Abnahme der zweiten kathodischen Überspannung bemerkbar machen. Der mögliche Effekt einer Inkonstanz der Wachstumslinienzahl läßt sich andererseits experimentell von vornherein weitgehend ausschließen, wenn man die Versuchsdauer so kurz bemißt, daß nur ein kleiner Bruchteil einer Netzebene abgelöst oder angelagert wird. Eine Netzebene entspricht etwa 10^{-4} Coul/cm²; eine oszillographische Aufnahme der Stromspannungskurve mittels kurzer Stromimpulse ist mit Bruchteilen dieser Elektrizitätsmenge bis weit über ± 100 mV hinaus möglich [21]. Bei Wechselstrom mit kleiner Amplitude wird während einer Periode ohnehin meist nur ein Bruchteil einer Netzebene umgebaut, so daß hier besondere Vorsicht überflüssig ist.

Überspannungsmessungen unter Beachtung der eben erörterten Vorsichtsmaßregeln sind z. B. am System $Cd/Cd^{\cdot\cdot} + K_2SO_4$ ausgeführt worden [22]. Form und Konzentrationsabhängigkeit [23] der beobachteten Stromspannungskurve lassen folgende Deutungen zu: a) Gittereinbaupolarisation mit großer Wechselwirkung (= reine Durchtrittspolarisation, $x_0/x_d \ll 1$), $\alpha = 0{,}5$. b) Gittereinbaupolarisation mit verschwindender Wechselwirkung der Wachstumslinien, $\alpha \approx 1$, $j_{Gr} \gg j_0$. c) Durchtrittspolarisation an Wachstumsstellen. Die wahrscheinlichste Deutung ist a); sie würde besagen, daß an kristallinem Cd die Austauschstromdichte j_A um einen Faktor $\sim 10^4$ kleiner ist als unter entsprechenden Bedingungen an flüssiger Cd-Oberfläche (Cd-Amalgam). Gegen b) und c) spricht die gute Reproduzierbarkeit auch nach längerer Stromdauer, bei der viele Atomschichten umgesetzt werden. Weitere Ergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wechselstrommessungen im Frequenzbereich 10 kHz bis 100 Hz wurden gemeinsam mit Gerischer an $Ag/Ag^{\cdot} + NaClO_4$ und $Cd/Cd^{\cdot\cdot} + Na_2SO_4$ vorgenommen [24]. Ein durch eine Elektrode fließender Wechselstrom besteht bekanntlich aus 2 Teilströmen: dem Durchtrittsstrom, der mit einem Ladungsübergang zwischen Metall und Elektrolyt verknüpft ist, und dem Ladestrom zur Umladung der Doppelschicht. Die kinetische Polarisationsadmittanz Gl. (28) ist dem zuerst genannten Teilstrom zugeordnet. Meßbar ist die gesamte Phasengrenzadmittanz, von der also vor der eigentlichen Auswertung die Doppelschichtadmittanz abzuziehen ist. In dieser Abtrennung liegt die Hauptschwierigkeit der Wechselstrommethode bei Elektroden, die wie Cd und Ag eine stärker frequenzabhängige und verlustbehaftete Doppelschichtkapazität haben. Die bisherigen Ergebnisse lassen auf eine $\sim$ frequenzunabhängige Ohmsche Komponente der Polarisationsadmittanz schließen, während eine eventuelle kapazitive Komponente in der Fehlergrenze der extrapolierten Doppelschicht-Parallelkapazität untergeht. C_p in Gl. (28) ist danach bei Cd und Ag < 5 bis 10 μF/cm².

Ein Teil dieser Arbeit entstand anläßlich eines Studienaufenthaltes am Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, den Herr Prof. Dr. Bonhoeffer in dankenswerter Weise ermöglicht hat.

[21] Die Stromimpulse können wegen der Abklingdauer der Polarisationsspannung (Doppelschichtaufladung) nicht beliebig kurz gewählt werden.

[22] W. Lorenz, Naturwiss. **40**, 578 [1953].

[23] Stromspannungskurve u. Polarisationsadmittanz sind über j_A, $(k_{ia})_0$ und $(x_d)_0$ abhängig von der Elektrolytkonzentration.

[24] Noch nicht veröffentlicht.

Die Stabilität supraleitender Bereiche

Von H. Koppe

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **9a**, 724—726 [1954]; eingegangen am 16. Juli 1954)

Es wird nachgewiesen, daß ein ganz im Inneren eines Supraleiters liegender zylindrischer supraleitender Bereich thermodynamisch nicht stabil ist.

I.

Aus der thermodynamischen Theorie der Supraleitung kann gefolgert werden, daß ein zylindrischer Supraleiter im longitudinalen Magnetfeld nur eine bestimmte Maximalfeldstärke H_k aushalten kann, bei deren Überschreitung die Supraleitung zusammenbricht, und der Übergang in den normalleitenden Zustand erfolgt. Diese kritische Feldstärke hängt vom Radius des Zylinders ab, und nimmt mit abnehmendem Radius zu [1].

Man sollte deshalb erwarten, daß beim Überschreiten der kritischen Feldstärke der Suprastrom von der Oberfläche weg in den Supraleiter hineingedrückt wird, und der supraleitende Kern auf einen Zylinder zusammenschrumpft, dessen Radius sich so bestimmt, daß nunmehr das Magnetfeld wieder dem kritischen Wert entspricht. In Wirklichkeit geschieht das nicht, sondern die Su-

[1] Vgl. Max v. Laue, Theorie der Supraleitung, Berlin 1949.

praleitung bricht nach Durchlaufen eines Zwischenzustandes, der jedenfalls ganz anders aussieht, völlig zusammen. Man kann das auch so formulieren: Es seien zwei Zylinder aus supraleitendem Material mit den Durchmessern D_1 und $D_2 > D_1$ gegeben. Der Zylinder D_1 hält ein Magnetfeld von der Stärke H_1 aus. Nach der Gleichgewichtsbedingung dürfte es nun gar nichts ausmachen, wenn man ihn mit einem normalleitenden Mantel vom äußeren Radius D_2 umgibt. In Wirklichkeit ist das jedoch nicht der Fall, sondern die Supraleitung bricht zusammen, da die kritische Feldstärke für den Durchmesser D_2 überschritten ist.

Man könnte versucht sein, daraus zu schließen, daß sich die Grenze zwischen supraleitendem und nichtsupraleitendem Material grundsätzlich anders benimmt als die zwischen supraleitendem Material und Luft resp. Nichtsupraleiter. Im folgenden soll gezeigt werden, daß das nicht notwendig ist, sondern daß bereits die Londonsche Theorie das richtige Resultat liefert. Man muß dazu lediglich mittels der Gleichgewichtsbedingungen höherer Ordnung die Stabilität des Gleichgewichtes untersuchen[2].

Wir beschränken uns dabei auf den dicken Supraleiter. In diesem Fall läßt sich das Problem rein geometrisch behandeln.

II.

Wir gehen aus von der früher[3] angegebenen Gleichgewichtsbedingung für den zylindrischen Supraleiter im longitudinalen Magnetfeld H_0: $\Delta G > 0$, wobei G gegeben ist durch

$$G = \int\limits_S \left\{ \frac{1}{2} (H - H_0)^2 + \frac{\lambda}{2} I^2 - f \right\} \mathrm{d}o \,. \tag{1}$$

Dabei ist das H_0 das konstante äußere Magnetfeld, $f = f_\mathrm{n} - f_\mathrm{s}$, und die Integration ist über den Querschnitt S des supraleitenden Bereiches zu erstrecken. Statt (1) kann man auch schreiben:

$$G = \int\limits_S \left\{ \frac{1}{2} H^2 - H H_0 + \frac{\lambda}{2} I^2 - f \right\} \mathrm{d}o + \left(\frac{1}{2} H_0^2 - f \right) A \,, \tag{2}$$

wobei A die Fläche des Querschnittes von S bedeutet.

Wir spezialisieren nun für den schwach gekrümmten dicken Supraleiter. Dann trägt zum Integral in (2) nur die unmittelbare Nachbarschaft der Randkurve bei. Wir haben also

$$\int \left\{ \frac{1}{2} H^2 - H H_0 + \frac{\lambda}{2} I^2 - f \right\} \mathrm{d}o \sim \oint b \, \mathrm{d}S \,. \tag{2'}$$

Dabei ist das Linienintegral um den Umfang zu erstrecken. b ist gegeben durch

$$b = \int \{\ldots\} \, \mathrm{d}n \,,$$

wobei längs einer Normalen in das Innere des Supraleiters zu integrieren ist. Im allgemeinen wird b noch von der Krümmung $\varkappa$ abhängen. Wir machen zunächst einmal die Annahme (die weiter unten gerechtfertigt wird), daß wir diese Abhängigkeit für hinreichend kleine Krümmung vernachlässigen können. Dann wird das Integral (2′) proportional zum Umfang des supraleitenden Bereichs. Den Proportionalitätsfaktor kann man bekommen, indem man b für die supraleitende Halbebene auswertet. Eine einfache Rechnung ergibt dann:

$$G = -\frac{H_0^2}{2\beta} L + \left(\frac{1}{2} H_0^2 - f \right) A \,; \qquad \beta = c \sqrt{\lambda} \,. \tag{3}$$

Wir haben nun die Änderung von G bei Variationen der Randkurve von S zu berechnen und benötigen dazu die entsprechenden Variationen von L und A. Wir denken uns die Randkurve gegeben durch $\mathfrak{r}(s)$, wobei s die Bogenlänge ist. Die variierte Kurve sei gegeben durch die Änderung $\mathfrak{r} \to \mathfrak{r} + \delta\mathfrak{r}$. Dabei kann noch angenommen werden, daß $\delta\mathfrak{r}$ die Richtung der Kurvennormalen hat: $\delta\mathfrak{r} = \mathfrak{n}\,\delta q$. Dann ergibt sich, wenn man bis zu Gliedern zweiter Ordnung in δq entwickelt:

$$\delta L = \oint \varkappa \, \delta q \, \mathrm{d}s + \frac{1}{2} \oint \delta \dot{q}^2 \, \mathrm{d}s \,, \tag{4}$$

$$\delta A = \oint \delta q \, \mathrm{d}s + \frac{1}{2} \oint \varkappa \, \delta q^2 \, \mathrm{d}s \,. \tag{5}$$

Dabei ist $\varkappa$ die Krümmung, und die Vorzeichen sind so bestimmt, daß $\delta q > 0$ für eine Verschiebung nach außen, und $\varkappa > 0$ für eine konvexe Stelle ist.

III.

Wir nehmen zunächst einmal an, daß der ganze Querschnitt des Supraleiters supraleitend ist; S stimmt dann also mit der Randkurve S_0 des

[2] Vgl. W. Schottky, Thermodynamik, Berlin 1929, Kapitel F.

[3] H. Koppe, Z. Naturforschg. **6a**, 284 [1951]. Von der dort angegebenen Formel unterscheidet sich (1) dadurch, daß eine Konstante abgezogen, und bei der Definition von f das Vorzeichen geändert wurde.

Supraleiters überein. Dann sind nur solche Variationen von S möglich, bei denen δq nach innen gerichtet, also negativ ist. Wir haben demnach

$$\delta G = \oint \left\{ -\frac{H_0^2}{2\beta} \varkappa + \frac{1}{2} H_0^2 - f \right\} \delta q \, \mathrm{d}s \geq 0; \quad \delta q \leq 0. \tag{6}$$

Dazu muß die Klammer überall negativ sein; es muß also gelten

$$\frac{1}{2} H_0^2 \left(1 - \frac{\varkappa}{\beta}\right) \leq f. \tag{7}$$

Für einen Zylinder vom Radius R ist $\varkappa = R^{-1}$, und (7) ist ein Näherungsausdruck, der aus der bekannten Gleichgewichtsbedingung für den Zylinder unter der Bedingung $R\beta \gg 1$ folgt.

Wenn dagegen S innerhalb S_0 liegt, dann fällt die Nebenbedingung für δq weg, und wir bekommen als Gleichgewichtsbedingung

$$-\frac{\varkappa}{2\beta} H_0^2 + \frac{1}{2} H_0^2 - f = 0. \tag{8}$$

Daraus folgt $\varkappa = \text{const}$; der Bereich muß demnach ein Zylinder mit einem zu H_0 passenden Radius sein.

Um die Stabilität zu untersuchen haben wir die höheren Glieder in (4) und (5) zu berücksichtigen. Unter der Voraussetzung (8), daß die erste Variation verschwindet, hat man dann

$$\delta G = \frac{H_0^2}{2\beta} \oint \left\{ \varkappa^2 \, \delta q^2 - \delta \dot{q}^2 \right\} \mathrm{d}s. \tag{9}$$

Der Faktor vor dem Integral ist positiv. Das Integral dagegen ist indefinit[4]. Man braucht dazu nur zu setzen

$$\delta q = \varepsilon \cdot \sin \frac{2\pi n}{L} s \tag{10}$$

und n so groß zu wählen, daß

$$\frac{2\pi n}{L} \gtrsim |\varkappa| \tag{11}$$

wird. ΔG kann demnach negativ werden, und es liegt kein stabiles Gleichgewicht vor.

Wir haben noch zu beweisen, daß es erlaubt war, die Abhängigkeit der spezifischen Umfangsenergie b [vgl. Gl. (2′)] von $\varkappa$ zu vernachlässigen. Für den Beweis der Instabilität genügt es, das für Variationen von der Form (9) mit gerade hinreichend großem n zu tun. Nun ist $\varkappa$ proportional zu $|\mathrm{d}^2 \mathfrak{r}/\mathrm{d}s^2|$. Machen wir eine Variation der Randkurve $\mathfrak{r} \to \mathfrak{r} + \mathfrak{n}\,\delta q$, wobei sich Bogenlänge s und Normalvektor $\mathfrak{n}$ auf die Ausgangskurve beziehen, dann ist

$$|\ddot{\mathfrak{r}}| = \sqrt{(\varkappa + \varkappa^2 \delta q + \delta \ddot{q})^2 + 2\varkappa^2 \delta \dot{q}^2}.$$

Nun ist aber wegen (10) und (11)

$$|\delta \dot{q}| \sim \varkappa \, |\delta q|, \quad |\delta \ddot{q}| \sim \varkappa^2 \, |\delta q|,$$

folglich ist:

$$|\ddot{\mathfrak{r}}| \sim \varkappa \sqrt{(1 + 2\varkappa\,\delta q)^2 + 2\varkappa^2 \delta q^2}.$$

Daraus folgt, daß bei der Variation $\delta\varkappa$ die in δq linearen Glieder mit $\varkappa^2$, und die in δq quadratischen Glieder mit $\varkappa^3$ multipliziert sind. Man kann sich dann leicht klar machen, daß alle Zusätze, die in (6) und (9) aufgetreten wären, wenn man b auf Grund seiner Abhängigkeit von $\varkappa$ mitvariiert hätte, im hier betrachteten $\lim \varkappa \to 0$ von höherer Ordnung klein werden, als die oben angegebenen.

[4] Allgemein folgt das auf Grund der Legendreschen Bedingung schon daraus, daß der Koeffizient von $\delta \dot{q}^2$ negativ ist. Vgl. Grueß, Variationsrechnung, Leipzig 1938, S. 28.