

Ein wellenmechanisches Modell des Supraleiters

Von HEINRICH WELKER*

(Z. Naturforschg. 3a. 461—469 [1948]; eingegangen am 21. Juni 1948)

Herrn Geheimrat Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstag gewidmet

In Abschn. 2 werden für ein aus Elektronen und Defektelektronen bestehendes Elektronengas Wellenfunktionen aufgestellt, die zwar nicht die gesamte elektromagnetische Wechselwirkung des Elektronengases berücksichtigen, die jedoch möglicherweise die wesentlichen Züge der Wechselwirkung eines Auelektrons mit der Gesamtheit aller übrigen Elektronen richtig beschreiben. Es zeigt sich, daß bei Berücksichtigung der Coulombschen Wechselwirkung in einem eng begrenzten Bereich der Elektronendichte eine Entartung übrigbleibt, die erst bei Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung aufgehoben wird. Das niedrigere Energieniveau wird dem supraleitenden, das höhere dem normalleitenden Zustand des Auelektrons zugeordnet. In Abschn. 3 wird die maximale Dichte der sich im supraleitenden Zustand befindlichen Auelektronen und damit die gesamte Energiedichte des supraleitenden Zustands berechnet sowie das Zustandekommen des vollständigen Diamagnetismus und der unendlichen Leitfähigkeit erörtert. In Abschn. 4 werden die aus der Theorie sich ergebenden Folgerungen über die Lage der Supraleiter im periodischen System und die Höhe der Sprungpunkte gezogen.

1. Problemstellung

Die Supraleitung stellt die Physik vor zwei Aufgaben, nämlich die Erklärung des vollständigen Diamagnetismus und die Erklärung der unendlichen Leitfähigkeit. Bereits das diamagnetische Problem ist, rein mathematisch betrachtet, nicht ganz einheitlich. Das sieht man, wenn man die Theorie des gewöhnlichen Landauschen Diamagnetismus beim Zylinder¹ (einfach zusammenhängender Körper) mit der bei der unendlichen Platte² (zweifach zusammenhängender Körper) vergleicht. Während der erstere Fall lediglich durch Umbesetzungen im Energiespektrum erledigt wird, muß man beim zweiten Fall nur die Störung der Eigenfunktionen im Magnetfeld in Rechnung setzen. Man kann nun mit einer geeigneten Hypothese („Lückenhypothese“) ohne zusätzliche Annahmen über die Eigenfunktionen ein Modell eines Zylinders³ mit vollständigem Diamagnetismus konstruieren und damit den Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand beschreiben. Wenn man die Lückenhypothese zu einer anschaulich physikalischen Hypothese über einen möglichen Ordnungszustand⁴ im Elektronengas (z. B. „Geschwindigkeits-Überstrukturhypothese“) erweitert, so gelingt es, auch den vollständigen Diamagnetismus des zweifach zusammenhängenden Körpers verständlich

zu machen. Wenn wir es daher unternehmen, die Überstrukturhypothese wellenmechanisch zu begründen, so genügt es, sich in erster Linie mit der Begründung der „Lückenhypothese“ zu befassen und die Verallgemeinerung auf die Überstrukturhypothese den der Schrödinger-Gleichung inwohnenden Invarianzeigenschaften zu überlassen.

Was die Lückenhypothese anlangt, so kann natürlich nicht jede Lücke im Energiespektrum einen vollständigen Diamagnetismus liefern. Z. B. verhindert die Lücke im Energiespektrum, welche auf das voll besetzte Energieband eines Isolators folgt, auch eine Umbesetzung der Zustände im Magnetfeld. Zwischen den scheinbaren Massen der Elektronen eines Isolators besteht jedoch eine Beziehung derart, daß der Larmor-Strom

$$-\sum_k \frac{e^2}{m_k c} \mathcal{A} \psi \psi^* \quad (\mathcal{A} \text{ Vektorpotential des Magnetfeldes, } m_k \text{ scheinbare Elektronenmasse als Funktion der Wellenzahl } k, e \text{ Elektronenladung})$$

identisch verschwindet. Die von uns aufzustellende Wellenfunktion muß daher einerseits einen elektrischen Leiter darstellen, andererseits zu einem Energiespektrum gehören, welches die Umbesetzung von Zuständen verhindert.

Was die unendliche Leitfähigkeit anlangt, so kann die vorliegende Arbeit einen Gesichtspunkt für die Berechnung der Streuwahrscheinlichkeiten geben.

² A. Papapetrou, Z. Physik **107**, 387 [1937].

³ H. Welker, Z. techn. Physik **19**, 606 [1938].

⁴ H. Welker, Z. Physik **114**, 525 [1939].

* Z. Zt. Aulnay sous Bois, Seine et Oise, 28 Allée de Turenne, Frankreich.

¹ H. Welker, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. **1938**, 115.



Das vorliegende Modell liefert für das Auftreten des vollständigen Diamagnetismus (und damit wahrscheinlich auch der Supraleitung) im periodischen System und auch bei Verbindungen Bedingungen, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen.

2. Die Wellenfunktionen und ihre Eigenschaften

Wir gehen aus von einem Gas freier Elektronen, bestehend aus N Elektronen mit unter sich parallelen Spins (Koordinaten x_p , $p = 1$ bis N), die wir im weiteren Verlauf als Gruppe x bezeich-

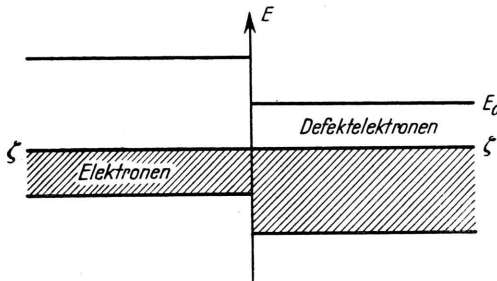


Abb. 1. Energiespektrum eines gemischten Leiters.

nen, N Elektronen mit dazu antiparallelen Spins (Koordinaten y_p , Gruppe y), N Defektelektronen mit unter sich parallelen Spins (Koordinaten u_p , Gruppe u) und N Defektelektronen mit dazu antiparallelen Spins (Koordinaten v_p , Gruppe v). Das Energiespektrum dieses Systems sei durch Abb. 1 dargestellt. Während man es der Wellenfunktion lediglich an der Koordinate ansieht, ob es sich um

ein Elektron oder ein Defektelektron handelt, lautet die Stromdefinition (e , m beide positiv gerechnet):

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

je nachdem es sich um Elektronen (oberes Vorzeichen) oder Defektelektronen (unteres Vorzeichen) handelt. Das Vorzeichen des magnetischen Stromanteils (Larmor-Strom) ist unabhängig davon, ob es sich um Elektronen oder Defektelektronen handelt, aus denselben Gründen, aus denen die elektrische Leitfähigkeit σ davon unabhängig ist. Hingegen ist das Vorzeichen des eigentlichen wellenmechanischen Stromausdrucks von der Art der Elektronenleitung abhängig.

Bis jetzt hat man die Defektelektronen lediglich zur Erklärung des anomalen Vorzeichens bei Problemen benutzt, bei welchen man mit der Betrachtung einzelner Elektronen auskommt (Hall-Effekt, Thermokraft, Gleichrichtereffekt). Im vorliegenden Fall wollen wir den Anwendungsbereich der Defektelektronen erweitern und auch Determinanten-Eigenfunktionen aus den einfachen Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen und Defektelektronen aufbauen. Dieser Schritt stellt natürlich zunächst noch eine *Hypothese* dar, die sich jedoch als fruchtbar erweisen wird. Die einfachste mögliche Wellenfunktion unseres gemischten Elektronengases lautet ($k_1 \dots k_N$ Wellenzahlen):

$$\begin{vmatrix} e^{i k_N x_N} & \dots & e^{i k_N x_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ e^{i k_1 x_N} & \dots & e^{i k_1 x_1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{i k_N y_N} & \dots & e^{i k_N y_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ e^{i k_1 y_N} & \dots & e^{i k_1 y_1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{i k_N u_N} & \dots & e^{i k_N u_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ e^{i k_1 u_N} & \dots & e^{i k_1 u_1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{i k_N v_N} & \dots & e^{i k_N v_1} \\ \dots & \dots & \dots \\ e^{i k_1 v_N} & \dots & e^{i k_1 v_1} \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Man ist genötigt, die Determinanten der Defektelektronen als Faktoren in die Gesamtwellenfunktion einzuführen, da ein Einbau derselben in die Determinante der Elektronen zu einem Verschwinden der Gesamteigenfunktion führen würde.

Neben der eben angeschriebenen Eigenfunktion betrachten wir noch die folgenden Eigenfunktionen:

$$\begin{vmatrix} e^{i k_N x_N} & \dots & e^{i k_1 x_1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{i k_N y_N} & \dots & e^{i k_1 y_1} \end{vmatrix} \left(\sum_{p=1}^N \begin{vmatrix} e^{i k_{N+1} x_p} & e^{i k_{N+1} u_N} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ e^{i k_1 x_p} & e^{i k_1 u_N} & \dots \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{i k_N v_N} & \dots & e^{i k_1 v_1} \end{vmatrix} \right), \quad (3a)$$

$$\begin{pmatrix} e^{i k_N x_N} \dots \\ \vdots \\ e^{i k_1 x_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum_{p=1}^N \begin{pmatrix} e^{i k_{N+1} x_p} & e^{i k_{N+1} y_N} \dots \\ \vdots & \vdots \\ e^{i k_1 x_p} & \dots e^{i k_1 y_1} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i k_N u_N} \dots \\ \vdots \\ e^{i k_1 u_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i k_N v_N} \dots \\ \vdots \\ e^{i k_1 v_1} \end{pmatrix} \quad (3b)$$

$$\begin{pmatrix} e^{i k_N x_N} \dots \\ \vdots \\ e^{i k_1 x_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum_{p=1}^N \begin{pmatrix} e^{i k_{N+1} x_p} & e^{i k_{N+1} y_N} \dots \\ \vdots & \vdots \\ e^{i k_1 x_p} & \dots e^{i k_1 y_N} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum_{p=1}^N \begin{pmatrix} e^{i k_{N+1} x_p} & e^{i k_{N+1} u_N} \dots \\ \vdots & \vdots \\ e^{i k_1 x_p} & \dots e^{i k_1 u_N} \end{pmatrix} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i k_N v_N} \dots \\ \vdots \\ e^{i k_1 v_1} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Die Eigenfunktion (3a) entsteht aus der Eigenfunktion (2) dadurch, daß die Determinante der $e^{i k_N u_N}$ einem Ränderungsprozeß unterworfen wird. Dabei bedeutet k_{N+1} die im Spektrum der Wellenzahlen auf k_N unmittelbar folgende Wellenzahl. k_{N+1} ist also praktisch mit k_N identisch. Die Wellenfunktion (3b) entsteht aus (2) dadurch, daß die Determinante der $e^{i k_N y_N}$ einem analogen Ränderungsprozeß unterworfen wird. In (4) wird sowohl die Determinante der $e^{i k_N u_N}$ als auch die der $e^{i k_N y_N}$ diesem Ränderungsprozeß unterworfen. Alle vier angegebenen Eigenfunktionen sind

in den Koordinaten x_p, y_p, u_p bzw. v_p für sich antisymmetrisch und erfüllen also das Pauli-Prinzip.

Wir wollen nun dazu übergehen, die physikalischen Eigenschaften dieser Eigenfunktionen ge-

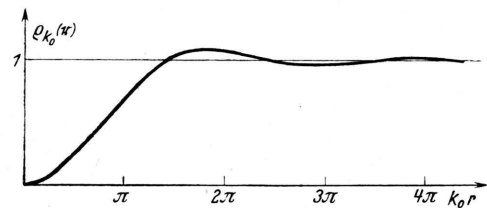


Abb. 3. Verlauf der Elektronendichte $\rho_{k_0}(r)$ als Funktion des Abstands r vom Aufelektron senkrecht zur Richtung der Geschwindigkeit des Aufelektrons. Dreidimensionaler Fall. Der dazugehörige Strom verschwindet identisch.

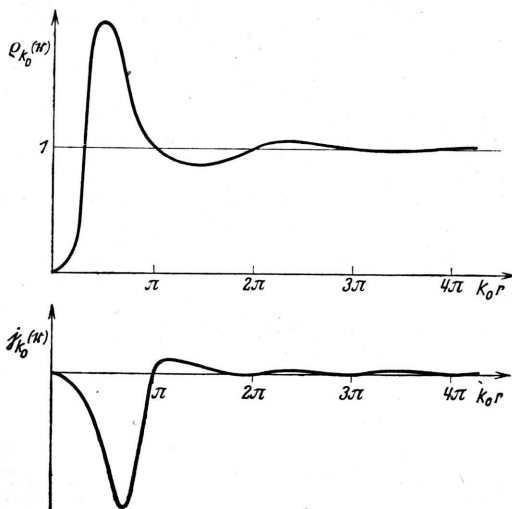


Abb. 2. Verlauf der Elektronendichte $\rho_{k_0}(r)$ und des Elektronenstroms $j_{k_0}(r)$ als Funktion des Abstands r vom Aufelektron in Richtung der Geschwindigkeit des Aufelektrons. Dreidimensionaler Fall.

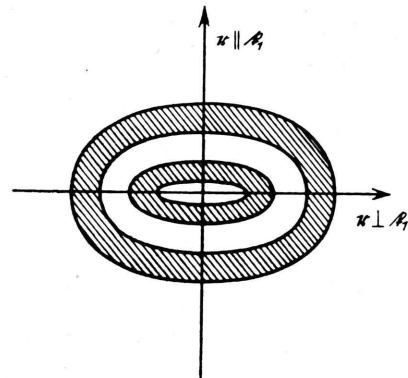


Abb. 4. Elektronendichte ρ_{k_0} um ein Aufelektron mit der Wellenzahl $k_1 = k_0$, schematisch dargestellt.

$$\text{Schraffierter Bereich } \rho_{k_0} > \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3.$$

nauer zu erläutern. Als erstes stellen wir die Frage nach der Dichteverteilung der übrigen Elektronen parallelen Spins um ein herausgegriffenes Auelektron mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{f}_1 . Nach den bekannten Regeln der Wellenmechanik ist diese gegeben durch:

$$\rho_{\mathbf{f}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int (1 - \cos(\mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_1, \mathbf{r})) d\mathbf{f}_2, \quad |\mathbf{f}_2| \leq k_0. \quad (5)$$

r bedeutet dabei den Abstand vom Auelektron. k_0 ist der Radius der Impulskugel, also gleich k_N . Die Durchführung der Integration liefert:

$$\rho_{\mathbf{f}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_0^3 \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\cos(k_0 - k_{1r})r + \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^2 r^2} - \frac{3}{2} \frac{\sin(k_0 - k_{1r})r + \sin(k_0 + k_{1r})r}{k_0^3 r^3} \right). \quad (6)$$

Dabei bedeutet k_{1r} die Komponente von \mathbf{f}_1 in Richtung des jeweils betrachteten Radiusvektors \mathbf{r} . Die Verhältnisse sind für ein Elektron mit $|\mathbf{f}_1| = k_0$ dargestellt: in Abb. 2 für den Fall $\mathbf{r} \parallel \mathbf{f}_1$ (d. h. $k_{1r} = k_0$), in Abb. 3 für den Fall $\mathbf{r} \perp \mathbf{f}_1$ (d. h. $k_{1r} = 0$). Abb. 4 bringt die um die Richtung \mathbf{f}_1 rotations-symmetrische Dichteverteilung in einer Ebene, welche durch \mathbf{f}_1 geht, zur Darstellung. Die ausgezogenen Linien bedeuten die Orte, an welchen die Elektronendichte den Normalwert 1 erreicht. In den schraffierten Zonen ist die Dichte > 1 , in den nicht schraffierten Zonen ist sie < 1 .

Die mikroskopische Stromverteilung der Elektronen parallelen Spins um das Auelektron mit der Wellenzahl \mathbf{f}_1 ist gegeben durch:

$$\mathbf{j}_{\mathbf{f}_1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e\hbar}{m} \int \mathbf{f}_2 (1 - \cos(\mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_1, \mathbf{r})) d\mathbf{f}_2, \quad |\mathbf{f}_2| \leq k_0. \quad (7)$$

Die Durchführung der Integration liefert im dreidimensionalen Fall, wenn wir die kartesischen Komponenten aller in Frage kommenden Vektoren in bezug auf die r -Richtung mit dem Index r bezeichnen und die dazu senkrechten mit den Indizes ϑ und φ :

$$\begin{aligned} j_{\mathbf{f}_1, r} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e\hbar}{m} \int k_{2r} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{f}_2, \\ j_{\mathbf{f}_1, \vartheta} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e\hbar}{m} \int k_{2\vartheta} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{f}_2 = 0, \\ j_{\mathbf{f}_1, \varphi} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e\hbar}{m} \int k_{2\varphi} (1 - \cos(k_{2r} - k_{1r})r) d\mathbf{f}_2 = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Richtung von \mathbf{j} am Orte \mathbf{r} fällt also stets mit der Richtung von \mathbf{r} zusammen. Die Durchrechnung ergibt:

$$\begin{aligned} j_{\mathbf{f}_1, r} &= -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e\hbar}{m} 2\pi k_0^4 \left(\frac{-\cos(k_0 - k_{1r})r + \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^2 r^2} \right. \\ &\quad \left. + 3 \frac{\sin(k_0 - k_{1r})r - \sin(k_0 + k_{1r})r}{k_0^3 r^3} + 3 \frac{\cos(k_0 - k_{1r})r - \cos(k_0 + k_{1r})r}{k_0^4 r^4} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Für den Fall $k_{1r} = k_0$ (d. h. $\mathbf{f}_1 \parallel \mathbf{r}$) ist die Stromverteilung in Abb. 2 eingezeichnet. Für $k_{1r} = 0$ (d. h. $\mathbf{f}_1 \perp \mathbf{r}$) ist ersichtlich $j_{\mathbf{f}_1, r} = 0$.

Die Berechnung der zur Dichteverteilung (6) gehörigen elektrischen Wechselwirkung mit dem Aufelektron (Wellenzahl $k_1 = |\mathbf{k}_1|$) liefert⁵

$$W_{\text{el}}(k_0, k_1) = \int \frac{e^2 Q_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})}{r} d\tau = -\frac{e^2}{\pi} \left(k_0 + \frac{k_0^2 - k_1^2}{2k_1} \ln \frac{k_0 + k_1}{k_0 - k_1} \right). \quad (10)$$

Sie reduziert sich in dem uns später besonders interessierenden Fall $k_1 = k_0$ zu:

$$W_{\text{el}}(k_0, k_0) = -\frac{e^2}{\pi} k_0. \quad (11)$$

Die Berechnung der zur Stromverteilung (9) gehörigen magnetischen Wechselwirkung mit dem Aufelektron liefert:

$$W_{\text{magn}}(k_0, k_1) = \frac{e \hbar \mathbf{k}_1}{m c^2} \int \frac{\mathbf{j}_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})}{r} d\tau = \frac{e^2 \hbar^2}{2 \pi m^2 c^2} \left(\frac{3}{2} k_0 k_1^2 - \frac{1}{2} k_0^3 + \frac{k_0^4 + 2 k_0^2 k_1^2 - 3 k_1^4}{4 k_1} \ln \frac{k_0 + k_1}{k_0 - k_1} \right). \quad (12)$$

Im Falle $k_1 = k_0$ reduziert sich dieser Ausdruck zu:

$$W_{\text{magn}}(k_0, k_0) = \frac{e^2 \hbar^2}{m c^2} \frac{k_0^3}{2 \pi}. \quad (13)$$

Die bisher festgestellten Eigenschaften gelten sowohl für die Elektronen als auch für die Defektelektronen mit unter sich parallelen Spins in allen vier Wellenfunktionen (2), (3a, b) und (4). Nunmehr wenden wir uns den Wechselwirkungen zwischen einem Aufelektron mit der Gesamtheit der Elektronen oder Defektelektronen einer anderen Gruppe zu. Soweit es sich um die Eigenfunktionen (2) handelt, gilt die bekannte Feststellung⁶, daß keine statistischen Beziehungen zwischen Teilchen aus verschiedenen Gruppen bestehen. Für die Eigenfunktionen (3a, b) und (4) gilt diese Feststellung nur für die Wechselwirkung zwischen denjenigen Teilchengruppen, deren Determinanten nicht dem Ränderungsprozeß unterworfen wurden. Hingegen gelten im Falle der Wellenfunktion (3b) für die Wechselwirkung des Aufelektrons mit der Wellenzahl $k_N \approx k_{N+1}$ aus der Gruppe x mit der Gesamtheit der Elektronen antiparallelen Spins (Gruppe y) genau die Formeln (5) bis (13), spezialisiert natürlich für den Fall $k_1 = k_0 (= k_N)$. Im Falle der Wellenfunktion (3a) gelten für die Wechselwirkung des Aufelektrons der Wellenzahl

$k_N \approx k_{N+1}$ aus der Gruppe x mit der Gesamtheit der Defektelektronen aus der Gruppe u die Gl. (5) bis (13) nur dann, wenn man in allen Gleichungen, welche elektrische Ströme oder magnetische Wechselwirkung betreffen, das Vorzeichen umkehrt. Die Vorzeichenumkehr ist verursacht durch den Vorzeichenwechsel in Gl. (1) beim Übergang vom gewöhnlichen Elektron zum Defektelektron. Für die Elektronen der Gruppe x , deren Wellenzahl von k_N verschieden ist, bestehen keine statistischen Beziehungen mit der Gruppe y bzw. u . In der Eigenfunktion (4) gelten ersichtlich für die Wechselwirkung des Aufelektrons der Wellenzahl k_N aus der Gruppe x mit den Elektronen der Gruppe y dieselben Beziehungen wie bei der Wellenfunktion (3b), mit den Defektelektronen der Gruppe u dieselben Beziehungen wie bei der Wellenfunktion (3a). Durch die Ränderung wird die kinetische Energie der Eigenfunktion (3a, b) gegenüber der Eigenfunktion (2) erhöht um den Betrag:

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{N+1}^2 + 2 k_{N+1} k_N) \approx 3 \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2, \quad (14)$$

die der Eigenfunktion (4) gegenüber (2) um den Betrag:

$$\Delta E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{N+1}^2 + k_{N+1}^2 + 2 k_{N+1}^2 + 2 k_{N+1} k_N + 2 k_{N+1} k_N) = \frac{\hbar^2}{2m} 8 k_0^2. \quad (15)$$

⁵ In Übereinstimmung mit dem nach einer anderen Methode gefundenen Wert von Bloch. Vgl. Handb. d. Physik, Julius Springer, Berlin 1933, Bd. XXIV/2, S. 485, Gl. (27,2). Bei der Auswertung von (10) ist die positive Ladung des Gitterrumpfes bereits berücksichtigt.

⁶ Vgl. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle. Julius Springer, Berlin 1936, S. 291.

Realisiert ist jeweils diejenige Wellenfunktion, für welche die Summe aus der kinetischen und der potentiellen Energie ein Minimum ist. Die entsprechenden Bereiche für die Grenzwellenzahl k_0 und die dazugehörige Elektronendichte $n = 4N/V$ (V Volumen des Elektronengases) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wellenf. (4)		Wellenf. (3a) und (3b)		Wellenf. (2)	
$k_0 <$	$\frac{2}{3\pi} \frac{1}{a_B}$	$< k_0 <$	$\frac{2}{5\pi} \frac{1}{a_B}$	$< k_0$	(16)
$n <$	$\frac{16\pi}{3} \left(\frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{a_B} \right)^3$	$< n <$	$\frac{16\pi}{3} \left(\frac{1}{5\pi^2} \frac{1}{a_B} \right)^3$	$< n,$	

wobei $a_B = \hbar^2 / m c^2 = 0,528 \cdot 10^{-8}$ cm der Bohrsche Wasserstoffradius ist. Sehen wir von der magnetischen Wechselwirkung ab, so stellen wir fest, daß durch die beiden Wellenfunktionen (3a, b) zwei entartete Zustände dargestellt werden, die zur selben (kinetischen und potentiellen) Gesamtenergie gehören. Die Entartung wird durch die magnetische Wechselwirkung aufgehoben. Der Energieunterschied beträgt:

$$2A_0 = 2W_{\text{magn}} = \frac{2\hbar^2 e^2}{m^2 c^2} \frac{k_0^3}{2\pi}. \quad (17)$$

Die Eigenfunktion (3a) gehört zur niedrigeren Energie und ist dadurch charakterisiert, daß unser Auelektron von einer elektrischen Strömung der Elektronen der anderen Gruppen umgeben ist, welche parallel zur Strömung des Auelektrons ist. Eine derartige Stelle wollen wir eine S-Stelle nennen. Die Eigenfunktion (3b) gehört zur höheren Energie und ist dadurch charakterisiert, daß dasselbe Auelektron von einer entgegengesetzt gerichteten Elektronenströmung umgeben ist (N-Stelle). Den Übergang einer S-Stelle in eine N-Stelle nennen wir *Bahnumkehrprozeß*. Zu seiner Erzeugung ist die Energie $2A$ nötig. Prozesse, bei welchen der Geschwindigkeitsvektor des Auelektrons um einen anderen Winkel als 0° bzw. 180° geändert würde, erforderten eine Zusatzenergie von Coulombscher Größenordnung, weil die Mulde um das Auelektron keine kugelsymmetrische Gestalt hat. Sie sind daher energetisch unmöglich. Im Rahmen der Wellenfunktionen (2) und (4) ist für Bahnumkehrprozesse kein Platz.

3. Die gesamte Energieerniedrigung durch Bildung von S-Stellen

Wir haben im vorigen Abschnitt gezeigt, daß in einem Gas aus Elektronen und Defektelektronen

beliebiger Ausdehnung eine *einzige* Stelle existieren kann, an welcher die Geschwindigkeitsüberstruktur parallel und damit ein Bahnumkehrprozeß möglich ist. Wir haben eine solche Stelle S-Stelle genannt. Es ist physikalisch einleuchtend, daß in hinreichend großem Abstand von einer solchen S-Stelle eine zweite errichtet werden kann, ohne daß allzu große Rückwirkungen vorhanden sind. Versucht man die Wellenfunktionen vom Typus (3a, b) durch wiederholte Ränderung auf mehrere S-Stellen zu erweitern, so stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Man hat entweder Verletzung des Antisymmetrieprinzips oder identisches Verschwinden. Daher ist man genötigt, zu einer einfacheren Überlegung zu greifen.

Das Problem der Berechnung der maximal möglichen Anzahl von S-Stellen wird durch eine vom Verf.⁷ aufgestellte *These* vorweggenommen, welche lautet: Befindet sich ein Fermi-Gas unter dem Einfluß einer Kraft, welche einem Elektron die Wechselwirkungsenergie A aufprägt, so werden (größenordnungsmäßig) nA/ζ Elektronen von dieser Kraft beeinflusst (ζ Grenzenergie).

Im vorliegenden Fall kann man dieses Prinzip etwa folgendermaßen beweisen: Wir greifen auf unsere Formeln (5) und (7) für Dichte und Strom zurück, welche wir der Einfachheit halber auf den eindimensionalen Fall anwenden, und fragen nach den Bedingungen dafür, daß sich die Verhältnisse an der Stelle $r=0$ für $r \neq 0$ periodisch wiederholen. Das wird dadurch erreicht, daß wir statt des kontinuierlichen Spektrums im k -Raum ein diskretes anwenden mit dem Termabstand Δk , so daß $k_1 = \Delta k$, $k_N = \frac{N}{2} \Delta k$ ist (der Faktor $1/2$ kommt von den beiden möglichen Richtungen des Wellenzahlvektors). Die Dichte

$$\varrho = \cdots \sum_{n=-N/2}^{N/2} [1 - \cos(n \Delta k r)] \quad (18)$$

⁷ H. Welker, Physik. Z. 44, 134 [1943].

und die Stromverteilung

$$\mathbf{j} = \dots \sum_{n=-N/2}^{N/2} n \Delta k [1 - \cos(n \Delta k r)] \quad (19)$$

werden damit periodische Funktionen von r mit der Periode

$$\Delta r = 2\pi / \Delta k \quad (20)$$

und der S-Stellendichte

$$\Delta n = 1 / \Delta r = \Delta k / 2\pi = \frac{\Delta k}{k} n. \quad (21)$$

Andererseits wird durch den Übergang vom kontinuierlichen zum diskreten Spektrum die Energie der schnellsten Elektronen im Mittel erhöht um den Betrag

$$\frac{\hbar^2}{2m} k \Delta k. \text{ Der Prozeß der Errichtung weiterer S-Stellen ist beendet, wenn:}$$

$$A_0 = \frac{\hbar^2 k \Delta k}{2m} \quad (22)$$

geworden ist, oder $\zeta = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$ gesetzt, wenn:

$$\Delta n = \frac{A}{\zeta} n. \quad (23)$$

In (39) eingesetzt ergibt das

$$\Delta n = \frac{A}{\zeta} n. \quad (24)$$

Mit dieser maximalen S-Stellendichte wurden in⁷ die Erscheinungen des Übergangs vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand deduziert.

Wir bemerken, daß erst durch den eben durchgeführten, mathematischen Prozeß die supraleitende von der normalleitenden Phase energetisch scharf getrennt wird. Das Energiespektrum läßt sich als Funktion der Wellenzahl etwa in der in Abb. 5 dargestellten Form wiedergeben. Legt man dieses Energiespektrum zugrunde, so gleichen unsere Folgerungen den Folgerungen, die man aus der Betheschen Form der klassischen Überstruktur-Theorie ziehen kann, während die in⁷ wiedergegebene Darstellung der Bragg-Williamschen Darstellung der klassischen Überstruktur-Theorie entspricht. Wir sind nun in der Lage, eine Erklärung allgemeiner Art zu geben, weshalb gerade zwischen der magnetischen Wechselwirkung und der Supraleitung ein

Zusammenhang besteht. Wie aus der London'schen phänomenologischen Theorie gefolgert werden kann, muß im supraleitenden Zustand eine Verfestigung der Elektroneneigenfunktion stattfinden, ohne daß dadurch gleichzeitig der magnetische Stromanteil (Larmor-Strom) $-\sum_k \frac{e^2}{m_k c} \Re \psi \psi^*$

verschwindet. Der Larmor-Strom hat nun seine Ursache in dem Beschleunigungsvorgang beim Einschalten des Magnetfeldes. In der konventionellen Metalltheorie hat man zwar ein Beispiel für die Verfestigung der Elektroneneigenfunktion, nämlich das Modell des Isolators mit voll-

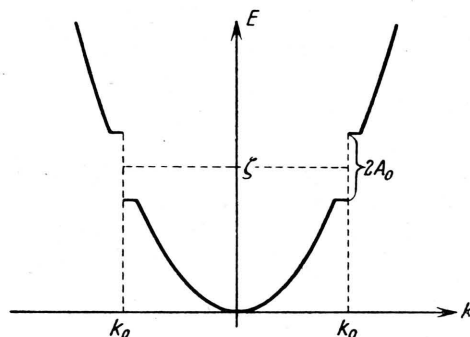


Abb. 5. Energie als Funktion der Wellenzahl bei Supraleitern.

besetzten Energiebändern. Die Verfestigung geht hier jedoch so weit, daß auch der Larmor-Strom verschwindet.

Anders bei den Änderungen im Energiespektrum, welche durch die magnetische Wechselwirkung hervorgerufen werden. Hier kann unter Zugrundelegung der Eigenfunktion (3a) ein Schirmstrom etwa in der folgenden Weise erzeugt werden: Durch den Spannungsstoß beim Einschalten des Magnetfeldes wird zunächst die Wellenzahlkugel der Elektronen z. B. etwas nach rechts, die der Defektelektronen etwas nach links verschoben. Es ist jedoch nur eine unendlich kleine Verschiebung möglich. (Bei einer endlichen Verschiebung würde sich die um das Aufelektron gebildete Mulde der Defektelektronen etwas verkleinern, und es wäre eine Coulombsche Zusatzenergie notwendig.) Das bei dieser Verschiebung entstandene Stromelement ist sofort als Larmor-Strom darzustellen, wobei die kleine Verschiebung der Wellenzahlkugel wieder entfällt. Dieser Prozeß wiederholt sich so oft, bis der Larmor-Strom den zum äußeren Magnetfeld gehörigen Endwert erreicht hat.

Die Unmöglichkeit, eine endliche Verschiebung der Impulskugel zu erzeugen, verhindert gleichzeitig die Umbesetzungsvorgänge, welche den Larmor-Strom kompensieren könnten. Wie unter Energieaufwand derartige Umbesetzungsvorgänge vorzunehmen sind, hat der Verf. in seinen früheren Arbeiten gezeigt.

Im Falle der Wellenfunktion (3b) ist eine Verschiebung der Wellenzahlkugel um einen endlichen Betrag ohne weiteres möglich, und es ist gegenüber der gewöhnlichen Theorie nichts hinzuzufügen.

Zur Erklärung der unendlichen Leitfähigkeit könnte das vorliegende Modell etwa folgendes beitragen: Ein N-Zustand läßt sich so abgrenzen, daß er magnetisch neutral ist, d. h. daß er keinen elektrischen Gesamtstrom darstellt, wenn man den Strommittelwert über das Aufelektron und die es umgebende Stromverteilung bildet. Hingegen repräsentiert eine S-Stelle auch im Mittel über einen Raumbereich von mehreren Angström einen elektrischen Strom. Bei den thermischen Zusammenstößen, die zum elektrischen Widerstand führen, erfährt der Wellenzahlvektor des Aufelektrons eine kleine Winkeländerung. Dabei müssen sich die Ladungswolke und die zugehörigen Ströme mitdrehen, da es keine anderen als die parallele S- und die antiparallele N-Stromverteilung gibt, wie wir im Abschn. 2 gezeigt haben. Bei den N-Stellen ist dies ohne weiteres möglich, weil diese infolge ihrer magnetischen Neutralität keine nennenswerte Trägheit besitzen. Hingegen besitzen die S-Stellen eine magnetische Trägheit, die dafür sorgt, daß ein einmal bestehender Strom lange aufrechterhalten bleibt. In einem mechanischen Bilde würde die S-Stelle zwei parallel geschalteten Kreiseln entsprechen, die infolge der Stabilität der Achsen gegen äußere Störungen relativ unempfindlich sind, während die N-Stelle zwei gegeneinander geschalteten, gleichen Kreiseln entspricht, wobei sich die Kreiselwirkung aufhebt und äußere Störungen angreifen können. In der Blochschen Theorie des elektrischen Widerstands hat man es nur mit N-Stellen zu tun.

4. Allgemeine Diskussion der supraleitenden Körper

Durch die in den vorhergehenden Abschnitten dargelegte Theorie wird (im Gegensatz zur Heisenbergschen Theorie*) das Auftreten der

Supraleitung durch eine ziemlich große Anzahl von Bedingungen eingeschränkt:

a) Es können nur gemischte Leiter supraleitend werden. Damit sind von vornherein alle einwertigen Metalle (die Alkalien sowie Kupfer, Silber und Gold) ausgeschaltet. Bei den mehrwertigen Metallen liegen nach den Grundvorstellungen des Bändermodells im allgemeinen sich überdeckende Bänder vor. Wenn das eine Band relativ wenig gefüllt, das andere hingegen fast voll ist, so muß man mit einer gemischten Leitung rechnen. Bei den zweiwertigen Metallen ist möglicherweise die Zahl der Defektelektronen exakt gleich der Zahl der Elektronen, so daß die Voraussetzungen für die Konstruktion unserer Wellenfunktionen erfüllt sind. Bei den mehr als zweiwertigen Metallen kann man nichts Genaues mehr sagen. Immerhin dürfte es sich hier vielfach um gemischte Leiter handeln, so daß wir auch hier das Auftreten der Supraleitung erwarten können.

b) Unter den gemischten Leitern sind die ferromagnetischen von der Supraleitung ausgeschlossen, weil nach unserem Modell die Wechselwirkung zwischen Elektronen antiparallelen Spins wesentlich ist. Diese Feststellung befindet sich, wie bereits Heisenberg bemerkt hat, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

c) Nach unserem Modell ist die Supraleitung nur möglich, wenn die Elektronendichte in einem eng begrenzten Bereich liegt. Für die relative Breite dieses Bereichs ergibt die Theorie den Wert $\Delta n/n_0 = 1 - 3^3/5^3 = 0,78$, wobei n_0 die obere Grenze des zulässigen Bereichs ist. Um dieses Ergebnis mit den Beobachtungen zu vergleichen, greift man am besten auf eine von K. Clusius gegebene Darstellung der Lage der Supraleiter im Lothar Meyerschen Diagramm der Atomvolumina zurück. Die Supraleiter liegen hier in einem ziemlich breiten Gürtel der Atomvolumina. Dieser Gürtel reduziert sich zu einem schmalen Band, wenn man statt des Atomvolumens das je Valenzelektron zur Verfügung stehende Volumen aufträgt. Man erhält letzteres, indem man das Atomvolumen durch eine geeignete Valenzzahl dividiert⁹. Die Verhältnisse sind in Abb. 6 zusammengestellt. Man kann aus ihr entnehmen, daß das Elektronenvolumen der Supraleiter (für ein

⁸ W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **2a**, 185 [1947].

⁹ Eine ausführliche Darstellung über das Auftreten der Supraleitung im periodischen System ist in Vorbereitung.

Mol = $6,01 \cdot 10^{23}$ Elektronen berechnet) zwischen 3 und 8 cm³ liegt. Das ergibt für $\Delta n/n = 0,63$, also eine erstaunliche Übereinstimmung des theoretischen und des experimentellen Wertes. Wenn die unter d) besprochene Schwierigkeit behoben ist, dürften demnach die Erdalkalien überhaupt nicht oder nur bei tiefsten Temperaturen supra-leitend werden.

d) Für die absolute Größe der maximalen Elektronendichte ergibt unser Modell den Wert $n_0 = 0,5 \cdot 10^{22}$ cm⁻³. Dieser Wert ist um einen

Formel für das Elektronenvolumen einen Wert zu verwenden, bei welchem das Ionenvolumen in Abzug gebracht ist*. Setzen wir in diese Gleichung den experimentellen Wert $v_{el,mol} = 3,7$ cm³ für Indium ein (nicht den theoretischen, weil dieser mit einer zu großen Ungenauigkeit behaftet ist), so erhalten wir $T_c = 1,8^\circ$ abs. an Stelle des gemessenen Wertes $3,4^\circ$ abs.

Für die relative Änderung des Sprungpunkts bei Druck ergibt unsere Formel:

$$\Delta T_c / T_c = - \Delta v_{el} / v_{el}. \quad (26)$$

Ist l eine Linearabmessung des Supraleiters, also $l^3 \sim v_{el} + v_{ion} = v_{atom}$, so gilt $3 \Delta l / l = \Delta v_{el} / v_{atom}$, da $\Delta v_{ion} = 0$, also speziell für Indium, wo $v_{atom} = 15,3$ cm³ ist,

$$\Delta T_c / T_c = - \frac{15,3 \cdot 3}{3,7} \frac{\Delta l}{l} = - 12,5 \frac{\Delta l}{l}. \quad (27)$$

Der Zahlenfaktor ist bemerkenswert > 1 , erreicht jedoch nicht den experimentellen Wert 27. Man hat somit den Eindruck, daß dem Einfluß der Gitterionen auf die Nullpunktsbewegung des Elektronengases durch Berücksichtigung des Ionenvolumens bei der Berechnung der Elektronendichte noch nicht ganz Rechnung getragen ist.

Wir weisen noch darauf hin, daß Gl. (25) bis auf ganz wenige Ausnahmen den Gang der Sprungtemperaturen bei benachbarten Supraleitern im periodischen System richtig beschreibt (vgl. Abb. 6).

f) Wenn auch eine Diskussion der supra-leitenden Elemente in Abhängigkeit vom Gittertyp noch etwas verfrüht ist, so lassen sich doch auch einige präzise Aussagen in dieser Hinsicht machen. So weiß man von den im Diamantgitter kristallisierenden Elementen (Si, Ge, graues Sn) aus lichtelektrischen Untersuchungen, Leitfähigkeitsmessungen usw., daß die für die Leitfähigkeit in Frage kommenden Energiebänder nicht überlappen. In der Tat wird hier auch keine Supraleitung beobachtet. Dasselbe trifft auch für alle Halbleiter vom Typus der Zinkblende zu. Tatsächlich sind auch alle Halbleiter, bei welchen Supraleitung beobachtet wurde (NbN, CuS), sicherlich nicht vom Typus der Zinkblende.

* Die Zahlenwerte für die verschiedenen Elektronenvolumina findet man in Gmelins Handb. d. anorg. Chemie.

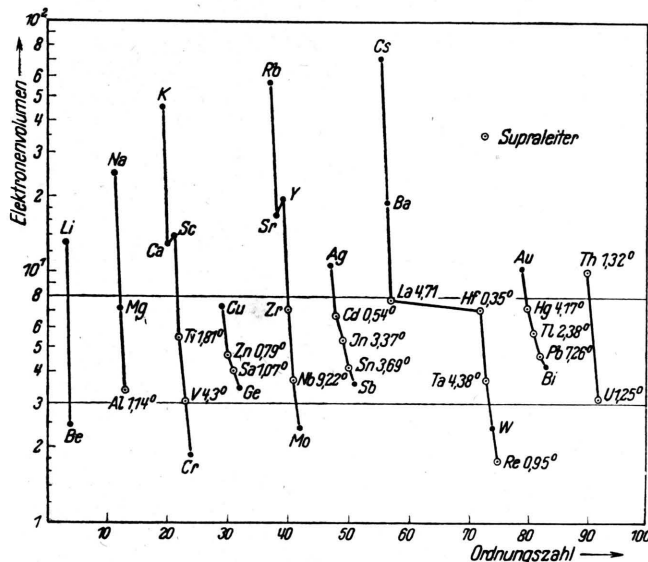


Abb. 6. Zum Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur und dem Elektronenvolumen.

Faktor 40 kleiner als der beobachtete. Die große Diskrepanz ist jedoch aus dem folgenden Grunde verständlich: Wenn die Berechnung der kritischen Wellenlänge k_0 nach (16) nur um einen Faktor 3,4 falsch ist, so resultiert für n_0 wegen der dritten Potenz ein Fehler um den Faktor 40.

e) Für die Berechnung der Höhe der Sprungpunkte benutzen wir den vom Verf. [Anm. 7, Gl. (10)] berechneten Zusammenhang zwischen der Sprungtemperatur T_c und der Bahnumkehr-energie A_0 und für letztere Gl. (13) der vorliegenden Arbeit. Es ergibt sich:

$$T_c = \frac{3 \pi e^2 \hbar^2}{2 \ln 4 m^2 c^2 k} n = 6,56 \frac{1}{v_{el,mol}}, \quad (25)$$

k = Boltzmann-Konstante, $v_{el,mol}$ = Elektronenvolumen für 1 Mol. Es ist zweckmäßig, in dieser