕	171
第八章 應用的時代	217
第九章 高溫超導體的出現	269

第一章 揭開序幕以前

製造低溫

人類自太古時代就知道燒火取暖。相對於此，人類是到了約 200 年前才能造「冷」。造冷不是簡單的事。這只要看我們的身邊就知道。若想取暖，則燃燒燈油或煤氣即可。但是，冰箱或冷氣機造冷，則需要發動複雜的機器。

1799 年，有人發現了若在室溫下把氣體狀的阿摩尼亞壓縮至數氣壓即變成液體。液體阿摩尼亞在數氣壓時的沸點接近於室溫（約 20°C ），但在 1 氣壓時會降下 -33.3°C 的低溫。因此，若把氣壓減壓至 1 氣壓，即得猛烈沸騰的低溫阿摩尼亞液，蒸發的氣體所奪走的氣化熱可以用於冷凍。把蒸發的氣體再壓縮、液化的過程反復進行，這就是冰箱所使用的冷凍機的原理。但是，現在以氟代替臭氣強的阿摩尼亞。

進入 19 世紀之後，開始把各種氣體液化，但知道了空氣或空氣的主要成分的氧或氮，在室溫下不論用多大的壓力壓縮也不液化。這些氣體，當時稱為「永久氣體

2 超導體的世界

」。在研究有了進展之後知道，若在室溫下壓縮則永久氣體名副其實的不會液化，但若降低至依氣體種類而異的臨界溫度以下壓縮即會液化。1877年，法國的卡伊埃特和瑞士的比克特，在大約同時分別獨立成功地液化了永久氣體之一的氧。氧的沸點為 -183°C 的低溫。由於這成果，首次打開了邁向極低溫的路。

熱與溫度

若把物質加熱則溫度上昇，若把熱奪走則溫度降低。這極平常的現象，是到了19世紀中期才被正確理解。熱雖然會直接訴諸於感覺，但若與力學上的量例如力或速度相比，則為無從抓住的量。雖然因水銀溫度計問世而得以精密計量溫度的歷史久，但除非了解熱的真面目，否則所測出的溫度所表示的意義很含糊。瑟爾休斯或法連海特所想出，而現在日常使用的攝氏($^{\circ}\text{C}$)、華氏($^{\circ}\text{F}$)溫度刻度，只是為了方便而定的，它沒有原理上的意義可言。

1798年，出生於美國而在歐洲多方面大顯身手的拉姆福特，因在慕尼黑的兵工廠目睹砲身被削時燒成紅色而獲得暗示，提出了「熱為運動的一種形態」的學說。人類很早就知道，若把木柴彼此磨擦或擊打石頭，即會因磨擦熱而發火。運動的物體具有運動能，抵抗重力在



圖 1.1 人類很早就知道，因木柴彼此磨擦而生的磨擦熱會發火。

高處的物體即使靜止也具有位能，這種力學上能量的概念，已經由牛頓力學確立了。若把木柴彼此磨擦，則需要機械式的功。雖然表現的方式不同，拉姆福特識破了熱是功以不同姿態出現的能量的一種形態。

拉姆福特的想法，並沒有立即被接受。這的確是很難理解的學說，況且熱與溫度的關係也不確定。相對於此，主張熱是源自叫做「熱素」的物質，若熱素多則溫度高，若熱素少則溫度低的熱素說容易理解，當時比拉姆福特的學說有力，雖然熱素終於成為幻想的物質，但經過了將近半世紀之後，其陰影才消失，拉姆福特的高見被正確認識。

巨觀系、微觀系與熱運動

大家知道，在物質 1 立方公分中含有多達 10^{22} 至 10^{23} 個的原子、分子。由如此龐大數量的分子所成的系，通常稱為巨觀系 (macroscopic)；而構成巨觀系的要素 (分子、原子、電子等) 則相對的稱為微觀系 (microscopic)。

物質內的分子在激烈運動。氣體分子是向四面八方自由地運動，但固體的分子則藉在分子間作用的力安頓於有秩序的位置。但是並沒有停止運動，各分子在做宛如用發條拴在安頓的位置的振動運動。

拉姆福特提倡了熱為運動的一種形態，而此「形態」乃是龐大數量的分子完全沒有規律的雜亂的運動。這叫做分子的熱運動。此雜亂性是分子得以任意取各種能量的表現。但是有一個限制——由於在某一個溫度下整個巨觀系具有一定的能量，故分子具有的能量總和必等於巨觀系具有的能量。分子是在各種能量狀態上分布，以便滿足此限制。

分子的能量分布有各種方式。假如，可能有一個分子具有與巨觀系相等的能量，而其他分子的能量都等於零的分布方式。由於不論那一個分子具有與巨觀系相等的能量，故把分子散布時此方式的分布出現的次數等於

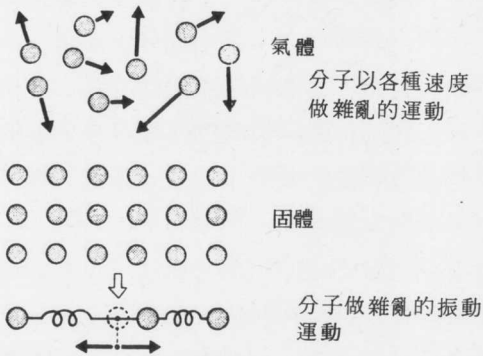
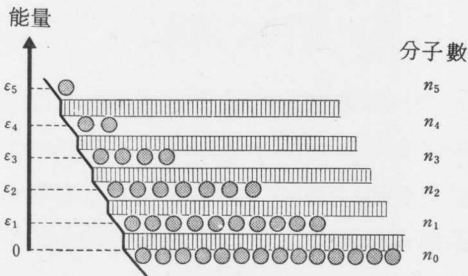


圖 1.2 物質內分子的運動。



$$\begin{aligned} \text{巨觀系能量 } E &= 0 \times n_0 + \epsilon_1 \times n_1 + \epsilon_2 \times n_2 + \epsilon_3 \\ &\quad \times n_3 + \epsilon_4 \times n_4 + \epsilon_5 \times n_5 \\ \text{分子總數 } N &= n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 \end{aligned}$$

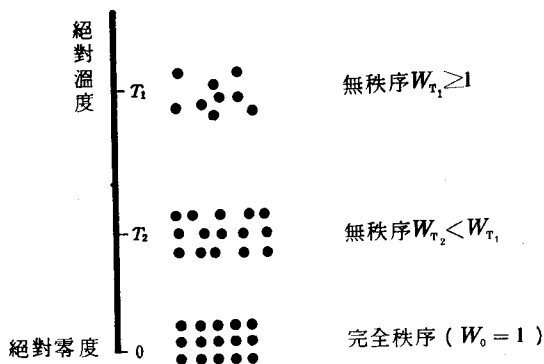
圖 1.3 給與相同的巨觀系能量 E 及分子總數 N ($n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$) 的組合很多。

分子數，其次數很多。但是，有出現次數比此很極端的分布更多的方式的分布，其中以分子盡量多具有不同能量的方式的分布出現的次數壓倒性的多。此出現次數最多，亦即出現的或然率最大的，即是最雜亂的分布。巨觀系呈現此最雜亂的分布，這就是連結巨觀系與微觀系的統計力學的出發點。

最雜亂的分布以某一個或然率出現而非確實出現，這似乎與物理學這種精密的學問不合，但由於分子的數量龐大且分子所能取的能量無數多，故最雜亂的分布出現的次數壓倒性的多至可以把其他方式的分布出現的次數視為零的程度，就此意義而言不妨認為會確實出現。

秩序、無秩序與絕對溫度

表示同一巨觀狀態的最雜亂方式的分布出現無數多次，這表示站在巨觀的立場無法識別的狀態很多。此站在巨觀的立場無法識別的狀態的數 W ，叫做熱力學重率。實現最雜亂的分布，等於實現熱力學重率 W 最大的分布。 W 可以給與測定巨觀系的雜亂性之程度的尺度。 W 小的巨觀系，處於雜亂性較低、秩序較佳的狀態； W 大的巨觀系，處於雜亂性較高而無秩序的狀態。若加熱提高溫度則巨觀系的能量增大，故重率 W 增大，以便分子具有更高、更多的微觀系能量。

圖 1.4 熱力學重率 W 。

相反的，若從巨觀系奪走熱降低溫度，則重率減少。若不停地奪熱至不能再奪走的程度，即到達巨觀系的熱能等於零的狀態。在這狀態下，所有的分子必須處於能量等於零的狀態。此種分布的方式只有一種。因此重率 W 等於 1。 $W = 1$ 的狀態，稱為完全秩序狀態。不能再奪熱而失去雜亂性的這完全秩序狀態，相當於不能再降低溫度的絕對零度。

在統計力學考慮物質的微細構造，但熱力學則不接觸微細面而討論巨觀的能量關係。如前述，日常使用的攝氏溫度刻度，是方便上把玻璃毛細管內水銀溫度計刻度以將水的冰點與沸點之間 100 等分的方式規定，不具

有原理上的意義。就攝氏溫度的刻度來說，毛細管內的水銀膨脹與溫度成比例，但例如白金的電阻的變化並不與攝氏刻度成比例。攝氏溫度刻度是利用特殊物質的特殊性質規定的溫度刻度。1848年，英國的物理學家克爾文根據力學上的考察，引進了不依據特殊物質之性質的，合於原理的溫度刻度——絕對溫度刻度。

絕對零度相當於此絕對溫度刻度的零度。以絕對溫度刻度測定的溫度，以記號K表示。K為Kelvin（克爾文）的簡寫。

可以忽視分子間的相互作用，各分子與其他分子無關地飛來飛去的氣體，稱為理想氣體。理想氣體的壓力P與體積V的乘積PV，在溫度一定時等於定值，若以攝氏刻度測定的溫度為 $t^{\circ}\text{C}$ ，則有 $PV=nR(t+273)$ 的關係成立。這就是大家熟悉的波義耳—查理定律，R為氣體常數（ $R\cong 8.3$ 焦耳／克分子K），n為氣體的克分子數。在此273的數值，是根據理想氣體為不論氣體的種類如何，溫度每當變化1度時體積變化依 0°C 時的體積的273分之1的事實而定的。

關於克爾文根據什麼考察定義絕對溫度T不予說明，絕對溫度刻度與攝氏溫度刻之間的關係為 $T(K)=(t^{\circ}\text{C}+273)$ 。把代表性的實驗結果平均，現在1氣壓下的水的冰點在絕對溫度以273.15 K定義。

若使用絕對溫度 T ，則波義耳—查理定律可以用 $PV = nRT$ 表示。此定律以能量平均分配律為基礎。如前述分子呈具有各種能量的特殊分布，這是一個分子取能量 ε_i 的或然率 p_i 與指數函數 $\exp(-\varepsilon_i/k_B T)$ 成比例的分布。這叫做玻耳茲曼分布。 k_B 為玻耳茲曼常數，它與氣體常數 R 的關係為 $R = N_a k_B$ ，但是 N_a 為一克分子中的分子數（阿伏加德羅數 $N_a \cong 6 \times 10^{23}$ /克分子）。若知道分布，即能求分子具有的平均能量。特別就理想氣體來說，由於沒有相互作用，故各分子只具有與速度的平方成比例的運動能，且獨立行動，能較簡單的求出每 1 克分子的平均能量等於 $(3/2) k_B T$ 的答數。此答數的特徵在於，它不依氣體種類而變的普遍性，在分子獨立行動的系，表示對於分子運動的每一自由度平均分配熱能 $(1/2) k_B T$ 的平均分配律。在上述的答數有因子 3，是因為在三次元氣體中分子具有向三個方向運動的自由度。從這個平均分配律，也能導出不被氣體種類影響的波義耳—查理定律。

分子的平均能量以 $(3/2) k_B T$ 給與的，是限於像氮的單原子分子氣體。相對的，氫分子 H_2 為由 2 個氫原子組成的二原子分子，除了當做分子自由飛來飛去之外，可以 2 個原子彼此振動，或在連接原子的軸周圍迴轉，故運動的自由度增加。至於固體，分子雖然安頓於特定位

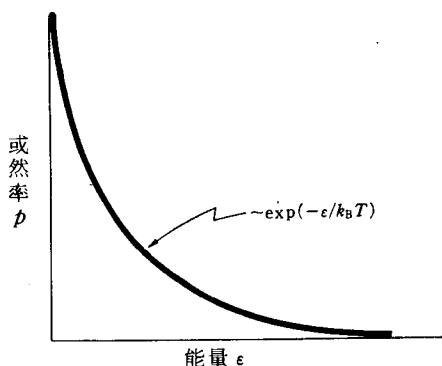
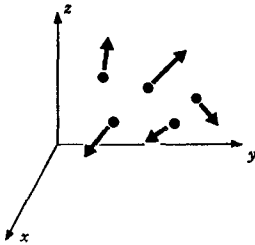


圖 1.5 最容易出現的玻耳茲曼分布。

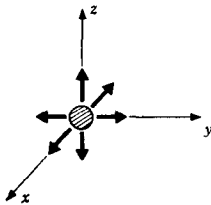
子造成結晶格子，但分子是彼此用相當於分子間力的彈簧連接，故在固定的位置（格子點）附近振動。此時，與理想氣體不同有作用強烈的分子間力，但由於振動可以視為彼此獨立的理想振動子系，故仍具有遵從平均分配律的平均能量。只是振動子除了運動能以外也具有彈簧力所產生的位能，並且此二種能量的平均值相等，故對於一方向的振動運動的自由度變成 2。因此，由 N 個分子組成的固體的格子振動系，由熱能 $2 \times \frac{1}{2} \times 3Nk_B T = 3Nk_B T$ 給與。當給與熱能 ΔQ 時物質的溫度變化 ΔT 的比率 $\Delta Q / \Delta T = C$ 叫做物質的熱容量。就固體來說，因 $\Delta Q = 3Nk_B \Delta T$ ，故熱容量變成 $C = 3Nk_B$ ，具有不



原子具有各種運動能而做雜亂的熱運動，1個原子所具有的能量平均為 $\frac{1}{2} k_B T \times 3$ (3個方向 x, y, z)。



像氫的2原子分子，除此之外還有振動及迴轉的自由度，故平均具有 $\frac{1}{2} k_B T \times 5$ 的能量。



振動子除了運動能之外還具有位能，故具有 $\frac{1}{2} k_B T \times 2 \times 3$ (3個方向 x, y, z)。

圖 1.6 原子具有各種能量。

受溫度影響的定值。這叫做杜隆·泊替定律 (Dulong and Petit's Law)。

讀者或許以為格子運動與超導電毫無關係，事實上在很久以後知道了對於引起超導電扮演重要角色。除了此事以外，在本節所述的事項之中重要的為，包括振動運動在內，做「雜亂」且「自由」的運動的龐大數量的粒子，平均起來每粒具有與絕對溫度 T 成比例的熱能。這是在古典物理學所得關於熱運動的大成果之一。

向古典物理學的挑戰

古典物理學是以巨觀的現象為對象的學問，在此範圍內有完美的成就。「古典」統計力學以微細的粒子（原子、分子）的運動為對象，而古典力學的粒子，可以完全連續改變能量。平均分配率是從粒子所能取得的能量連續分布一事所導出的答。

卡伊埃特及比克特成功地把氧液化，而永久氣體的一角崩潰的 1877 年，是玻耳茲曼確立了統計力學之基礎的一年，那時候以古典力學、熱力學、電磁學為支柱的古典物理學迎接了成熟期。只要固執於古典物理學，則與絕對溫度成比例的熱運動會隨著溫度的降低走向停止，故無法對低溫世界期待新物理。但是與所預料的相反，使物質變冷後，開始發生了依古典論無法理解的現象。

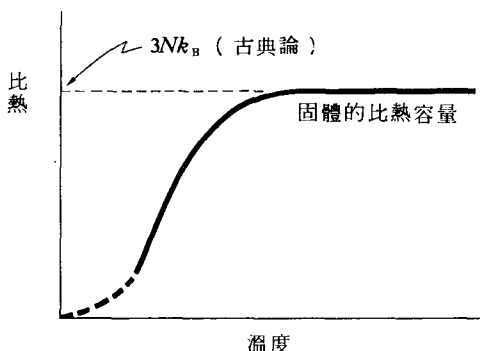


圖 1.7 若使固體冷至室溫以下，則固體的比熱（熱容量）脫離古典論（杜隆·泊替定律）而變小。

其代表例為，若使固體冷至室溫以下，則固體的比熱（熱容量）脫離杜隆·泊替定律，不停地變小。這是對於平均分配律的重大挑戰。後來知道，這是微小的粒子不只是巨觀的物質最終的要素，會遵從與古典力學不同的獨自的力學——量子力學使然的。沒料到，低溫世界竟然變成這量子世界的窗口。

氮的液化

由於卡伊埃特等的成功，打開了所留下的永久氣體液化的路。尤其空氣的液化而從空氣分離氧及氮的有效