

Zur Theorie der Supraleitung

II. Die Berechnung der Sprungtemperatur

Von HEINZ KOPPE

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen
(Z. Naturforschg. 3a, 1–5 [1948]; eingegangen am 29. September 1947)

Durch die Berücksichtigung der Austauschenergie zwischen den Elektronen gleichen Spins läßt sich in der Heisenbergschen Theorie der Supraleitung ein bisher noch offengebliebener Zahlenfaktor ermitteln. Dies ermöglicht einen Vergleich zwischen berechneten und gefundenen Sprungtemperaturen.

In einer vorangegangenen Arbeit¹ wurde die vor einiger Zeit von Heisenberg² aufgestellte Theorie der Supraleitung nach der statistisch-thermodynamischen Seite hin ergänzt. Dabei wurde die Abhängigkeit der Energie U_{\min} des Wellenpakets von der „bedeckten“ Oberfläche ω der Fermi-Kugel aus der Arbeit von Heisenberg übernommen und in der Form [vgl. H (43)]

$$U_{\min} = -A\omega \quad (1)$$

angesetzt, wobei A in komplizierter Weise von den atomaren Konstanten des betreffenden Metalls abhängt. Dabei ergab sich unter anderem für die Sprungtemperatur T_s die Beziehung

$$T_s = -\frac{12\hbar^3}{mPk} \left[\frac{\partial U_{\min}}{\partial \omega} \right]_{\omega=0} = \frac{12\hbar^3}{mPk^2} A \quad (2)$$

(m = Elektronenmasse, P = Maximalimpuls-Radius der Fermi-Kugel, k = Boltzmannsche Konstante). Es war jedoch nicht möglich, auf diese Weise die Sprungtemperaturen tatsächlich auszurechnen, da die Heisenbergsche Arbeit eine genaue numerische Festlegung von A noch nicht gestattete. Statt dessen wurde in I die Gl. (2) dazu benutzt, A mittels der als bekannt angenommenen Sprungtemperatur zu eliminieren und so zu Aussagen z. B. über den Verlauf der spezifischen Wärme zu kommen, die von dieser Unsicherheit nicht berührt waren. In der vorliegenden Arbeit wird eine genauere Berechnung von U_{\min} auf

¹ H. Koppe, Ann. Physik (6) 1, 405 [1947]; im folgenden mit I zitiert.

² W. Heisenberg, Z. Naturforschg. 2a, 185 [1947]; im folgenden mit H zitiert.

Grund der bereits von Heisenberg² angedeuteten genaueren Berücksichtigung des Austausches zwischen Elektronen gleichen Spins gegeben, mit deren Hilfe dann gezeigt werden kann, daß die Heisenbergsche Theorie die richtige Größenordnung der Sprungtemperatur T_s zu liefern vermag.

Nach H (43) ist A gegeben durch

$$A = \text{const} \cdot e^{-2Z},$$

$$Z = z \frac{\pi \hbar P}{4 e^2 m}.$$

Der Faktor z war zur formalen Berücksichtigung des Einflusses der Austauschenergie eingeführt und sein Zahlenwert offen gelassen worden. Es wird sich hier zeigen, daß er keine Konstante, sondern selbst eine Funktion von ω ist, die in der Folge sich von selbst ergeben wird. Es ist daher nicht zweckmäßig, ihn in die Definition von Z mit hineinzunehmen, weshalb im folgenden an Stelle von Z die Größe

$$Z' = \frac{\pi \hbar P}{4 m e^2} \quad (3)$$

benutzt werden soll.

Bekanntlich führt die Ermittlung von U_{\min} auf ein sehr kompliziertes Variationsproblem. Von Heisenberg wurde diese Schwierigkeit durch Anwendung des Ritzschen Verfahrens umgangen, indem für die die Form der Wellenpakete bestimmende Funktion $f(p)$ der Ansatz

$$f(p) = h^{-3/2} e^{-\beta(p-P)} e^{\alpha(\xi-1)} \quad (4)$$

gemacht wurde. Dabei bedeutet ξ den Cosinus des Winkels zwischen p und der Symmetriechse des Wellenpakets, während α und β zwei Konstante sind. Da das Wellenpaket nur eine sehr dünne



Schicht an der Oberfläche einnimmt, kann vorausgesetzt werden, daß die dimensionslose Größe $P\beta \gg 1$ ist. In der vorliegenden Arbeit soll diese Näherungsfunktion wieder benutzt werden, da Überlegungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, zeigen, daß es wenig Zweck hat, zu komplizierteren Ausgangsfunktionen zu greifen. Dagegen schien es zweckmäßig, die Rechnungen so durchzuführen, daß man erkennen kann, daß die allgemeine Form der Gleichungen von der speziellen Gestalt der benutzten Näherungsfunktion unabhängig ist. Das ist möglich, indem man zunächst einmal formal an Stelle von (4) den Ansatz macht:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}) &= h^{-3/2} \psi(r, \xi), \\ x &= \beta(p - P). \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei enthält ψ gegebenenfalls noch andere Variationsparameter (z. B. α), während β so festgelegt werden soll, daß $\psi(x)$ eine „normale“ Funktion ist, so daß gewisse später auftretende Integrale [vgl. (22), (11)] sämtlich Zahlen von der Größenordnung 1 sind; $\psi(x, \xi)$ muß der Normierungsbedingung $\psi(0, 1) = 1$ genügen.

Wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, läßt sich zeigen, daß man durch solche Näherungsfunktionen zu Werten für die Sprungtemperatur geführt wird, die im allgemeinen zu klein sind.

1. Berechnung von U_{\min}

Wir zerlegen den Aufbau des Wellenpaketes in zwei Stufen: Zunächst mögen im Anfangszustand alle Elektronen eine Fermi-Kugel vom Radius P' erfüllen. Aus dieser entnehmen wir Δn Elektronen, die zum Aufbau der Wellenpakete benutzt werden sollen. Der Radius der Fermi-Kugel schrumpft dadurch auf den Wert $P = P' - \Delta P$ zusammen. Dann bauen wir aus den herausgenommenen Elektronen auf der Oberfläche der Fermi-Kugel die Wellenpakete $f(\mathbf{p})$ auf und erhalten so den Endzustand. Der mit dem Wellenpaket verknüpfte Energiegewinn ΔU ist dann die Differenz der Energie des Anfangs- und Endzustandes. Bevor wir an die Berechnung dieser Energie gehen, wollen wir uns noch über die Verteilung der Elektronen im Impulsraum im Anfangs- bzw. Endzustand klar werden.

Innerhalb der Fermi-Kugel ist die Dichte der Zustände im Impulsraum pro Einheitsvolumen des Ortsraumes gleich $2/h^3$, da man jede Zelle

im Phasenraum mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzen kann. Auf Grund des Pauli-Verbotes ergibt sich dann für den Zusammenhang zwischen P und der räumlichen Dichte der Elektronen

$$n = \frac{1}{3\pi^2} \frac{P^3}{\hbar^3}, \quad (6)$$

und daraus folgt für die Schrumpfung ΔP sofort

$$\Delta P = 3 P \frac{\Delta n}{n}. \quad (7)$$

Δn ist gegeben durch das Fassungsvermögen des Wellenpaketes. Für dieses beträgt die Zustandsdichte im Impulsraum $|f(\mathbf{p})|^2$, und zwar diesmal ohne den Faktor 2. Im Koordinatenraum sind ja die einzelnen Zustände des Wellenpaketes gegeben durch irgendwie gitterförmig angeordnete Ladungswolken. Man kann nun zwar, ohne mit dem Pauli-Verbot in Widerspruch zu geraten, jeden solchen „Gitterpunkt“ mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzen, aber dabei ginge der Gewinn an potentieller Energie wieder verloren, weshalb die Gitterpunkte nur mit je einem Elektron besetzt werden dürfen. Δn ist dann gegeben durch

$$\Delta n = \int_{\mathbf{p} \geq P} |f(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p}. \quad (8)$$

Hier kann man nun (5) einführen und erhält dann zunächst einmal

$$\Delta n = \frac{2\pi}{h^3 \beta} \int_0^\infty dx \left(P + \frac{x}{\beta} \right)^2 \int_{-1}^{+1} d\xi |\psi(x, \xi)|^2.$$

Man sieht sofort, daß sich für Δn ein Polynom in $(P\beta)^{-1}$ ergeben würde. Da nun $P\beta \gg 1$, so braucht man davon nur das erste Glied zu berücksichtigen und erhält

$$\Delta n = \frac{2\pi}{\beta h^3} P^3 \frac{1}{\beta P} N, \quad (9, 1)$$

$$N = \int_0^\infty dx \int_{-1}^{+1} d\xi |\psi(x, \xi)|^2. \quad (9, 2)$$

Auf Grund der über ψ gemachten Voraussetzungen ist N eine reine Zahl von der Größenordnung 1, die noch vom Parameter α abhängt. Auf dieselbe Weise, wie das hier etwas ausführlich gezeigt ist, läßt sich auch bei allen anderen Ausdrücken, die sich noch ergeben werden, die Ab-

hängigkeit von β durch systematische Benützung der Bedingung $P\beta \gg 1$ herauspräparieren und der Einfluß der Gestalt von $f(p)$ in „Formfaktoren“ verlagern.

Den Aufwand an kinetischer Energie findet man, indem man über den Anfangs- bzw. Endzustand mittelt und dann die Differenz bildet.

Man erhält auf diese Weise³

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{\pi P^5}{\hbar^3 m} \frac{1}{(P\beta)^2} \left\{ 2 T - \frac{1}{2} N^2 \right\}, \quad (10)$$

$$T = \int_0^\infty x dx \int_{-1}^{+1} d\xi |\psi(x, \xi)|^2. \quad (11)$$

Gegenüber der entsprechenden Gleichung H (30) ist hier noch das „Schrumpfungsglied“ $\frac{1}{2} N^2$ hinzugekommen.

Den Gewinn an potentieller Energie kann man auf Grund einer Überlegung von Heisenberg gleich der potentiellen Energie einer Ladungswolke („Gitterpunkt“) des Wellenpaketes gegenüber einer Punktladung in ihrem Mittelpunkt ansetzen. Diese Überlegung ist aber nur für Elektronen entgegengesetzten Spins richtig. Von

Heisenberg wurde bereits darauf hingewiesen, daß für Elektronen gleichen Spins durch die durch die Antisymmetrisierung bedingte Wechselwirkung mit den „Rumpfelektronen“ eine Erniedrigung auftreten müsse, die formal durch den Faktor z berücksichtigt wurde. Hier wird so vorgegangen, daß ein elektrostatischer Energiegewinn zunächst nur für die Elektronen entgegengesetzten Spins angenommen wird. Er ergibt sich, wenn man alle Rechnungen in den Impulsraum verlagert, zu

$$\Delta E_c = \frac{e^2}{8\pi\hbar} \int dp \int dp' \frac{1}{(p-p')^2} f(p) f^*(p'). \quad (12)$$

Dieses Integral läßt sich auswerten, wenn man an Stelle von f wieder ψ einführt und $P\beta \gg 1$ ausnutzt. Man erhält:

$$\Delta E_c = - \frac{e^2 P^4}{8\pi^3 \hbar^4} \frac{1}{(P\beta)^2} [2 R_{(1)} \ln 2 P\beta + 2 S_{(1)}] \quad (13)$$

mit

$$R_{(n)} = \int_0^\infty dx \int_0^x dy \int_{-1}^{+1} d\xi |\psi(x+y, \xi) \psi(x-y, \xi)|^n, \quad (14)$$

$$S_{(n)} = \int_0^\infty dx \int_0^x dy \int_{-1}^{+1} d\xi |\psi(x+y, \xi) \psi(x-y, \xi)|^n \ln \frac{1 - |\xi|}{2y\sqrt{1 - \xi^2}} \\ + \int_0^\infty dx \int_0^x dy \int_{-1}^{+1} d\xi \int_0^{1-|\xi|} \frac{d\vartheta}{\vartheta} \{ |\psi(x+y, \xi+\vartheta) \psi(x-y, \xi-\vartheta)|^n - |\psi(x+y, \xi) \psi(x-y, \xi)|^n \}. \quad (15)$$

Dabei ist zu bemerken, daß diese Formeln nur so lange gelten, als das Wellenpaket „flach“, d. h. seine Breite beträchtlich größer als seine Dicke ist. Es läßt sich aber zeigen, daß man sich auf diesen Fall beschränken kann.

Für die Elektronen gleichen Spins ändert sich durch den Aufbau des Wellenpaketes auch die Eigenfunktion und damit die Austauschenergie. Diese ist gegeben durch

$$E_A = - 2\pi\hbar^2 e^2 \int \int dp dp' \frac{1}{(p-p')^2} n(p) n(p'). \quad (16)$$

Sie hängt also nur von der Dichte im Impulsraum ab. (16) gilt nur für Elektronen einer Spinrichtung, man hat also am Schluß mit 2 zu multiplizieren. Aus (16) läßt sich sofort etwas über

³ Die im folgenden aufgeführten Energiebeträge beziehen sich immer auf die Gesamtheit der Elektronen im „Gitter“.

das Vorzeichen von ΔE_A ablesen: Da die Austauschenergie eine Art Anziehung im Impulsraum darstellt, ist mit der Auflockerung der Elektronenverteilung durch das Wellenpaket ein Aufwand an Austauschenergie verknüpft, der, wie sich zeigen wird, den Gewinn an potentieller Energie zum größten Teil wieder kompensiert. Aus einer Rechnung, die an anderer Stelle in den Einzelheiten dargestellt werden wird, ergibt sich schließlich

$$\Delta E_A = \frac{e^2 P^4}{8\pi^3 \hbar^4} \frac{1}{(P\beta)^2} \cdot \left\{ 2(T - R_{(2)}) \ln 2 P\beta + \frac{3}{4} N^2 - 2L - 2S_{(2)} \right\}. \quad (17)$$

Dabei ist

$$L = \int_0^\infty dx \int_0^x dy \int_{-1}^{+1} d\xi x \ln x |\psi(x, \xi)|^2. \quad (18)$$

Damit bekommt man dann für ΔU :

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_c + \Delta E_A \\ &= \frac{P^5}{8\pi^2 m \hbar^3} \frac{1}{(P\beta)^2} \left\{ u - \frac{v}{Z} \ln 2 P\beta + \frac{w}{Z} \right\},\end{aligned}\quad (19)$$

mit

$$\begin{aligned}u &= 8 T + 2 N^2, \\ v &= 2 (R_{(1)} + R_{(2)} - T), \\ w &= \frac{3}{4} N^2 - 2 L - 2 S_{(1)} - 2 S_{(2)}.\end{aligned}\quad (20)$$

Aus (19) bekommt man U_{\min} , indem man ΔU als Funktion von $2P\beta$ zu einem Minimum macht. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}U_{\min} &= - \frac{P^5}{8\pi^2 m \hbar^3} \frac{v}{2Z'} \\ &\quad \cdot \exp \left\{ -1 - 2 \frac{w}{v} - 2 \frac{u}{v} Z' \right\}.\end{aligned}\quad (21)$$

Diese Formel ist ganz analog gebaut wie die entsprechende H(43), nur die Koeffizienten sind etwas anders. Man erkennt auch sofort, daß u/v dem Faktor z entspricht.

Um mit (21) etwas anfangen zu können, muß man irgendeinen Variationsansatz für ψ machen. Wir wählen hier wieder den bereits von Heisenberg benutzten:

$$\psi(x, \xi) = e^{-x} \cdot e^{a(\xi-1)}. \quad (22)$$

Damit lassen sich alle Integrale geschlossen auswerten, und man bekommt folgende Tabelle:

$$\left. \begin{aligned}N &= \omega(a); & T &= \frac{1}{2} \omega(a); \\ L &= -\frac{1}{2} [C + \ln 2 - 1] \omega(a); \\ R_1 &= \frac{1}{2} \omega(a); & R_2 &= \frac{1}{8} \omega(2a); \\ S_1 &= \frac{1}{4} [2C - \Omega(a)] \omega(a); \\ S_2 &= \frac{1}{1} [2C + \log 4 - \Omega(2a)] \omega(2a).\end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Dabei ist $C = 0,5772 \dots$ die Eulersche Konstante und ω gegeben durch

$$\omega(a) = \frac{1 - e^{-4a}}{4a}. \quad (24)$$

$\Omega(a)$ ist eine etwas komplizierte Funktion, wir brauchen im folgenden aber nur die beiden Grenzwerte

$$\Omega(a) = \ln 4 \quad \text{für } a = 0, \text{ d. h. } \omega = 1, \quad (25)$$

$$\Omega(a) = C - \ln \omega(a) \quad \text{für } \omega \rightarrow 0.$$

2. Berechnung von T_s

Setzt man aus (23) in (21) ein, so erkennt man sofort, daß U_{\min} nicht mehr linear von ω abhängt. Besonders unangenehm wirkt sich hier bei kleinem ω das Verhalten von Ω nach (25) aus, welches dazu führt, daß U_{\min} für $\omega \rightarrow 0$ nicht proportional zu ω , sondern proportional zu ω^{1+n} ist, wobei $n > 0$ noch von der Wahl des Wellenpaketes abhängt. Diese Schwierigkeit ist übrigens schon in der Arbeit von Heisenberg aufgetreten [vgl. H(32)] und wurde dort zunächst einmal außer acht gelassen. Natürlich ist für den Sprungpunkt gerade dieser Punkt von entscheidender Bedeutung, und man sieht sofort, daß man T_s jedenfalls nicht nach der aus I übernommenen Gl. (2) berechnen kann. Es ist aber leicht einzusehen, woran das liegt: Die Ableitung des Abschn. 1 gilt offenbar in Strenge nur für $T = 0$. In I wurde nun mit der Annahme gerechnet, daß man U_{\min} immer unter dieser Voraussetzung ermitteln darf und dann die „Auflockerung“ der Oberfläche der Fermi-Kugel bei endlicher Temperatur als Störung ansehen kann. Das ist sicher erlaubt, solange die Dicke des Wellenpaketes groß (oder jedenfalls nicht klein) gegen die Abfallsbreite der Fermi-Verteilung ist. Diese Bedingung ist erfüllt, solange T nicht sehr nahe bei T_s liegt, so daß die Ergebnisse von I erhalten bleiben, soweit sie sich auf den Gesamtverlauf der spezifischen Wärme beziehen. Wenn sich nun ergeben hat, daß U_{\min} proportional zu einer höheren Potenz von ω ist, so bedeutet das, daß sich mit veränderlichem ω auch die Dicke des Wellenpaketes ändert, und dieses für $\omega \rightarrow 0$ nicht zu einem „Stachel“ entartet, sondern schließlich in beiden Richtungen gleichzeitig zusammenschrumpft. Dabei kommt man bei Annäherung an T_s beliebig weit aus dem Gültigkeitsbereich der in I abgeleiteten Gleichungen heraus. Man wird aber zu einer Theorie der Sprungpunkte gelangen, wenn man den zu I entgegengesetzten Grenzfall eines Wellenpaketes behandelt, welches sehr klein gegenüber der Abfallsbreite der Fermi-Verteilung ist.

In der vorliegenden Note kam es jedoch hauptsächlich darauf an, die Austauschenergie explizit mit in die Theorie einzubauen. Es soll deshalb zunächst einmal versucht werden, ohne die

genaue Theorie zu ungefähren Werten für T_s zu gelangen. Das kann so geschehen: Nehmen wir einmal (1) als gültig an, dann kann man (2) unter Benutzung von (9) und (21) so schreiben:

$$k T_s = 2,2 V Z' \left[\frac{U_{\min}}{\Delta n} \right]_{\omega=1}, \quad (26)$$

d. h. T_s ist bis auf einen Zahlenfaktor von der Größenordnung 1 gleich dem maximalen, durch Aufbau eines Wellenpaketes zu erreichenden Energiegewinn pro Elektron. Eine derartige Beziehung muß natürlich größenordnungsmäßig immer richtig sein, ganz gleich, wie der Abbau des Wellenpaketes im einzelnen erfolgt, und wir wollen sie deshalb jetzt, wo die Voraussetzung (1) mit konstantem A nicht mehr gilt, zugrundelegen.

Setzt man aus (24) ein, so ergibt sich

$$T_s = \frac{4}{\pi^3} \sqrt{3} \frac{m e^2}{\hbar^2 k} (Z')^{3/2} \exp \{-4,468 - 8 Z'\} \\ = 6,98 \cdot 10^4 (Z')^{3/2} \exp \{-4,468 - 8 Z'\}. \quad (27)$$

Dabei ist der Maximalimpuls P immer mittels Z' eliminiert worden. Um mit (27) etwas anfangen zu können, muß man P kennen. Nun sind die bisherigen Rechnungen immer stillschweigend für das Metallmodell der freien Elektronen durchgeführt worden. Für diese kann man P nach (6) durch die Elektronendichte ausdrücken und erhält:

$$Z' = 1,085 \sqrt[3]{\frac{v}{V_A}}, \quad (28)$$

wobei v die Anzahl der Valenzelektronen und V_A das Atomvolumen bedeuten. Gerade die Metalle, die für die Supraleitung in Frage kommen, weichen aber von dem eben sehr vereinfachten Modell stark ab. Wenn man daher, wie das zunächst geschehen soll, Z' einfach nach (28) berechnet, so erhält man nur einen Näherungswert. Da (27) ebenfalls nur Näherungscharakter besitzt, darf man der Abb. 1, in der einmal T_s nach (27) als Funktion von Z' dargestellt ist, und in die einige Punkte, die bekannten Supraleitern entsprechen, eingezeichnet sind, keine besonders große Bedeutung beimesse. Jedenfalls zeigt sie, daß die Heisenberg'sche Theorie die richtige Größenordnung für die Sprungtemperaturen liefert.

Interessant ist, daß die Theorie eine maximale Sprungtemperatur liefert, die nicht überschritten

werden kann. Das kommt natürlich daher, daß in (27) für sehr kleine Z' der Faktor $Z'^{3/2}$, der für größere Z' neben der Exponentialfunktion gar keine Rolle spielt, vorherrschend wird. Der Wert 19°K für $T_{s\max}$, den man aus der Abbildung entnimmt, ist natürlich sicher noch etwas zu klein. Immerhin wird man folgern dürfen, daß der richtige Wert von derselben Größenordnung ist, so daß die Supraleitung immer ein Gebiet der Tieftemperaturphysik bleiben wird.

Es bleibt die Frage offen, wie weit diese Ergebnisse über den Sprungpunkt durch die Mitberücksichtigung der Austauschenergie bedingt sind, und man erkennt sofort, daß sie dabei eine entscheidende Rolle spielt. Man kommt zu so kleinen Werten für T_s weil im Exponenten in (27) verhältnismäßig große Zahlen stehen. Der Grund dafür ist, wie man sofort erkennt, vorwiegend der kleine Zahlenwert, der sich für

$$V = 2(R_1 + R_2 - T)$$

ergibt, und zwar deshalb, weil sich die beiden „großen“ Terme R_1 und T gerade gegenseitig wegheben und nur das im Vergleich dazu kleine [vgl. (23)!] R_2 stehen bleibt. Es ist natürlich bedenklich, daß sich eine so entscheidende Größe als Differenz zweier wesentlich größerer Zahlen (die ja nur mittels eines Näherungsverfahrens ermittelt sind) ergibt. Es scheint aber, daß diese Gefahr nicht so groß ist. Es ist möglich, durch „ungeschickte“ Wahl von ψ zu erreichen, daß T wesentlich größer als R_1 wird und damit V verschwindet oder gar negativ wird. Das würde bedingen, daß man zu viel zu kleinen — oder gar keinen — Sprungtemperaturen kommt, in Übereinstimmung mit dem, was oben bereits ganz allgemein über die Benützung von Näherungsansätzen für ψ gesagt wurde. Dagegen scheint es nicht möglich zu sein, daß $R_1 - T$ einen ins Gewicht fallenden positiven Wert annimmt. Für den Ansatz

$$\psi(x, \xi) = \{(1 - a)e^{-x} + a e^{-lx}\} e^{\alpha(\xi - 1)}$$

ergibt sich z. B., daß (für $\omega = 1$)

$$R_1 - T \leq 0,0113,$$

und das ist klein gegen $R_2 \sim 1/8$.

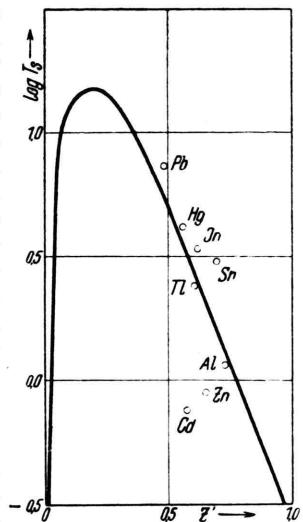


Abb. 1.
Sprungtemperatur
als Funktion von Z' .