

Das elektrodynamische Verhalten der Supraleiter

Von WERNER HEISENBERG

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 3a, 65–75 [1948]; eingegangen am 23. Dezember 1947)

Das in einer früheren Arbeit vorgeschlagene Modell eines Supraleiters wird auf sein elektrodynamisches Verhalten im einzelnen untersucht. Die Berechnung der Supraleitungskonstante λ ergibt die richtige Temperaturabhängigkeit dieser Größe und führt außerdem zu einem Zusammenhang mit dem Restwiderstand. Bei der Erklärung des Meißner-Ochsenfeld-Effekts, die von der in I versuchten grundsätzlich verschieden ist, wird von der Existenz der spontan gebildeten Stromfäden (der „Weißschen Bezirke“) an einer wesentlichen Stelle Gebrauch gemacht. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch das Einfrieren von Elektronen in der Gitterphase herabgesetzt, ihre Temperaturabhängigkeit wird mit Hilfe des Modells abgeschätzt.

Das Programm zu einer Theorie der Supraleitung, das vom Verfasser vor einiger Zeit aufgestellt wurde¹, ist inzwischen an zwei Problemen genauer durchgeführt und zum Teil verbessert worden: Koppe² hat die spezifische Wärme des Supraleiters und die Höhe der Sprungpunkte auf Grund des Modells unter gewissen vereinfachenden Annahmen berechnet. Die folgende Untersuchung soll das elektrodynamische Verhalten des Supraleiters studieren, das sich aus den genannten modellmäßigen Annahmen ergibt und das in I nur oberflächlich behandelt worden war.

1. Der Wert der Supraleitungskonstante λ

Der Grundgedanke des Modells besteht in der Annahme, daß von den relativ wenigen Elektronen, die bei tiefen Temperaturen noch angeregt werden können und die an der Oberfläche der im Impulsraum besetzten Kugel liegen, ein Teil in einem Elektronengitter zu einer festen Phase kondensieren kann. Dieses Gitter überdeckt dann einen gewissen Bruchteil ω der Kugeloberfläche im Impulsraum, der bei der bestimmten in I gewählten Form des Wellenpakets [I, Gl. (22)] mit der Abfallskonstante α durch die Gleichung [vgl. I, Gl. (47) u.² Gl. (10)]:

$$\omega = \frac{1 - e^{-4\alpha}}{4\alpha} \quad (1)$$

zusammenhängt.

Die Existenz dieser Elektronengitter bedingt einen im allgemeinen von Null verschiedenen Wert der Stromdichte, so daß sich im Supraleiter spontan, auch ohne äußeres Feld, statistisch verteilte Stromfäden — nach Art der Weißschen Bezirke im Ferromagneten — bilden, die sich nur im allgemeinen im Mittel kompensieren. Der Gedanke, daß es solche Stromfäden gibt, ist ja schon früher von verschiedenen Forschern auf Grund der experimentellen Erfahrungen ausgesprochen worden³.

Wenn man mit Hilfe dieses Modells die Londonschen Grundgleichungen der Supraleitung herleiten will, muß man untersuchen, wie sich unter Einwirkung äußerer Felder die einzelnen Stromfäden ordnen. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall sehr „dünner“ Supraleiter, so daß wir von der Wirkung des vom Strom erzeugten Magnetfelds absehen können. Wir wollen dann annehmen, daß ein elektrisches Feld $\mathcal{E}(t)$ eine gewisse Zeit lang wirke (das Magnetfeld sei zu vernachlässigen), und fragen, wieviel Strom von ihm im Supraleiter erzeugt wird.

¹ W. Heisenberg, Z. Naturforschg. 2a, 185 [1947]. Im folgenden als I zitiert.

² H. Koppe, Ann. Physik, im Erscheinen, und Z. Naturforschg. 3a, 1 [1948].

³ Vgl. z.B. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV, 2, S. 555, Berlin 1933, oder F. London, Une nouvelle conception de la supraconductibilité, Paris 1937, § 9, oder neuerdings E. Justi, Ann. Physik 42, 84 [1942] u. Physik. Z. 43, 130 [1942].



Um diese Frage zu beantworten, erörtern wir zunächst das folgende Gedankenexperiment: Durch ein kurzzeitig wirkendes äußeres Feld sei in einem kleinen Bezirk des Supraleiters die Gesamtheit der Elektronen, in der ursprünglich der spontane Supraleitungsstrom i_s bestanden hat, im Impulsraum um eine Strecke Δp verschoben worden, so daß der zusätzliche Strom

$$i = e \frac{\Delta p}{m} \cdot n \quad (2)$$

entstanden ist (n = Dichte aller Leitungselektronen). Wir fragen nun, wie sich diese Verteilung im Laufe der Zeit ändern würde, wenn es überhaupt keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionengitter, d. h. keinerlei Widerstand gäbe.

Offenbar kann sich dann der Gesamtstrom

$$j = i_s + i \quad (3)$$

wegen des Impulssatzes nicht ändern. Der thermodynamisch stabile Zustand ist hier erreicht, wenn der spontane Strom die Richtung von j eingenommen hat, da dann der größtmögliche Energiebetrag in Wärme der nicht im Gitter gebundenen Elektronen umgewandelt ist. Die Annäherung an diesen Zustand wird durch die Zusammenstöße der „freien“ Elektronen mit dem Elektronengitter erfolgen. Das Elektronengitter erfährt also eine Kraft, vergleichbar etwa der Reibungskraft, die ein in einem Gas bewegter fester Körper erleidet. Diese Kraft, d. h. der von den freien Elektronen pro Zeiteinheit auf das Elektronengitter übertragene Impuls, wird (pro Volumeneinheit gerechnet) proportional sein

1. zur Anzahl Δn der im Gitter gebundenen Elektronen; damit ist er auch proportional zu ω und, wenn man verschiedene Supraleiter vergleicht, zur Quadratwurzel aus der Sprungtemperatur T_s ;

2. zum Abstand zwischen den Endpunkten von i_s in der tatsächlichen Lage und der thermodynamisch stabilen Endlage; also etwa zur Länge des Vektors

$$g = i - \left| \frac{i_s}{i} \right| i. \quad (4)$$

Bezeichnet man den Winkel zwischen i_s und i mit ϑ , so wird unter der Voraussetzung $|i| \ll |i_s|$:

$$|g| = |i| \sin \vartheta. \quad (5)$$

Die Komponente $g_{||}$ von g in Richtung i wird

$$g_{||} = |i| \sin^2 \vartheta. \quad (5a)$$

Danach wird der in Richtung i pro Zeiteinheit auf das Elektronengitter übertragene Impuls f_i für einen bestimmten Supraleiter durch

$$f_i = \text{const} \cdot i \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \omega \quad (6)$$

gegeben sein.

Nach diesen Vorbemerkungen gehen wir zur Berechnung der tatsächlichen Wirkung eines elektrischen Feldes auf den Supraleiter über. In einem elektrischen Feld wird sich folgender Vorgang einspielen: Die Gesamtheit der Elektronen wird wieder um einen irgendwie vom Feld abhängigen Impuls Δp verschoben sein, wobei jedoch die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Ionengitter diese Verschiebung dauernd rückgängig zu machen suchen; ferner wird das Elektronengitter dauernd von den freien Elektronen Impuls erhalten und daher in der Feldrichtung beschleunigt werden, sich also auf der Oberfläche der Fermi-Kugel in der Feldrichtung verschieben. Diesen Vorgang kann man in folgender Weise quantitativ fassen:

Wenn die Fermi-Kugel um Δp verschoben ist, so wird auf das Ionengitter durch Zusammenstöße der Elektronen mit den für den Restwiderstand maßgebenden Fremdatomen pro Zeiteinheit der Impuls

$$f = \Delta p \frac{n v}{l} \quad (7)$$

übertragen (v Absolutbetrag der Geschwindigkeit an der Oberfläche der Fermi-Kugel, l mittlere freie Weglänge). Im Falle der Normalleitung müßte f gleich der vom Feld auf die Elektronen übertragenen Kraft sein, also [vgl. (2)]:

$$n e \mathcal{E} = \Delta p \frac{n v}{l} = i \frac{m v}{e l}, \quad (8)$$

woraus bekanntlich die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{e^2 l n}{m v} \quad (9)$$

folgt. Dabei kann der Begriff der „freien Weglänge“ auch hier bei tiefsten Temperaturen verwendet werden, weil der Widerstand im wesentlichen Restwiderstand ist. Vom Widerstand der Gitterschwingungen, der im Temperaturgebiet

der Supraleitung fast stets kleiner ist als der Restwiderstand, werde hier abgesehen.

Im Supraleiter jedoch wird der Impuls der freien Elektronen zum Teil auf das Ionengitter, zum Teil nach (6) auf das Elektronengitter übertragen. Es folgt also statt Gl. (8), wenn man nur die Komponente $\parallel \mathfrak{E}$ in Betracht zieht:

$$n e \mathfrak{E} = i_{\parallel} \frac{m v}{e l} + \text{const} \cdot i_{\parallel} \sin^2 \vartheta \omega, \quad (10)$$

und im Mittel über viele Elementarbereiche (die Beiträge der Komponenten $\perp \mathfrak{E}$ mitteln sich dann heraus)

$$\begin{aligned} n e \mathfrak{E} &= i \frac{m v}{e l} + \text{const} \cdot i \frac{2}{3} \omega \\ &= i \frac{m v}{e l} (1 + \gamma \omega). \end{aligned} \quad (11)$$

In dieser Bilanz ist der relativ sehr kleine Impuls, der vom elektrischen Feld direkt auf das Elektronengitter übertragen wird, vernachlässigt worden. Diese Vernachlässigung widerspricht im ersten Augenblick der Anschauung, da man zunächst geneigt ist, das elektrische Feld als unmittelbare Ursache der Elektronengitterbeschleunigung anzusehen. Man überzeugt sich aber nachträglich leicht davon, daß dieser Beitrag zum Impuls der Elektronengitter wegen der geringen Dichte der Elektronen im Gitter viel kleiner als (6) ist.

Die hier eingeführte Konstante γ bedeutet anschaulich etwa das Verhältnis der mittleren freien Weglänge eines nicht gebundenen Elektrons für den Zusammenstoß mit den Fremdatomen relativ zu denen mit dem Elektronengitter im Grenzfall tiefster Temperatur (d. h. $\omega = 1$). Wenn man mit L die mittlere freie Weglänge der nicht gebundenen Elektronen für Zusammenstöße mit dem Elektronengitter bezeichnet, kann man also

$$\gamma = \left(\frac{l}{L} \right)_{\omega=1} \quad (12)$$

setzen. Aus (11) folgt für den Normalstrom

$$i = \frac{e^2 l n}{1 + \gamma \omega} \mathfrak{E} = \sigma \mathfrak{E}, \quad (13)$$

und für den pro Zeiteinheit im Mittel auf die Elektronengitter übertragenen Impuls

$$\bar{\mathfrak{f}}_i = \frac{2}{3} i \omega \cdot \text{const} = i \frac{m v}{e L} \omega = n e \mathfrak{E} \frac{\gamma \omega}{1 + \gamma \omega}. \quad (14)$$

Für die zeitliche Änderung des Suprastromes i_s der Elektronengitter erhält man daher

$$\bar{\mathfrak{f}}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{m}{e} i_s \right) = n e \mathfrak{E} \frac{\gamma \omega}{1 + \gamma \omega}, \quad (15)$$

oder

$$\frac{d}{dt} (\lambda i_s) = \frac{i}{\sigma} = \mathfrak{E} \quad (16)$$

mit der (hier als zeitunabhängig vorausgesetzten) Konstanten

$$\lambda = \frac{m}{n e^2} \left(1 + \frac{1}{\gamma \omega} \right). \quad (17)$$

Da empirisch λ nach Shoenberg⁴ selbst bei Metallen mit sehr geringem Restwiderstand etwa 12-mal größer ist als der Londonsche Wert $\frac{m}{n e^2}$, kann man in der Klammer auf der rechten Seite von (17) die 1 gegen das zweite Glied wohl in den meisten Fällen vernachlässigen und erhält:

$$\lambda \approx \frac{m}{n e^2 \cdot \gamma \omega}. \quad (18)$$

Diese Formel gibt zunächst für die Temperaturabhängigkeit von λ praktisch das gleiche Resultat wie die bisherigen phänomenologischen Ansätze, die in den Arbeiten von Gorter und Casimir⁵ und London³ enthalten waren. Denn offenbar entspricht unsere Größe $n \omega$ dem, was in jener Theorie als „Zahl der Supraleitungselektronen“ bezeichnet und zur Berechnung der spezifischen Wärme benutzt wurde. Entnimmt man die aus unserem Modell folgende Temperaturabhängigkeit von ω der Arbeit von Koppe² (vgl. Abb. 1), so stellen (17) oder (18) in der Tat bei geeigneter Wahl von γ die Messungen von Shoenberg sehr gut dar. Über die phänomenologische Theorie hinausgehend gibt aber (17) oder (18) eine befriedigende Erklärung für die Tatsache, daß λ viel größer als der Londonsche Wert ist. Da nämlich die sehr geringe Dichte der

⁴ D. Shoenberg, Nature [London] **143**, 434 [1939]; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **175**, 49 [1940]; M. Désirant u. D. Shoenberg, Nature [London] **159**, 201 [1947]. Vgl. auch A. B. Pippard, Nature [London] **159**, 434 [1947].

⁵ C. I. Gorter u. H. Casimir, Physica **1**, 306 [1934].

im Elektronengitter gebundenen Supraleitungselektronen die durch Fremdatome und Störstellen hervorgerufenen Unregelmäßigkeiten des Ionen-

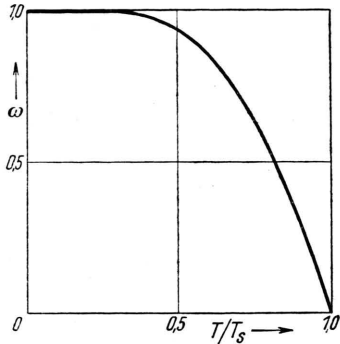


Abb. 1. Der vom Wellenpaket bedeckte Bruchteil ω der Kugeloberfläche als Funktion der Temperatur T .

gitters nur in sehr verringertem Maß wiedergegeben wird, muß man auch

$$L \gg l, \text{ d. h. } \gamma \ll 1$$

erwarten. Da l und L von den Unregelmäßigkeiten des Kristallgitters abhängen, wird auch λ vom gewöhnlichen elektrischen Widerstand beeinflusst sein; wahrscheinlich in der Richtung, daß λ bei Erhöhung des Restwiderstands größer wird.

Dieses Ergebnis wird jedoch modifiziert durch einen Effekt, der in jüngster Zeit von Pippard⁶, Reuter und Sondheimer⁷ bei Normalleitern ausführlich studiert worden ist. Wenn die Eindringtiefe klein ist verglichen mit der freien Weglänge der Elektronen — und das ist bei Supraleitern die Regel —, so wird die normale Leitfähigkeit verkleinert; es sieht dann so aus, als sei entweder die Dichte der freien Elektronen oder ihre freie Weglänge im Verhältnis der Eindringtiefe zur freien Weglänge reduziert. Es ist aber ohne eine ausführliche Rechnung schwer zu übersehen, in welcher Weise dieser Effekt die Konstanten γ und λ beeinflusst.⁸

Wenn man die Gl. (13) dazu benutzen will, die gewöhnliche Leitfähigkeit σ des Supraleiters unter dem Sprungpunkt zu berechnen, so muß man noch die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge l von ω untersuchen. Diese wird durch die Existenz der Elektronengitter insofern modifiziert,

als die Anzahl der freien Zustände, die nach dem Stoß einem Elektron zur Verfügung stehen, durch die Elektronengitter verringert wird. Wenn man die gleiche Approximation benützt, mit der Koppe² die spezifische Wärme des Supraleiters berechnet hat, kann man annehmen, daß die Anzahl der freien Zustände unter der Grenzenergie der Fermi-Verteilung nicht verringert ist, während die Anzahl der Zustände über dieser Grenzenergie $(1 - \omega)$ -mal kleiner ist als im Normalleiter. Da unterhalb der Grenzenergie ebenso viele Elektronen fehlen, wie oberhalb von ihr auf die angeregten Zustände verteilt sind, kann man im Mittel mit einer Reduktion um den Faktor $1 - \omega/2$ rechnen. Die freie Weglänge l ist also gegenüber dem Normalwert l_0 erhöht um den Faktor $(1 - \omega/2)^{-1}$:

$$l = \frac{l_0}{1 - \omega/2}. \quad (19)$$

Nach (13) erhält man daher für die normale Leitfähigkeit des Supraleiters:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{(1 - \omega/2)(1 + \gamma\omega)} \approx \frac{\sigma_0}{1 - \omega/2}. \quad (20)$$

Die Leitfähigkeit sollte also, wenn die Temperatur unter den Sprungpunkt sinkt, ansteigen, und zwar schließlich bis zum doppelten Wert — im Gegensatz zu einer Annahme, die v. Laue⁹ im Zusammenhang mit den McLennanschen Versuchen diskutiert hat; die Genauigkeit dieser Versuche ist aber wohl noch umstritten.

2. Die Energie des Suprastroms

Bekanntlich hat die Gl. (16) zur Folge, daß man in die Energiedichte des Supraleiters ein Glied

$$\frac{\lambda}{2} i_s^2 \quad (21)$$

aufnehmen muß, wobei jetzt i_s die (über viele Stromfäden gemittelte) Suprastromdichte bezeichnet; und zwar stellt (21) den Stromanteil der freien Energie dar (vgl. z. B. M. v. Laue⁹, S. 22), während der entsprechende Anteil der wahren

⁶ A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **191**, 385, 399 [1947].

⁷ G. E. H. Reuter u. E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc., im Erscheinen.

⁸ A. B. Pippard, Nature [London] **158**, 234 [1946] u. Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **191**, 370 [1947].

⁹ M. v. Laue, Theorie der Supraleitung, Berlin u. Göttingen 1947.

Energiedichte

$$\frac{1}{2} \left(\lambda - T \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right) i_s^2 \quad (22)$$

beträgt. Tatsächlich zeigt die Gl. (16), daß man den Energieanteil (21) stets reversibel wieder aus dem Supraleiter entnehmen kann.

Man kann nun die Frage stellen, in welcher Form der Energieanteil (22) im Supraleiter aufgespeichert wird. Um diese Frage zu beantworten, muß man sich im Anschluß an die oben dargestellten Überlegungen daran erinnern, daß die Elektronengitter in ständigem Impulsaustausch mit den freien Elektronen stehen. Eine einfache Betrachtung der Besetzungsverhältnisse im Impulsraum lehrt zunächst, daß das bewegte Elektronengitter mit einem von der Temperatur abhängigen entgegengesetzten Strom der freien Elektronen verknüpft ist, der den Strom des Elektronengitters teilweise kompensiert. Man kann den Impulsaustausch des Elektronengitters mit den übrigen Elektronen etwa folgendermaßen schildern: Die thermisch anregbaren freien Elektronen stoßen immer wieder mit den Elektronengittern zusammen und üben damit einen Druck gegen die Stromrichtung des Gitters aus, der der Konstante λ umgekehrt proportional ist. Dabei ist zu beachten, daß die freie Weglänge l im allgemeinen viel größer sein wird als die Dicke der einzelnen Stromfäden, so daß der Druck zum größten Teil durch Elektronen hervorgerufen wird, die aus Gebieten anderer Stromfäden stammen. Dieser Druck wird genau kompensiert durch eine beschleunigende Kraft der inneren Teile der von Elektronen besetzten Kugel im Impulsraum, da der thermodynamisch stabilste Zustand ja eben der angenommene Strömungszustand des Elektronengitters ist.

Es ist also unmittelbar einleuchtend, daß der Spannungszustand des Elektronengitters in der Stromrichtung ein anderer ist als senkrecht dazu, und daß der Unterschied zwischen den beiden Spannungen mit der Größe λ zusammenhängt. Wenn nun die Stromfäden durch äußere Felder zu einer mittleren Stromdichte i_s geordnet werden, so ist es auch verständlich, daß nunmehr die Spannung in der Gesamt-Stromrichtung größer ist als senkrecht dazu, und zwar in der durch die Londonschen Spannungen angegebenen Weise.

¹⁰ Vgl. dazu W. Heisenberg, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1947, 23.

Der Energiebetrag (22) muß also offenbar als Spannungsenergie in den Elektronengittern aufgespeichert werden, die Londonschen Spannungen erscheinen als elastische Spannungen der Elektronengitter¹⁰.

3. Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt¹¹

Bisher war angenommen worden, daß im Supraleiter kein Magnetfeld wirkt (d. h. daß kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist und daß es sich um einen sehr dünnen Supraleiter handelt). Wir wollen, bevor wir zum Fall $\mathfrak{B} \neq 0$ übergehen, noch zeigen, daß im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\text{rot}(\lambda i_s) = 0 \quad (23)$$

sein muß. Dies folgt aus der Annahme, daß unter Berücksichtigung der an den Stromeintrits- und -austrittsstellen gegebenen Grenzbedingungen die Stromfäden rein statistisch verteilt sein sollen. Nimmt man nämlich an, Gl. (23) wäre nicht richtig, so könnte man i_s in folgender Weise in zwei Teile spalten:

$$i_s = i_s^{(1)} + i_s^{(2)}, \text{ wobei} \quad (24)$$

$$\text{rot}(\lambda i_s^{(1)}) = 0, \quad \text{div} i_s^{(2)} = 0, \quad i_s^{(2)}(\text{Rand}) = 0.$$

Offenbar ergäbe dann die Annahme

$$i_s = i_s^{(1)} - i_s^{(2)} \quad (25)$$

auch eine mit allen Bedingungen verträgliche Stromverteilung, die zudem die gleiche Energie $\int \frac{\lambda}{2} i_s^2 dV$ wie (24) hat und die aus (24) dadurch hervorgeht, daß man die Stromrichtung aller zu $i_s^{(2)}$ gehörigen geschlossenen und ganz im Inneren des Supraleiters verlaufenden Stromfäden umkehrt. Da aber bei völlig statistischer Verteilung keine Stromrichtung der geschlossenen Stromfäden ausgezeichnet sein kann, muß sich das „razemische Gemisch“ von (24) und (25), d. h. einfach $i_s^{(1)}$ einstellen, woraus $i_s^{(2)} = 0$ oder

$$\text{rot}(\lambda i_s) = 0 \quad (26)$$

folgt. Zudem bezeichnet (26) diejenige Stromverteilung, die bei gegebenen Werten von $\text{div} i_s$ den Ausdruck $\int \frac{\lambda}{2} i_s^2 dV$ zum Minimum macht.

¹¹ W. Meißner u. R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21, 787 [1933]; W. Meißner, Physik. Z. 35, 931 [1934].

Diese Verhältnisse ändern sich, wenn ein Magnetfeld vorhanden ist. Auf alle bewegte Ladung wird dann senkrecht zur Bewegungsrichtung Impuls übertragen. Wir nehmen für die folgende Rechnung der Einfachheit halber an, daß das Magnetfeld in der z -Richtung liege. Dann betrachten wir irgendeine Stelle in der Stromverteilung, an der etwa $\frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s)$ einen bestimmten Wert hat, und fragen nach dem zugehörigen Wert von $\frac{\partial}{\partial y}(\lambda i_x^s)$. Wenn *kein* Magnetfeld vorhanden ist, folgt aus der statistischen Verteilung der Stromfäden nach (26), daß sich λi_x^s an der Stelle y von λi_x^s an der Stelle $y + \Delta y$ um den Betrag $\frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s)$ unterscheiden muß:

$$(\lambda i_x^s)_{(y+\Delta y)} - (\lambda i_x^s)_y \approx \frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s) \Delta y.$$

Im Magnetfeld kommt dazu noch eine zweite Änderung von λi_x^s , die durch die Kraft des Magnetfeldes auf die bewegte Ladung hervorgerufen wird. Wenn nämlich irgendeine Ladungsmenge e von y nach $y + \Delta y$ mit der Geschwindigkeit v_y transportiert wird, so wirkt auf sie in der x -Richtung die Kraft $\frac{e}{c} v_y B$, und sie erhält den Impuls

$$\int_{t(y)}^{t(y+\Delta y)} dt \frac{e}{c} v_y B = \frac{e}{c} \Delta y B. \quad (27)$$

Diesem Impuls $\frac{\Delta y}{c} B$ pro Ladungsdichte entspricht aber nach (11) und (14) eine zusätzliche Suprastromdichte in der x -Richtung:

$$\frac{\Delta y}{c \lambda} B. \quad (28)$$

Die gleiche Änderung tritt in entgegengesetzter Richtung immer auf, wenn sich Ladung von $y + \Delta y$ nach y bewegt. An die Stelle der Beziehung

$$(\lambda i_x^s)_{y+\Delta y} - (\lambda i_x^s)_y \approx \frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s) \Delta y$$

muß also jetzt im Magnetfeld die Gleichung treten:

$$(\lambda i_x^s)_{y+\Delta y} - (\lambda i_x^s)_y \approx \frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s) \Delta y + \frac{B}{c} \Delta y, \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{d. h.} \quad & \frac{\partial}{\partial y}(\lambda i_x^s) - \frac{\partial}{\partial x}(\lambda i_y^s) = \frac{B}{c} \\ \text{oder} \quad & \text{rot}(\lambda \mathbf{i}_s) = -\frac{1}{c} \mathfrak{B}. \end{aligned} \quad (30)$$

Auch in (30) ist die zeitliche Konstanz von λ vorausgesetzt. Gl. (30) stellt bekanntlich, wie von London ausgeführt, den Meißner-Ochsenfeld-Effekt richtig dar.

4. Vergleich mit den Überlegungen von I

Die hier dargestellte Ableitung der beiden Londonschen Hauptgleichungen weicht erheblich von den vorläufigen Überlegungen in I ab. Zunächst wird hier im Gegensatz zu I bei der Ableitung der Beschleunigungsgleichung genauer untersucht, in welcher Weise der vom äußeren Feld auf die Gesamtheit der Elektronen überführte Impuls schließlich zu einer Impulsübertragung auf die Elektronengitter Anlaß gibt. Dabei stellt sich heraus, daß im allgemeinen nur ein kleiner Teil des auf die Gesamtheit übertragenen Impulses zur Orientierung der Elektronengitter benutzt wird.

Ferner war in I behauptet worden, daß der Meißner-Ochsenfeld-Effekt in einfacher Weise aus dem 2. Hauptsatz abgeleitet werden könnte, indem der durch (30) gegebene Zustand gegenüber allen anderen Zuständen das Minimum der freien Energie darstelle. Diese Ansicht beruhte aber auf einem Irrtum, auf den mich Hr. Pippard freundlicherweise aufmerksam gemacht hat. Bei der Variation der Suprastromdichte im Ausdruck der freien Energie muß nämlich auf die gegen die äußeren Zwangskräfte dabei mitgeleistete Arbeit geachtet werden. Berücksichtigt man diese Arbeit richtig, so erwies sich auch im äußeren Magnetfeld der stromlose Zustand als der thermodynamisch stabilste, sofern er überhaupt möglich wäre.

In Wirklichkeit zeigen aber die Gln. (23) bis (30), daß dieser stromlose Zustand gar nicht möglich ist, weil eben die Stromfäden durch die Lorentzischen Kräfte (27) dauernd gedreht werden. Diese Drehung der Stromfäden führt dann zu Gl. (30) und zum Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Bekanntlich wird beim Diamagnetismus freier Elektronen die magnetische Wirkung der Kreisbahnen freier Elektronen im

Innern nahezu kompensiert durch einen entgegengesetzten Kreisstrom am Rand, der durch die Reflexion der Elektronen am Rand des Gefäßes zustande kommt. Deshalb ist der Diamagnetismus freier Elektronen sehr klein. Ein solcher kompensierender Kreisstrom ist aber bei der Supraleitung schon deswegen unmöglich, weil die Stromfäden am Rand nicht reflektiert werden, vielmehr können die Stromfäden am Rand grundsätzlich nur tangential verlaufen.

Man kann, um die thermodynamische Seite des Problems deutlicher zu machen, auch sagen, daß sich der tatsächliche, durch (30) ausgedrückte Zustand des Supraleiters im Magnetfeld zum stromlosen Zustand ähnlich verhalte wie der Zustand einer turbulent dauernd durchmischten Atmosphäre zur isothermen Atmosphäre. In der turbulent durchmischten Atmosphäre stellt sich die adiabatische Druck- und Temperaturverteilung ein, aber kein Temperaturgleichgewicht, weil gerade die dauernde Durchmischung der Atmosphäre den Temperatúrausgleich verhindert. In ähnlicher Weise verhindert die Existenz der elementaren Supraleitungsstromfäden und der durch sie erzwungene Ladungstransport das Einspielen des stromlosen Zustandes, wenn $\mathfrak{B} \neq 0$ ist. Es muß aber hervorgehoben werden, daß der durch (30) beschriebene Zustand beim Supraleiter der thermodynamisch stabile Zustand ist, weil eben die Bildung der spontanen Stromfäden thermodynamisch folgt.

Die in Abschn. 3 durchgeführten Überlegungen zum Meißner-Effekt stehen schließlich noch in engem Zusammenhang mit der bekannten, von London¹² und Welker¹³ versuchten Interpretation der Supraleitung. Diese Autoren weisen darauf hin, daß man die Supraleitung erklären könnte, wenn man ein Modell angeben könnte, bei dem sich die Wellenfunktion beim Einschalten eines Magnetfelds nicht merklich ändert. Dann würde nämlich in dem üblichen Ausdruck für den Strom

$$i = -\frac{i \hbar e}{2 m} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) - \frac{e^2}{m c} \mathfrak{A} \psi^* \psi \quad (30,1)$$

der erste Term keinen Beitrag liefern, da auch im ungestörten System kein Strom vorhanden ist,

und das zweite Glied führte unmittelbar zu den Londonschen Gleichungen und zum Meißner-Effekt.

Nun ist es natürlich grundsätzlich unmöglich, zu erreichen, daß im ersten Term von (30,1) keine in der Störung \mathfrak{A} linearen Glieder auftreten; denn man kann ja Potentiale angeben, denen keine Felder entsprechen ($\mathfrak{A} = \text{grad } G$); in diesem Fall wird also das zweite Glied in (30,1) sicher genau kompensiert durch die Störungen erster Ordnung im ersten Glied. Man kann auch ganz allgemein zeigen, daß die Störungsterme im ersten Glied stets das zweite Glied zum Teil kompensieren müssen, und zwar gilt dies unabhängig davon, ob oberhalb der besetzten Elektronenzustände eine Lücke im Energiespektrum ist (wie beim Isolator) oder nicht. Denkt man speziell an ein homogenes Magnetfeld, so lautet, wenn man vom Spineinfluß absieht, die gestörte Eigenfunktion ψ_s^g bekanntlich¹⁴

$$\psi_s^g = \psi_s^0 + \sum_t \frac{e}{2 m c} \frac{(s | \mathfrak{B} [\mathbf{r} \mathbf{p}] | t)}{E_t - E_s} \psi_t^0. \quad (30,2)$$

Hierin bedeutet \mathbf{r} den Radiusvektor von einem willkürlich gewählten Ursprung aus, wobei $\mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{B} \mathbf{r}]$ angenommen ist. Betrachtet man nun z. B. in einem Isolator die Eigenfunktion eines bestimmten Elektrons, so kann man als Ursprung etwa speziell den Atomkern wählen, in dessen Nähe sich das Elektron aufhält. Dann verschwinden die Übergangselemente des Drehimpulses $[\mathbf{r} \mathbf{p}]$ um diesen Kern wenigstens näherungsweise, und der Beitrag des zweiten Gliedes von (30,1) bleibt in der Nähe dieses Kerns zum größten Teil erhalten. Wählt man aber als Koordinatenursprung einen weiter entfernt liegenden Kern, so ist zwar das zweite Glied in (30,1) viel größer; dafür sind jetzt die Übergangselemente $(s | [\mathbf{r} \mathbf{p}] | t)$ von Null verschieden, weil die anderen Atomkerne in weiterem Abstand jede axiale Symmetrie um den Koordinatenursprung zerstören, oder in anderen Worten: *weil eine Larmordrehung um den entfernteren Koordinatenursprung durch die Impulsübertragung auf die anderen Atomkerne verhindert wird*. Man kann daher hier auch leicht nachrechnen, daß jetzt die Störungsterme im ersten Glied von (30,1) den

¹² F. London³, § 10, S. 69.

¹³ W. Welker, Physik. Z. **39**, 920 [1938].

¹⁴ Vgl. z. B. J. H. van Vleck, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932; insbes. S. 276 f.

größten Teil des zweiten Gliedes wegkompensieren, so daß im Endeffekt der gleiche geringe Strombeitrag übrigbleibt¹⁵. Beim freien Elektronengas führen in der Theorie von Landau die Wände des Gefäßes zu den Übergangselementen des Drehimpulses und damit zur Kompensation des größten Teils des zweiten Gliedes in (30,1).

In der hier entwickelten Theorie der Supraleitung wird, wie in Absatz 1 auseinandergesetzt wurde, nicht der ganze Impuls der Elektronen auf das Ionengitter übertragen, sondern nur der größte Teil, während ein kleiner Teil auf die Elektronengitter übergeht, d. h. der Gesamtheit der Elektronen erhalten bleibt. Dementsprechend sind die kompensierenden Übergangselemente des Drehimpulses stets etwas kleiner als beim Normalleiter; es wird also auch auf große Abstände das zweite Glied in (30,1) nicht vollständig kompensiert durch den Störungsterm 1. Ordnung im ersten, vielmehr bleibt nach (15) ungefähr der Bruchteil $\gamma\omega/(1+\gamma\omega)$ des zweiten Gliedes als Restbetrag übrig, — wie man am einfachsten erkennt, indem man die \mathfrak{A} zeitlich veränderlich annimmt und elektrische Felder durch sie ausdrückt. Ganz grob kann man etwa sagen: die kompensierenden Störungsglieder im ersten Term von (30,1) werden (wenigstens soweit sie wirklichen Feldern entsprechen) beim Supraleiter um den Faktor $1/(1+\gamma\omega)$ herabgesetzt, da das Ionengitter nur den Bruchteil $1/(1+\gamma\omega)$ der Elektronenimpulse übernimmt. Der Diamagnetismus der Supraleiter ist also eine Folge der Existenz der spontanen Ströme und damit der unendlichen Leitfähigkeit. Der Einfluß der Gefäßwände spielt im Gegensatz zum reinen Elektronengas hier bei der Kompensation keine Rolle, weil die Elektronen eine geringe freie Weglänge haben, sich also auf kurze Abstände mit dem Ionengitter ins Gleichgewicht setzen und mit ihren Eigenfunktionen sozusagen gar nicht bis zur Wand reichen.

5. Wärmeleitung und Thermokraft

Wird in einem Supraleiter ein Temperaturgefälle hergestellt, so wird die Wärme teilweise durch das Ionengitter, aber in der Hauptsache durch die nicht im Elektronengitter gebundenen freien Elektronen fortgeleitet; die Elektronengitter transportieren jedoch keine Wärme, da ihre

spezifische Wärme jedenfalls praktisch vernachlässigt werden kann. In der Näherung, in der die Rechnungen des 1. Abschnitts durchgeführt worden sind, kann man daher für die Berechnung des Wärmeleitkoeffizienten κ einfach von der aus der klassischen Theorie übernommenen Formel

$$\kappa = \frac{1}{3} l v c_v \quad (31)$$

ausgehen; diese Formel gilt bekanntlich auch in der gewöhnlichen Theorie der normalleitenden Metalle, sofern dort eine freie Weglänge definiert werden kann, und führt zum Wiedemann-Franz'schen Gesetz, wobei von der Wärmeleitung durch das Ionengitter abgesehen wird. Beim Supraleiter ist für l einfach der Wert (19) einzusetzen, v bedeutet wie üblich die Grenzggeschwindigkeit der Fermi-Verteilung. Für c_v ist nur derjenige Teil der spezifischen Wärme des Supraleiters maßgebend, der von der Temperaturbewegung der freien Elektronen herrührt. Diesen Anteil kann man aus der eingangs erwähnten Arbeit von Koppe entnehmen. Koppe² stellt nämlich die Energie des Supraleiters in der Form (Gl. 17,2)

$$U = U_0 - A \omega + \frac{8\pi}{h^3} P m (k T)^2 K(\omega) \quad (32)$$

dar, während die entsprechende Formel beim Normalleiter lautet:

$$U = U_0 + \frac{8\pi}{h^3} P m (k T)^2 \frac{\pi^2}{6}. \quad (33)$$

Die spezifische Wärme zerfällt nun in zwei Teile; der eine rührt von der Variation der Temperatur bei konstant gehaltenem ω her, der zweite entsteht durch die Temperaturabhängigkeit von ω . Nur der erste Teil ist in Gl. (31) einzusetzen, da der Prozeß des Einfrierens oder Auftauens der Elektronengitter nicht zur Wärmeleitung beiträgt. Der erste Teil unterscheidet sich von der zu T proportionalen spezifischen Wärme des Normalleiters nach (32) und (33) um den Faktor

$$k(\omega) = \frac{6}{\pi^2} K(\omega), \quad (34)$$

der bei Koppe als Funktion von ω tabuliert ist. Der Wärmeleitkoeffizient κ läßt sich also aus dem für den Normalleiter gültigen Wert κ_n nach (19), (31) und (34) einfach durch Multiplikation mit

¹⁵ Dies ist genauer durchgeführt bei van Vleck¹⁴, S. 276, Gl. (12).

einem nur von ω abhängigen Faktor herleiten,

$$\kappa = \kappa_n \frac{k(\omega)}{1 - \omega/2}, \quad (35)$$

der bei $T = T_s$ (d. h. $\omega = 0$) gleich Eins wird und der in Abb. 2 als Funktion von T/T_s unter Benützung der Tabellen bei K o p p e² dargestellt ist.

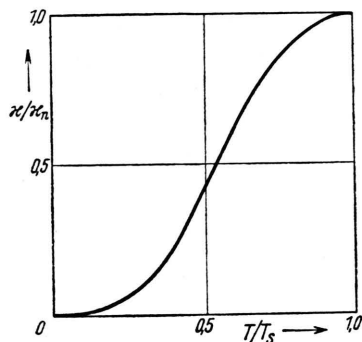


Abb. 2. Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit κ von Supra- und Normalleiter als Funktion der Temperatur T .

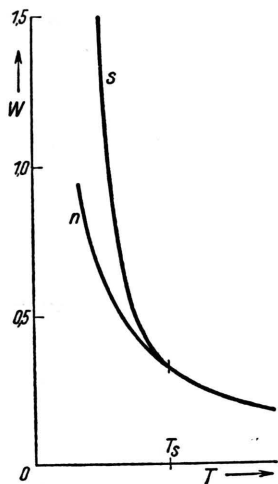


Abb. 3. Wärmewiderstand W beim Supraleiter (s) und Normalleiter (n) als Funktion der Temperatur T , berechnet unter Vernachlässigung der Schwingungen des Ionengitters.

Da wir hier vorausgesetzt hatten, daß der Restwiderstand erheblich größer sei als der Gitterwiderstand, d. h. daß l im Normalleiter von der Temperatur nicht mehr abhängen soll, muß der Wärmewiderstand für einen solchen Normalleiter mit $1/T$ variieren. Für diesen Fall sind die Wärme-

widerstände als Funktion von T in Abb. 3 angegeben, zum Vergleich die der Arbeit von de Haas und Bremmer¹⁶ entnommenen experimentellen Kurven bei Zinn in Abb. 4 daneben gestellt. Für einen quantitativen Vergleich von Theorie und Messung müßte man noch den Beitrag der Ionengitter-Wärmeleitung und des von den Gitterschwingungen hervorgerufenen Widerstandes eliminieren. Qualitativ gibt die Theorie aber jedenfalls die Verhältnisse richtig wieder. Die neueren genauen Messungen von de Haas und Rademaker¹⁷ am Blei werden nicht zum Vergleich herangezogen, da bei diesem Blei der Restwiderstand offenbar kleiner war als der von den Gitterschwingungen hervorgerufene Wider-

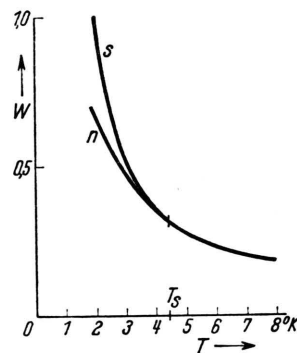


Abb. 4. Wärmewiderstand W von Zinn nach den Messungen von de Haas und Bremmer¹⁶.

stand. Auf diesen Fall beziehen sich aber unsere Formeln nicht. Im übrigen sei betont, daß die Formeln (19) und (35) nur eine grobe Approximation darstellen, im gleichen Sinne wie die erwähnten Formeln von K o p p e, aus denen sie hergeleitet sind. Insbesondere in der Nähe des Sprungpunktes könnte eine genauere Theorie etwas abweichende Resultate liefern.

Wenn in dem Gebiet, in dem durch das Temperaturgefälle ein Wärmestrom hervorgerufen wird, gleichzeitig ein elektrischer Strom fließt, so entsteht im allgemeinen neben der normalen Jouleschen Wärme noch eine zusätzliche Wärmemenge, die der Stromdichte und dem Temperaturgefälle proportional ist und durch

$$Q = \mu i \frac{\partial T}{\partial x} \quad (36)$$

gegeben ist. Die Größe μ wird als der Thomson-Koeffizient des betreffenden Metalls bezeichnet, der auch für die übrigen thermoelektrischen

¹⁶ W. J. de Haas u. H. Bremmer, Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden Nr. 214 d [1931].

¹⁷ W. J. de Haas u. Rademaker, Physica 7, 992 [1940].

Effekte maßgebend ist. Beim Supraleiter verschwindet sowohl die Joulesche Wärme wie die Wärme Q und damit der Thomson-Koeffizient μ , da der Strom durch einfache Umordnung der ohnehin vorhandenen spontanen Stromfäden zustande kommt, so daß dabei kein neuer Wärmeaustausch mit dem Ionengitter entstehen kann. In der Tat ist das Verschwinden des Thomson-Koeffizienten schon vor längerer Zeit von Keesom und seinen Mitarbeitern festgestellt worden. Interessanterweise haben Keesom und Matthijs¹⁸ gewisse Unregelmäßigkeiten des Thomson-Koeffizienten im Gebiet der normalen Leitung unmittelbar oberhalb des Sprungpunktes beobachtet. Vielleicht muß man diese Unregelmäßigkeiten als Folge von Schwankungserscheinungen auffassen, die die Bildung der Elektronengitter aus der „flüssigen“ Phase des Fermischen Elektronengases vorbereiten; in ähnlicher Weise etwa wie oberhalb des Curie-Punkts die Abweichungen vom Curie-Weißschen Gesetz im Verlauf der paramagnetischen Suszeptibilität die beginnende Ordnung der Elektronenspins anzeigen.

Zugleich mit dem Thomson-Koeffizienten verschwinden beim Supraleiter auch die übrigen thermoelektrischen Konstanten, und es ist vielleicht nützlich, in einem speziellen Fall im einzelnen nachzuweisen, wie das Verschwinden thermodynamisch in unserem Modell zustande kommt. Wir diskutieren etwa den Peltier-Effekt und betrachten die Übergangsstelle zwischen zwei Supraleitern I und II, die sich auf gleicher Temperatur befinden. Wenn ein Suprastrom vom Metall I in das Metall II übergeht, so verändert sich dabei die Größe und Dichte der Wellenpakete in den Elektronengittern; man könnte also zunächst annehmen, daß zu dieser Veränderung Arbeit geleistet werden müßte oder dabei gewonnen würde. Dies ist aber nicht der Fall. Denn die normalleitenden Elektronen in den beiden Metallen stellen eine solche Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen her, daß die freien Energien pro normalleitendes Elektron auf den beiden Seiten der Kontaktstelle gleich sind (Temperaturgleichgewicht). Andererseits besteht auch thermodynamisches Gleichgewicht zwischen freien Elek-

tronen und Gitterelektronen in jedem der beiden Metalle; die partielle freie Energie pro Elektron ist also in allen vier Phasen (normalleitende und supraleitende Phase in beiden Metallen) gleich. Da aber die Elektronengitter in unserem Modell keine Entropie besitzen¹⁹, ist für sie auch die wahre partielle Energie pro Elektron gleich, d. h. beim Übergang von einem Elektronengitter zum anderen wird keine Arbeit geleistet.

Das Verschwinden des Thomson-Koeffizienten (36) bedeutet übrigens nicht, daß im Supraleiter das elektrische Feld notwendig verschwindet. Vielmehr wird ja dann, wenn ein Temperaturgefälle vorhanden ist, die Gleichung $i = \sigma \mathfrak{E}$ im allgemeinen durch

$$i = \sigma \mathfrak{E} + c \text{ grad } T \quad (37)$$

ersetzt werden, woraus nach Gl. (16) näherungsweise auch folgt

$$\frac{d}{dt} (\lambda i_s) = \mathfrak{E} + \frac{c}{\sigma} \text{ grad } T. \quad (38)$$

Im stationären Fall muß die rechte Seite von (38) verschwinden.

Die in dieser Weise das Temperaturgefälle kompensierenden Felder geben aber zusammen mit den Wirkungen der Kontaktpotentiale speziell bei Supraleitern nicht zu Thermospannungen Anlaß und können daher auch nicht direkt beobachtet werden. In einem aus zwei Supraleitern gebildeten Ring, in dem die beiden Lötstellen auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden, verschwindet also der Ohmsche Strom i , im Gegensatz zum normalleitenden Ring; der Suprastrom i_s kann innerhalb der bekannten Grenzen irgendeinen Wert haben. Das Verschwinden des Ohmschen Stromes muß formal in (37) dadurch

zustande kommen, daß das Glied $\frac{c}{\sigma} \text{ grad } T$ sich als Gradient einer Zustandsfunktion darstellen läßt; als Argument dieser Funktion kommt beim Supraleiter neben der Grenzenergie der Fermi-Verteilung noch die Konstante ω in Betracht. Bei Supraleitern muß man also setzen können

$$\frac{c}{\sigma} \text{ grad } T = \text{grad } f(\xi, \omega, T), \quad (39)$$

¹⁸ W. H. Keesom u. C. T. Matthijs, *Physica* **5**, 993 [1938]. Vgl. auch E. Justi, *Ber. über Supraleitung*, *Naturwiss.* **33**, 329 [1947]. Genauere neuere Messungen des Thomson-Koeffizienten finden sich bei J. G. Daunt u. K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **185**, 225 [1946]; vgl. auch *Nature [London]* **141**, 116 [1939].

¹⁹ Dieser Gesichtspunkt ist schon früher besonders betont worden von J. G. Daunt u. K. Mendelssohn, *Proc. Physic. Soc.* **57**, 371 [1945], die auf die Ähnlichkeit mit den Verhältnissen bei He II hingewiesen haben.

während bei Normalleitern bekanntlich eine solche Darstellung nicht existiert. Doch soll auf die genauere Verfolgung dieser Zusammenhänge verzichtet werden.

Die Existenz elektrischer Felder in Supraleitern müßte sich im Prinzip indirekt experimentell verifizieren lassen, wenn man etwa einen supraleitenden Ring aus homogenem Material an einer Stelle durchschneidet, die beiden Enden auf verschie-

dene Temperatur bringt und nun im Raum zwischen den Enden (ohne Berührung mit den Metallflächen) das elektrische Feld mißt. Der störende Einfluß der Oberflächen-Potentialdifferenzen sollte hier zum mindesten in erster Näherung wegfallen, so daß die wahre Potentialdifferenz zwischen den beiden auf verschiedener Temperatur befindlichen Enden gemessen werden könnte.

Über den Zusammenhang der Eigenwerte der Heisenbergschen S-Matrix mit den stationären Zuständen

Von JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforschg. **3a**, 75—78 [1948]; eingegangen am 17. November 1947)

Für den von Kramers und Heisenberg gefundenen Zusammenhang zwischen den Eigenfunktionen des kontinuierlichen und des diskreten Spektrums eines wellenmechanischen Eigenwertproblems wird ein neuer Beweis gegeben, der auf dem Entwicklungssatz und auf den Eigenschaften der Greenschen Funktion beruht.

Heisenberg¹ hat in der Quantentheorie der Wellenfelder eine Streumatrix (S-Matrix genannt) eingeführt, aus der sich die Wirkungsquerschnitte bzw. das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen für Stoßprozesse einerseits, die diskreten Energieeigenwerte des abgeschlossenen Systems andererseits gewinnen lassen. Als Ersatz der Hamilton-Funktion gedacht bei Systemen, für welche keine oder keine einfache Hamilton-Funktion existiert, hat sie natürlich auch einen Sinn für Systeme, bei denen man eine solche angeben kann. In den letzteren Fällen läßt sich beweisen, daß man aus der S-Matrix, oder, was damit gleichwertig ist, aus den Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums durch den Vorgang der analytischen Fortsetzung Eigenwerte und Eigenfunktionen des diskreten Spektrums erhalten kann. Dieser Beweis wurde von Heisenberg, auf eine mündliche Mitteilung von H. A. Kramers (1942) zurückgehend, am speziellen Beispiel eines einzigen Teilchens in einem zentralen Kraftfeld, das durch eine dreidimensionale Schrödinger-Gleichung beschrieben wird, ausführlich auseinandergesetzt.

Dieser Zusammenhang zwischen kontinuierlichem und diskretem Spektrum wurde vom Verfasser bereits in seiner von Sommerfeld angeregten Dissertation² an der Schrödinger-Gleichung mit Coulomb-Potential bemerkt, an der Dirac-Gleichung bestätigt³ und im Anhang einer weiteren Arbeit⁴ bei allgemeineren Potentialen formuliert und angewandt.

Es ist das Ziel der folgenden Ausführungen, einen Beweis dieses Zusammenhanges zu geben, der in seiner Methode in den erwähnten Arbeiten vorgezeichnet ist. Er unterscheidet sich vom Heisenberg-Kramerschen Beweis darin, daß nicht die Vollständigkeitsrelation, sondern der Entwicklungssatz nach den Eigenfunktionen des diskreten und kontinuierlichen Spektrums zugrunde gelegt wird. Der folgende Beweis dieses wichtigen Problems beleuchtet damit die Verhältnisse von einer etwas anderen Seite, insbesondere nimmt in ihm die Greensche Funktion die Stellung ein, welche ihr auf Grund ihrer von Sommerfeld^{5,6} stets unterstrichenen, aber sonst wenig beachteten physikalischen Bedeutung bei

¹ J. Meixner, Ann. Physik (5) **29**, 97 [1937].

² W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **1**, 608 [1946].

³ A. Sommerfeld, Jber. Dtsch. Math.-Ver. **21**, 309 [1913].

⁴ J. Meixner, Math. Z. **36**, 677 [1933].

⁵ J. Meixner, Z. Physik **90**, 312 [1934].

⁶ A. Sommerfeld, Partielle Differentialgleichungen der Physik. Leipzig 1947.