

ACADEMIA panorama fizyka

REWOLUCJE W UKŁADACH



JAKUB OSTALOWSKI

Prof. Józef Spałek

jest kierownikiem Zakładu Teorii Materii Skondensowanej i Nanofizyki w Instytucie Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego UJ. W 2016 r. otrzymał Nagrodę Fundacji Nauki Polskiej i Nagrodę Premiera za badania układów silnie skorelowanych, a w szczególności za sformułowanie modelu t-J.

jozef.spalek@uj.edu.pl

Jakie nowe stany pojawiają się, kiedy oddziaływanie pomiędzy cząstkami dominuje nad zachowaniem kwantowym pojedynczych cząstek tworzących układ?



Kiedy tłum przeżywa silnie jakieś wydarzenie mamy wtedy zwykle do czynienia z niestabilnością, czyli dominacją pojedynczego czynnika lub nawet ze spontanicznym dążeniem zbioru „cząstek” do nowego stanu kolektywnego.

prof. Józef Spałek

Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Kiedy tłum przeżywa silnie jakieś wydarzenie polityczne albo religijne, zachowanie jednostki jest podporządkowane zachowaniu zbiorowości. Mamy wtedy zwykle do czynienia z niestabilnością, czyli dominacją pojedynczego czynnika lub nawet ze spontanicznym dążeniem zbioru cząstek do nowego stanu kolektywnego. Mówimy wówczas, że w układzie złożonym z bardzo wielu silnie skorelowanych cząstek dokonało się przejście fazowe albo też spontaniczne złamanie symetrii poprzez wybór nowego stanu całego układu, bynajmniej nie tego charakteryzującego go jako sumę wkładów od pojedynczych cząstek. Tak więc wzajemne silne korelacje pojawiające się w tym przypadku

powodują z reguły transformację stanów w zasadzie swobodnych (normalnych) w stany silnie kolektywne o nowych właściwościach, innych niż te wynikające ze złożenia typowych zachowań pojedynczych obiektów.

Kiedy mowa o elektronach, stanem normalnym może być typowy stan metaliczny czy też półprzewodnikowy, a stanem kolektywnym będzie stan nadprzewodzący czy magnetyczny. Ewolucja od stanu normalnego do kolektywnego z reguły nie odbywa się powoli, np. poprzez stopniową zmianę gęstości cząstek. Zazwyczaj jest jedną z najbardziej gwałtownych zmian w przyrodzie, przy czym w punkcie krytycznym takiej zmiany występują istotne osobliwości (nawet nieskończoności) czy nieciągłe skoki wybranych wielkości fizycznych. Mówimy w takim przypadku o *emergencji* skondensowanego układu cząstek fizycznych czy jednostek tworzących społeczeństwo. W pierwszym przypadku może to być np. eksplozja kuli gazowej w postaci gwiazdy. W drugim – taką osobliwą katastrofą jest np. rewolucja. W obu przypadkach taka transformacja prowadzi do zupełnie nowego porządku (lub nieporządku). W fizyce takich niestabilności w postaci przemian fazowych obserwujemy tysiące, ale tylko ze względu na niektóre wybrane cechy układu. Nas interesują tu przemiany charakterystyczne dla układów silnie skorelowanych cząstek kwantowych, jakimi są elektrony, w których może nastąpić drastyczna zmiana natury jego stanu.

Tworzenie w odpychaniu

Praktycznie cała obserwowana materia składa się z atomów, a te tworzą jądra atomowe (często jony) i elektrony. Już w molekułach stany wieloelektronowe mogą być skomplikowane, jednakże zasadnicza komplikacja pojawia się, jeśli te zbiory atomów czy molekuł tworzą układy funkcjonalne, których przykładami mogą być DNA, ciała krystaliczne czy też ciecze kwantowe. Stosunkowo najbardziej regularnym (ale nie najprostszym) układem jest kryształ złożony z sieci atomów. W przypadku nadprzewodnika wysokotemperaturowego jest to skomplikowana architektura atomów (por. rys. 1).

Otóż okazuje się, że w zależności od układu, czyli odległości między atomami, elektrony mogą dalej zachowywać się tak, jakby należały do swoich macierzystych atomów (ale nie całkiem, bo taki kryształ to stan związany wielu atomów wzajemnie ze sobą oddziałujących). Jeżeli jednak w tej sytuacji elektrony zewnętrzne (walencyjne) dalej przynależą do pojedynczych atomów, to mówimy, że stan takiego układu jest *izolatorem* lub kryształem atomowym. Jest tak, bo elektrony nie mogą się poruszać poprzez układ (nie przewodzą prądu), gdyż są związane w atomach. Dokładniej jest to specyficzny typ izolatora (*Motta-Hubbarda*), kiedy to takie stany atomowe są dodatkowo stabilizowane przez odpychanie kulombowskie między elektronami sąsiednich atomów.



DASWORTGEWANANDWWW.PIKABAY.COM

Rys. 1:

Struktura kryształu nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Warstwy miedziowo-tlenowe (CuO_2) odpowiedzialne za nadprzewodnictwo są przedzielone przez warstwy o charakterze niemetalicznym; stąd struktura prawie dwuwymiarowa.

Rys. 2:

Schematyczne przedstawienie płaszczyzny złożonej z sieci atomów wodoru w stanie metalicznym: na górze – izolatora Motta (półprzewodnika antyferromagnetycznego), a na dole – podzielonych granic przejścia Motta-Hubbarda.

Rys. 3:

Struktura materiału La_2CuO_4 , stanowiącego materiał wyjściowy dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Strukturę antyferromagnetyczną spinów elektronów należących do jonu Cu^{2+} zaznaczono poziomymi strzałkami. Temperatura przejścia w taki stan magnetyczny (Néela) wynosi ≈ 240 K. Zwróćmy uwagę na strukturę warstwową tego związku: odległości międzypłaszczyznowe (5 Å) są dużo większe niż odległości między atomami Cu w płaszczyźnie (rzędu 2 Å), co oznacza, że wiele innych atomów w strukturze tego materiału odgrywa rolę pasywną.

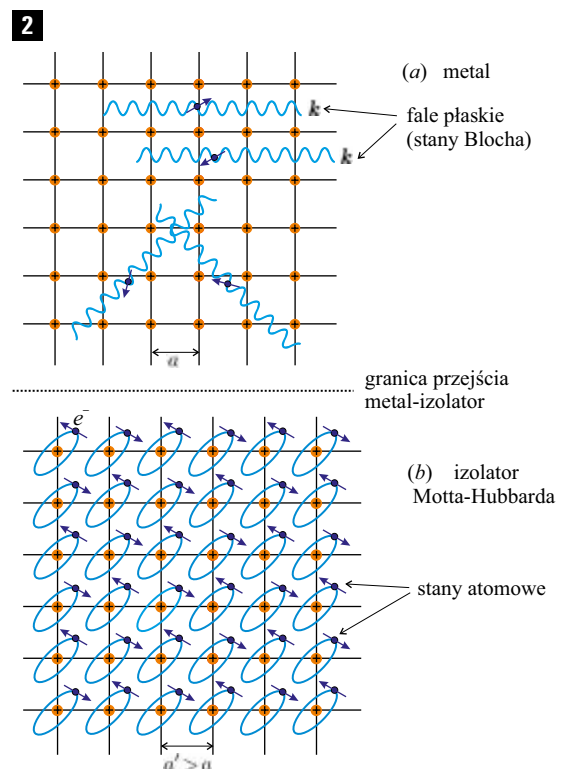
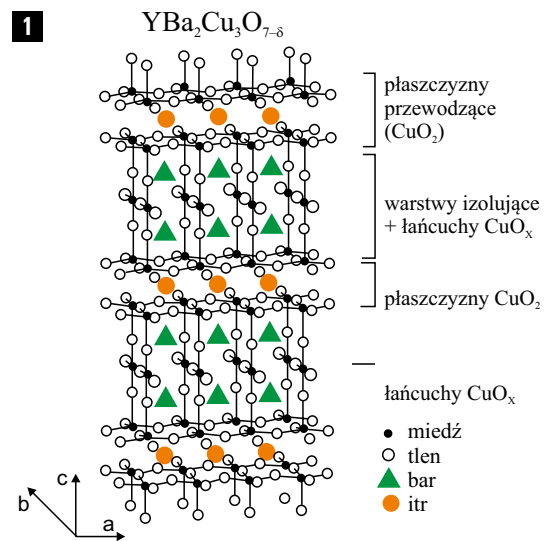
Co się jednak stanie, gdy zmniejszymy odległości między atomami, np. poprzez przyłożenie zewnętrznego ciśnienia? Przecież wciskamy wtedy te powłoki elektronowe w siebie! Mówimy, że wtedy stany elektronowe coraz bardziej się przekrywają i w pewnym momencie odległości międzyatomowe stają się na tyle małe, że elektron traci swoją macierzystą przynależność, gdyż sąsiednie atomy przyciągają go sumarycznie tak samo mocno jak ten macierzysty. To jest właśnie ten punkt krytyczny, o którym mówiliśmy wcześniej, a w którym elektrony odrywają się od swoich atomów i mimo ich wzajemnego odpychania tworzą stan metaliczny, czyli kwantową ciecz elektronową wypełniającą zbiornik w postaci rusztowania złożonego z jonów dalej pozostających w pozycjach wyjściowych atomów.

W temperaturze zera absolutnego takie przejście wiązałyby się ze zmianą oporności z wartości nieskończonej dla stanu izolatora do zerowej dla stanu metalicznego, a więc nieskończoną zmianę przewodnictwa elektrycznego. Występuje tutaj dodatkowy czynnik, a mianowicie każdy z atomów ma jeden elektron na najwyższej powłoce elektronowej. W stanie izolatora Motta ich spiny ułożone są na przemian antyrównolegle, czyli są w stanie *antyferromagnetycznym*, co jest spowodowane silnymi oddziaływaniami wymiennymi (magnetycznymi). Taki stan magnetyczny, charakterystyczny dla prostych izolatorów Motta, ma miejsce także w macierzystym materiale atomowym dla nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego – np. dla La_2CuO_4 .

Co dzieje się ze spinami w stanie metalicznym? Otóż w tym stanie elektrony z przeciwnymi spinami mogą się już wzajemnie omijać przy swoim ruchu poprzez kryształ. Sytuację przy przejściu do metalu przedstawiono schematycznie na rys. 2. Czy jednak jakieś korelacje między przeciwnymi spinami nie przeżywają w stanie metalicznym, skoro te oddziaływania wymienne mają miejsce także w stanie kolektywnym? Otóż przeżywają. Prowadzą do poruszających się par z przeciwnymi spinami (tzw. *par Coopera*), które z kolei są odpowiedzialne za pojawienie się silnego *stanu nadprzewodzącego*, czyli przewodzenia stałego prądu elektrycznego bez strat (bezoporowo!), i to nawet do temperatury około 100 K. Jest nadzieja, taką ma przynajmniej piszący te słowa, że otrzymamy nadprzewodnictwo w temperaturze pokojowej. To powiązanie oddziaływań wymiennych antyferromagnetycznych z parowaniem w stanie metalicznym zasugerował P.W. Anderson (1986) z Uniwersytetu Princeton dla modelu teoretycznego (t-J) wprowadzonego po raz pierwszy przez autora. Był to genialny pomysł tego już laureata Nagrody Nobla.

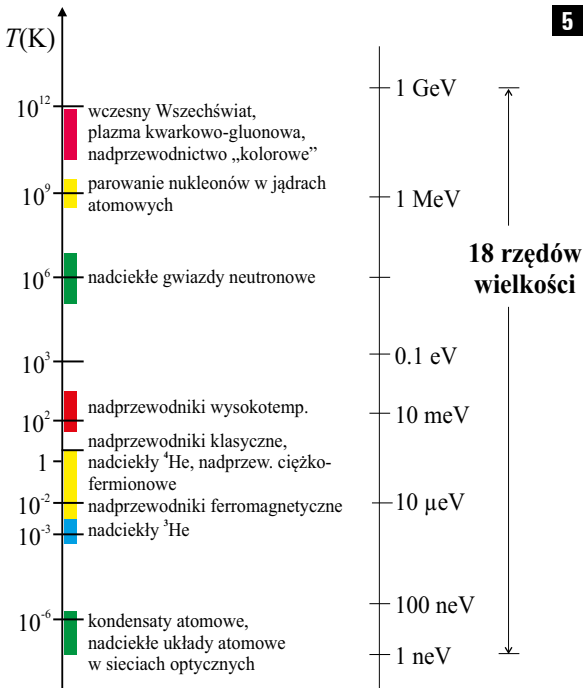
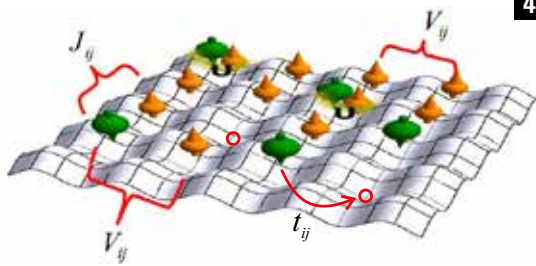
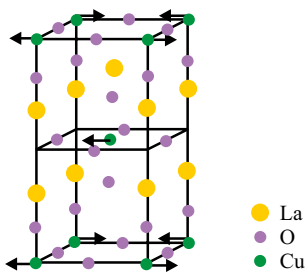
Nowa kolektywność

W dobrym przybliżeniu nadprzewodnik wysokotemperaturowy można modelować w postaci pojedynczej płaszczyzny miedziowo-tlenowej (por. rys. 3 i 4). Co



więcej, atomy tlenu zaniechuje się, zostawiając tylko jony Cu. Poszczególne minima (dołki) – rys. 4 – obrazują energię potencjalną elektronu dla jonu Cu^{2+} , czyli w konfiguracji $3d^9$, przy czym tylko ten dziewiąty elektron jest dla nas tutaj walencyjnym, pozostałe osiem jest silniej związanych w atomie i stanowi część bezspinowego rdzenia jonowego Cu^{3+} . Pomiędzy tymi „dziewiątymi” elektronami kluczową rolę odgrywają oddziaływania scharakteryzowane przez następujące parametry: J_{ij} – oddziaływanie wymiany antyferromagnetycznej, które jest rzędu 0,1 eV (rekordowo duże) i U rzędu $8 \div 10$ eV – oddziaływanie odpychające między elektronami, gdy znajdują się na tym samym atomie (jest to tzw. *oddziaływanie Hubbarda*).

OD PÓŁPRZEWODNIKA DO NADPRZEWODNIKA



Rozważmy zatem stany elektronów w dwuwymiarowej przestrzeni, dla których energia kinetyczna, proporcjonalna do amplitudy ich przeskoków $i \rightarrow j$ (wynoszącej $t_{ij} \approx 0.35 \text{ eV}$) i zaznaczonych schematycznie czerwoną strzałką, jest zdominowana przez oddziaływanie U . Nazwa „modelu t - J ” opisującego te stany skorelowanych elektronów pochodzi od tego, iż te dwa czynniki uznaje się za dominujące, chociaż, jak obecnie uważam, winien to być raczej „model t - J - U ” lub nawet jego rozszerzenie.

W sumie sytuacja jest następująca: dla stechiometrycznego układu $\text{La}_2\text{CuO}_4 = \text{La}_2^{3+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_4^{2-}$ każdy atom Cu posiada „dziewięć” elektron i układ jest izolatorem Motta-Hubbarda (por. rys. 3). Po prostu od-

- 3** działywanie odpychające U jest na tyle silne ($U \gg |t_{ij}|$), że elektrony pozostają zlokalizowane na swoich macierzystych atomach. W temperaturze $T > 0$ taki układ jest półprzewodnikiem (antyferro)magnetycznym. Genialnym pomysłem J.G. Bednorza i K.A. Müllera (1986) było wytworzenie związku niestechiometrycznego $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, w którym niektóre jony La^{3+} zostały zastąpione przez jony Sr^{2+} , czyli dostarczają one dwa elektrony walencyjne do układu, zamiast trzech przez La^{3+} . Ten deficyt elektronów powoduje powstanie „dziur elektronowych”, dzięki którym pozostałe elektrony mogą poruszać się poprzez układ, omijając w ten sposób stany podwójnie obsadzone, które są bardzo kosztowne energetycznie dla układu, więc praktycznie nierealizowalne. Najbardziej zadziwiające w tej sytuacji jest to, że te elektrony, poruszające się poprzez stany dziurowe, parują się na bliskich odległościach międzyatomowych od siebie wskutek tych oddziaływań wymiennych i tworzą stan nadprzewodzący o wysokiej temperaturze przejścia (rekord obecnie wynosi 165 K w próbkach miedzanów pod dużym ciśnieniem). Zauważmy, że do scharakteryzowania stanu nadprzewodzącego użyliśmy języka parowania w przestrzeni rzeczywistej, a nie w przestrzeni pędów, jak to ma miejsce w kanonicznej teorii Bardeena, Coopera i Schrieffera (BCS) stworzonej w 1957 r. do opisu pierwszych nadprzewodników. Na tym m.in. zasada się niekonwencjonalność tych nowych nadprzewodników. Zasadniczą cechą wyróżniającą jest jednak to, że stan nadprzewodzący ewoluuje przez domieszkowanie izolatora (półprzewodnika) Motta i wytworzenie w ten sposób stanu metalicznego, który natychmiast staje się silnym nadprzewodnikiem. W tym jest tajemnica i Nagroda Nobla dla Bednorza i Müllera za odkrycie tego zjawiska. Poza wszystkim był to bardzo niekonwencjonalny pomysł!

Co dalej?

Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe, a także w ogólności opis silnie skorelowanych układów skondensowanych, należą do fundamentalnych wyzwań fizyki. Nadprzewodnictwo i nadciękość występują na wszystkich skalach dostępnej energii (18 rzędów wielkości), są więc zjawiskami uniwersalnymi (por. rys. 5).

Wydaje się, że obecnie wylaniają się już solidne zręby teorii tych układów, do której wnosimy nasz oryginalny wkład. Teoria ta stanowi bowiem dopełnienie wcześniejszej teorii kwantowej układów wielocząstkowych w oparciu o efektywny opis jednocząstkowy. Układy silnie skorelowanych cząstek wykazują też wiele innych unikatowych właściwości, takich jak spinowo-zależne masy quasi-cząstek czy kwantowe przejścia fazowe i towarzyszące im zjawiska krytyczne. Czy już nie czas na wyjście poza tradycyjną fizykę ciała stałego, czy fizykę półprzewodników, czy też magnetyzmu uprawiane z sukcesem wcześniej w naszym kraju?

JÓZEF SPAŁEK

Rys. 4:

Pojedyncza płaszczyna miedziowo-tlenowa przedstawiona efektywnie jako sieć jonów miedzi, umieszczonych w minimach tej płaszczyny energii potencjalnej dla pojedynczego elektronu. Poszczególne oddziaływania między sąsiadami ulokowanymi w węzłach sieci i oraz j są omówione w tekście. Spiny elektronów zaznaczono grubymi strzałkami.

Rys. 5:

Wartości temperatury, poniżej której obserwuje się nadprzewodnictwo w różnych układach fizycznych i astrofizycznych. Hierarchia nadprzewodzących/nadciękłych układów skondensowanych w przyrodzie wg energii oddziaływania cząstek, scharakteryzowanej na skali temperatur (skala energetyczna po prawej). Jest to stan występujący na wszystkich dostępnych skalach energii, a więc uniwersalny (zaccerpnięte z pracy J. Spałek, D. Goc-Jaęło, Phys. Scr. 86, 048301, 2012).

Podziękowania

Badania tu naszkicowane prowadzone były z zespołem dzięki grantom FNP i NCN. W szczególności dziękuję za Nagrodę Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (2016) oraz za finansowe wsparcie poprzez grant NCN MAESTRO, nr DEC-2012/04/A/ST3/00342 w latach 2012–2017. Dziękuję także za współpracę doktorom Jasiowi Kaczmarczykowi i Michałowi Zegrodnikowi.

Chcesz wiedzieć więcej?

Spałek J. (2015). *Wstęp do fizyki materii skondensowanej*. PWN SA.