

超导“小时代”之十四 炼金术士的喜与悲

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-11-10收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161208

许逊，南昌人。晋初为旌阳令，点石化金，以足遁赋。
——汉·刘向《列仙传》

古代人生活在一个缺医少药的时代，健康和长寿是每一个人美好的愿望，残酷的现实则是疾病和衰老不断攻陷生命。尤其是中国古代帝王们，天天梦想着可以长生不老，千秋万载一统天下。秦始皇派徐福东渡求仙，汉武帝封禅祭祀，淮南王刘安善黄白之术，都是在千方百计寻觅长生之道，不过也都以失败而告终。东汉的魏伯阳著有《周易参同契》阐述炼丹理论，传述

了修炼金丹的秘诀。后来东晋的葛洪总结前人经验教训，形成了一套系统的《神仙论》。葛洪的理论总结来说就是两句话：神仙是存在的，成仙是可能的！成仙的秘诀就是要不断修炼，特别是服食特效丹药可加快成仙过程。在后人的神话小说里，如《封神演义》、《西游记》等，干脆把道教里三清中的道德天尊——俗称“太上老君”描绘成了一个精于炼丹的高级神仙(图1)^[1]。

坛。炉运阴阳火，功兼内外丹。”炼丹其实是化学研究的雏形。可不，中国古代“四大发明”之一——黑火药，就是用硝石、硫磺、木炭等在炼丹时发生爆炸而偶然发现的。话说，用木炭和铜炉搭设的炼丹设备，其温度顶多能达到1200℃，一般只能炼化一些低熔点的固体。对于石猴精——孙悟空来说，他的主要成分是二氧化硅，熔点在1600℃，怪不得太上老君的八卦炉也无可奈何，只够把孙悟空炼成火眼金睛(眼睛部分玻璃化)，而没把他彻底消灭。长生不老毕竟只是虚无缥缈的幻想，道士们在不断炼丹摸索过程中，还发现了新的致富之道——炼金术^[2]。用玄乎的语言来说，就是“点石成金”。高温可以让矿石熔化或者与其他原材料发生化学反应，从而分离出里面的金属，包括金银在内。

历朝历代，不少道士名家沉迷于炼制金丹，也有不少皇帝服用有毒“红丸”而一命呜呼，真是可悲可笑。

炼丹的主要原料是铅砂、硫磺、水银等天然矿物，放到炉火中烧炼而成。实际上就是高温下这些原料发生了化学反应，生成了新的化合物。正如雍正皇帝在《烧丹》一诗中道：“铅砂和药物，松柏绕云

无独有偶，西方世界也早早诞生了炼金术。提出原子概念的古希腊哲学家——德谟克利特，就是炼金术的祖师爷之一，他认为世界上的金属都有希望炼成金灿灿的黄金，前提是你要足够虔诚和努力。这一号召，古埃及、古希腊、古巴比伦很多人都投身到轰轰烈烈的炼金运动中去，试图把一些便宜的铅、铜等金属炼成贵重的黄金(图



图1 太上老君与八卦炼丹炉(来自网游《醉·八仙》)



图2 西方的炼金术士(来自news.yibite.com)

2)。甚至直到近代，我们伟大的物理学祖师爷——牛顿他老人家也耗费了大半辈子去研究炼金术，秘密记录了上百万字的手稿。和中国人炼丹求仙求富不同的是，西方人终究在炼金术中诞生了近代科学——化学。他们试图把各种各样的原料进行分离，寻找其中最本质的成分——元素。法国的托万—洛朗·德·拉瓦锡(1743—1794)就是代表性人物之一，这位仁兄有一个既貌美如花又博学手巧的夫人，两人经常打情骂俏地一起玩各种瓶瓶罐罐，研究物质的化学成分(图3)。拉瓦锡开创了定量化学研究方法，发现了氧气和氢气的存在，也预测了硅的存在，首次提出了“元素”的定义，并于1789年发表了第一个含有33种“元素”的化学元素表，可谓是“近代化学之父”。法国名家雅克-路易·大卫为拉瓦锡及其夫人画的肖像也不甘寂寞，

出现在我国多本世界名著的中译本封面上，真是刷脸刷到众人熟知。

或许是巧合，第一个被发现的超导体——金属汞，也是炼金术士最常用的原料之一。因为汞在常温下是银白色液态，氧化汞又呈现出鲜艳的红色，两者都极具魅惑，符合金丹的神秘特质。汞和氧化汞都是剧毒，容易分解或蒸发，摄入一点点就可能头晕目眩，颇有成仙的感觉，一旦搞多了，就一命呜呼，真上西天去了。幸好，有了诸如拉瓦锡、门捷列夫等近代化学家的努力，人们终于清楚认识自然界是由多种元素组成，整体构成一个元素周期表。汞，无非是其中一种普通元素而已。

自从荷兰的昂尼斯发现单质汞可以超导之后，物理学家就把元素周期表翻了个透，到处寻找可能超导的元素单质。结果是令人可喜的：汞的超导电性并不是特例，很



图3 拉瓦锡与夫人在做实验(雅克-路易·大卫画作)

多金属单质在低温下都可以超导，只要温度足够低！例如人们生活中常用的易熔的锡，超导温度为3.7 K；厚重的铅，超导温度为7 K；亮白的锌，超导温度为0.85 K；轻薄的铝，超导温度为1.2 K；熔点很高的铈和铌，超导温度分别为4.5 K和9 K。



图4 超导元素周期表^[3]

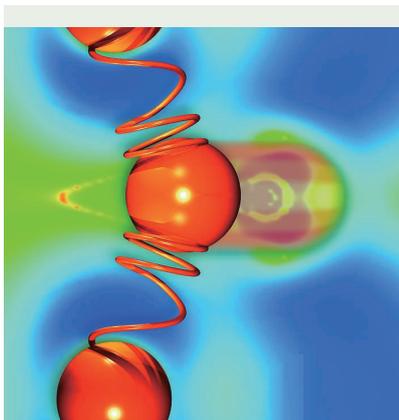
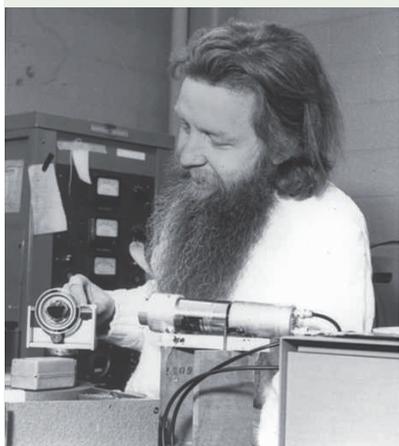


图5 固体中的原子振动——声子(来自 www.techtimes.com)



William L. McMillan

图6 威廉·麦克米兰

一些金属在常压下难以超导，还需要靠施加外界压力才能超导，如碱土金属钙、锶、钡等，许多非金属如硅、硫、磷、砷、硒等也完全可以在高压下实现超导。剩下的一些不超导的单质，要么活性很低——如惰性气体，要么磁性很强——如锰、钴、镍、镧系和铜系元素等，要么具有很强的放射性如84号钋及以下的元素等。有意思的是，导电性很好而且在生活中利用历史最悠久的金、银、铜三者均不超导，也有可能是超导温度实在太低，以至于现代精密仪器都无法达到。总而

言之，如果给元素周期表中超导的元素单质上色，就会发现大部分元素都是可以超导的(图4)^[3]。

超导，并不像想象的那样特别！但是不同元素单质的超导临界温度，千差万别！

究竟是什么因素影响了超导的临界温度？理论物理学家率先展开了思考。根据巴丁、库珀、施莱弗的BCS理论，金属中的超导电性来自于电子间通过交换晶格振动量子——声子而配对，那么电子和声子、电子和电子之间的相互作用，必然会对超导电性造成重要影响。原子的热振动就像两个原子间连着一根弹簧一样，弹簧的粗细长短将直接决定原子振动的热能量，穿梭其中的电子也将为此受到影响(图5)^[4]。爱因斯坦曾认为原子振动都是一种频率分布，建立了第一个声子的理论模型，但这个模型过于简单粗暴，无法准确解释固体的比热容。德拜在此基础上做了改进，考虑了多个分支的不同频率的声子分布，建立了声子的德拜模型，很好地解释了实验数据。根据德拜的理论，原子热振动存在一个截止频率——被称之为“德拜频率”，也就是说，连接原子的“弹簧”也有它的极限，再强只会崩断，原子晶格失稳，固体发生塌缩或熔化。BCS理论预言，超导体的临界温度，就和原子晶格振动最大能量尺度——德拜频率成正比，还和声子态密度(单位体积的声子数目)相关^[5]。

然而，在理论家进行详细计算时，发现有些金属单质中的超导临界温度并不是如此简单。特别是实验上有了贾埃沃的超导隧道效应数据，他发现实际隧道效应曲线的边缘并不像BCS理论预言的那么光滑，而总是存在一些弯弯曲曲的特

征，并且随温度还有变化^[6]。理论和实验的细微矛盾引发物理学家深入思考了背后原因，原来巴丁、库珀、施莱弗的BCS理论早期只考虑了电子和声子之间的弱相互作用，也就是说，两者耦合很小。理论家厄立希伯格(G. M. Eliashberg)很早注意到了这个问题，他充分考虑了电子配对过程的延迟效应和声子强耦合机制，提出了一个复杂的关于超导临界温度的模型^[7]。威廉·麦克米兰(William L. McMillan)在此基础上进行了简化近似，得到了一个更为准确的超导临界温度经验公式，其中一个重要的决定性参量就是电子—声子耦合参数，它和声子的态密度成正比^[8]。麦克米兰的经验公式非常完美地解释了超导隧道效应的实验曲线^[9]，他本人也因这项重要成果而获得1978年的伦敦奖(超导研究领域的理论方面大奖)。作为继施莱弗之后的巴丁的第二个得意弟子，生于1936年的麦克米兰无疑是同时期最年轻有才的凝聚态理论物理学家。他凭借关于液氦超流理论的博士论文获得了巴丁等人的赏识，并受其鼓励从伊利诺伊大学毕业后转到贝尔实验室继续科研工作。令人刮目相看的是，这位看似木讷、说话结巴、讲报告超紧张的长胡子年青人，在液晶、层状材料、自旋玻璃态、局域化现象等多个重要凝聚态物理方向上取得了多项重要成果(图6)。可惜天妒英才，1984年麦克米兰惨遭车祸，一位飙车的懵懂少年意外结束了这位才华横溢的理论物理学家年仅48岁的年轻生命^[10]。为了纪念麦克米兰，他的朋友和同事设立了“麦克米兰奖”，用于年度奖励一位年轻的凝聚态物理学家，不少超导领域的科学家包括数位华人在内先后获此殊

荣，他们个个在超导领域功勋卓著，或许算是对麦克米兰在天之灵的一种慰藉吧。

另一方面，实验物理学家也在不断探索和尝试。1930年左右，大家发现常压下最高临界温度的单质是金属铟(9 K)，继而在铟的化合物中寻找超导。后来发现氧化铟和氮化铟都是超导体，特别是氮化铟的临界温度达到了17.3 K，几乎是单质铟临界温度的两倍。由此启示人们在更多合金或金属—非金属化合物中寻找超导，特别是在称之为A15结构的合金中找到了许多超导体：Nb₃Ge(23.2 K)、Nb₃Si(19 K)、Nb₃Sn(18.1 K)、Nb₃Al(18 K)、V₃Si(17.1K)、Ta₃Pb(17K)、V₃Ga(16.8 K)、Nb₃Ga(14.5 K)、V₃In(13.9 K)等等。这些材料的超导温度都在10 K以上，最高的是临界温度为23.2 K的Nb₃Ge。很奇怪的是，一直到20世纪70年代，超导温度记录也未能突破30 K，似乎上面有一层“看不见的天花板”。理论物理学家对此并不惊讶，科恩和安德森根据麦克米兰的公式和BCS理论^[10]，做了一个简单的估算，在原子晶格不失稳的前提下，超导临界温度不能超过40 K。原来，这就是禁锢超导临界温度的“紧箍咒”，后来人们称之为“麦克米兰极限”。从1911年到1986年，整整75年时间里，超导材料的临界温度一直没能突破麦克米兰极限(图7)，加上BCS理论的巨大成功，让

不少人对超导“炼金术”逐渐失去了耐心和信心。毕竟，40 K的临界温度还是太低了，超导材料的应用仍然需要耗费昂贵的液氦或危险的液氢，前途渺茫。

应用物理学家并没有直接放弃，因为金属的良好延展性和可塑性，金属或合金超导材料是理想的电缆材料。特别是需要提供大电流和强磁场的时候，超导电缆和普通铝铜电缆相比还是有不少优势的，比如它的体积相对轻小，没有热量或损耗产生，可以在环路实现持续稳定的磁场等。也正是如此，人们先后研制了多种超导单相线缆、多相电缆和带材等，如今广泛应用到了超导输电、储能、发电、磁体等多方面。美国政府曾经设想搭建一套全国超电网，利用液氢来冷却超导线缆，输电损耗大大减少，液氢到家里后又可以作为清洁能源(图8)。日本科学家甚至提出利用超导

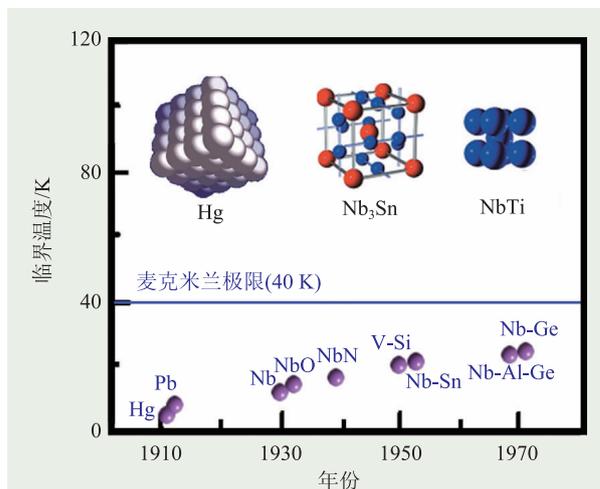


图7 典型超导单质和合金的发现年代及相应的临界温度

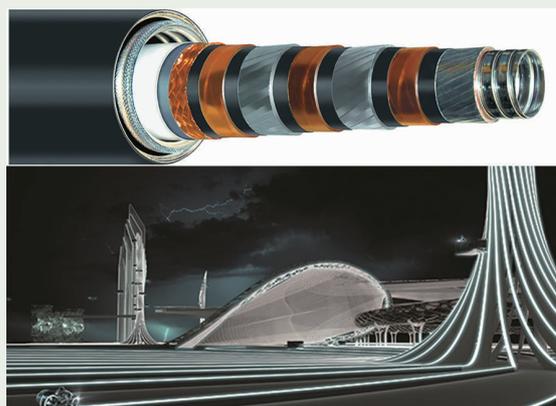


图8 三相超导电缆与超电网设想图(来自 www.2.nktcables.com, www.evolu.us)

线把世界各地的风能、太阳能、潮汐能等清洁能源产生的电力联接起来，构造一个全球化的超导供电网络，让70亿地球人同受益。虽然如此宏大的设想由于种种原因，当前还没实现，但是未来谁也说不上。话说，梦想还是要有的，万一哪天实现了呢？

参考文献

- [1] 宋元时道士 编. 太上老君八十一化图
- [2] 何跃青 编著. 中华神秘文化: 相术文化. 外文出版社, 2011
- [3] 罗会仟, 周兴江. 现代物理知识, 2012, 24(02): 30
- [4] Jin H. Nature Materials, 2015, 14: 601
- [5] Tinkham M. Introduction to superconductivity. New York: Dover Publications Inc., 2004
- [6] Giaever I *et al.* Phys. Rev., 1962, 126: 941
- [7] Eliashberg G M. Sov. Phys. JETP, 1960, 11: 696
- [8] Andreev A F *et al.* Sov. Phys. Usp., 1990, 33(10): 874
- [9] McMillan W L, Rowell J M. Phys. Rev. Lett., 1965, 14: 108
- [10] Anderson P W. National Academy of Sciences. Biographical Memoirs V. 81. Washington, DC: The National Academies Press, 2002