

Ein neues quantenmechanisches Prinzip der Leitfähigkeit und eine Kritik der Blochschen Theorie

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **11 a**, 259—265 [1956]; eingegangen am 5. März 1956)

Am Beispiel der adiabatischen Näherung der SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtkristalls werden zwei verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen dem Elektronensystem und dem Gitter erläutert: Solche Wechselwirkungen, die Erhaltungssätze der Teilsysteme — Elektronen und Gitter — gestatten, und solche, die Erhaltungssätze zerstören. Die Leitfähigkeit kommt durch Wechselwirkung des Elektronensystems mit dem Gitter zustande. Als Prinzip werden dafür zwei Forderungen aufgestellt: 1. Nur Wechselwirkungen, die keinen Erhaltungssatz gestatten, dürfen als irreversible Vermittler des Impuls- und Energieaustausches verwendet werden. 2. Die Teilsysteme müssen für sich existenzfähig sein. Diese Forderungen zeichnen die Wellenfunktionen der adiabatischen Näherung als Grundelemente einer Leitfähigkeitstheorie nahezu eindeutig aus.

Unter den angegebenen Gesichtspunkten wird die BLOCHSche Theorie der Leitfähigkeit einer Kritik unterzogen und ein Hinweis zur theoretischen Formulierung der Supraleitung gewonnen.

In einer früheren Arbeit hatten wir bereits erwähnt, daß in der quantenmechanischen Kristalltheorie deutlich zwei Abschnitte der Entwicklung zu erkennen sind.

Im ersten Abschnitt wurde ein Modell verwendet, das die Struktur eines idealen Kristalls und vernachlässigbare Korrelationen zwischen Elektronen voraussetzt, die Kernbewegungen gesondert bestimmt und sie danach durch eine Störungsrechnung mit den Elektronenwellenfunktionen koppelt. Diese Vorstellung konnte als Grundlage für die Erklärung zahlreicher Kristalleigenschaften benutzt werden. Es erwies sich aber auch, daß offenbar eine Reihe von Problemen damit nicht bewältigt werden konnte.

In den vergangenen Jahren wurde deshalb, in einem zweiten Abschnitt, das Modell eines Kristalls in seinen geometrischen Annahmen auf die Struktur eines Realkristalls erweitert, die Wechselwirkung der Elektronen in die Theorie aufgenommen und eine andere Art von Kopplung der Elektronen und Kernbewegungen angestrebt. Die Untersuchungen sind schwierig und in Allgemeinheit keineswegs abgeschlossen; jedoch sind über die Realstruktur und die COULOMBSche Wechselwirkung bedeutsame Arbeiten publiziert worden, so daß eine tiefere Analyse des Mehrteilchenproblems von dieser Seite zu erwarten ist. Ganz anders steht es bei der Kopplung der Elektronen- und Kernbewegungen. Hier scheint trotz allem das Provisorium der BLOCHSchen Kopplung dauernden Eingang in die Literatur zu finden, obwohl optische Probleme und die Supraleitungstheorie gerade ein genaues Studium dieser Verknüpf-

fung erfordern würden. Die Wirksamkeit andersartiger Formulierungen der Elektronen-Kern-Kopplung konnte vom Verfasser bereits an einem, strahlungslose Übergänge bewirkenden Prozeß demonstriert werden. Im folgenden soll, ausgehend von denselben Grundgedanken, das Problem der Leitfähigkeit behandelt und eine Kritik der BLOCHSchen Theorie gegeben werden. Eine solche Untersuchung zielt auch auf einen wesentlichen Teil der Supraleitungstheorie. Eine genauere Darstellung dieser Beziehungen soll in einer weiteren Arbeit geschehen.

§ 1. Die Leitfähigkeit in der adiabatischen Näherung

Wir betrachten zunächst einen Kristall ohne Wechselwirkung mit der Umgebung. Er sei dann ein abgeschlossenes System in einem Gleichgewichtszustand. Zu diesem gehört eine Energie E . Sie wird durch die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtkristalls

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + V(x_i X_k) \right] \Psi = E \Psi \quad (1)$$

bestimmt. Die Koordinaten x_i charakterisieren dabei sämtliche Elektronenfreiheitsgrade und die X_k die Kernfreiheitsgrade, einfach durchindiziert, in einem kartesischen System. In dieser Form ist eine Lösung des Problems nicht zu erreichen. Auf Grund der wesentlichen Massenunterschiede der den Kristall konstituierenden Teilchenarten bietet sich aber sofort



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eine Aufteilung in zwei Untersysteme an: Das Gitter und die Gesamtheit der Elektronen.

Gegenstand der Untersuchung, insbesondere in der Theorie der Leitfähigkeit, ist der Energie- und Impulsaustausch der beiden Teilsysteme. Wir wählen als Teilsysteme jene der adiabatischen Näherung und rechtfertigen diese Wahl am Schluß von § 2.

Die adiabatische Näherung stellt den stationären Zustand durch die Wellenfunktion

$$\Psi(x_i X_k) = \psi(x_i X_k) \varphi(X_k) \quad (2)$$

dar und spaltet die Gesamtgleichung auf in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i X_k) \right] \psi(x_i X_k) = U(X_k) \psi(x_i X_k) \quad (3)$$

und

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U(X_k) \right] \dot{\varphi}(X_k) = E \dot{\varphi}(X_k). \quad (4)$$

Dabei werden von der ursprünglichen Gleichung zwei Terme vernachlässigt, die wir im folgenden noch einführen werden.

Die Gl. (3) und (4) stellen ein einseitig gekoppeltes System dar. Die Energiewerte von (3) können ohne Verbindung mit (4) berechnet werden. Dies besagt, daß die Elektronenzustände nur von der momentanen Kernfiguration abhängig sind. Weil die Elektronen eine mechanische Trägheit besitzen, muß bei einer Bewegung der Kerne ein Verzögerungseffekt auftreten, den gerade die vernachlässigten Glieder darstellen.

Gl. (3) hat ein diskretes Spektrum von Energieniveaus für jedes Wert-N-tupel der Parameter $X_1 \dots X_N$. Die Quantenzustände seien durch den Index n gekennzeichnet. Dann lauten die Energieniveaus als Funktionen der $X_1 \dots X_N$

$$U_n(X_1 \dots X_N) \quad n = 1, 2, \dots$$

Für die Berechnung der Kerneigenfunktionen setzen wir die $U_n(X_k)$ als bekannt voraus, da sie zwar schwer, aber prinzipiell unabhängig von Gl. (4) berechnet werden können. Zufolge dieser einseitigen Kopplung stellt die Berechnung der $U_n(X_k)$ den ersten Schritt in der Lösung von (1) dar.

Zu jedem $U_n(X_k)$ gehört eine Kerneigengleichung, die ihrerseits wiederum eine diskrete Folge von Energieniveaus besitzt, die durch den Index m gekennzeichnet werden mögen. Wir haben dann die Lösungen

$$\varphi_m^n(X_k) \quad (n = 1, 2, \dots; m = 1, 2, \dots)$$

mit den Energieniveaus E_m^n , zu denen unter

Vernachlässigung der Störglieder die Eigenfunktionen des Gesamtsystems

$$\Psi_{nm}(x_i X_k) = \psi_n(x_i X_k) \varphi_m^n(X_k)$$

gehören.

Obwohl in dieser Näherung eine starke statische Kopplung zwischen Kernen und Elektronen herrscht, entsteht kein elektrischer Widerstand. Um dies zu beweisen, gehen wir davon aus, daß für ein Ψ_{nm} ein mittlerer Strom

$$\bar{j}_x = \frac{i e \hbar}{m} \int \sum_a \psi_n^* \varphi_m^{n*} \varphi_m^n \frac{\partial}{\partial x_a} \psi_n d\tau$$

in x -Richtung vorhanden sei (mit $j_x \neq 0$), wobei die Summe alle Impulsoperatoren in x -Richtung umfassen möge. Bildet man nun $d\bar{j}_x/dt$, so verschwindet dieser Ausdruck wegen der Stationarität der eingesetzten Wellenfunktion, d.h. der mittlere Strom ist eine Zeitkonstante oder die adiabatische Näherung liefert keinen elektrischen Widerstand.

Dies sieht man bereits an den Gl. (3) und (4). Die Berechnung der Elektronenfunktion $\psi_n(x_i X_k)$ ist unabhängig von den Kernfunktionen $\varphi_m^n(X_k)$ oder es besteht keine Kopplung zwischen dem Schwingungszustand des Gitters und den Elektronenzuständen. Die Elektronen folgen „trägheitslos“ der Kernbewegung.

Zwar findet im klassischen Bild der Kernbewegung sowohl ein andauernder Austausch zwischen potentieller Elektronenergie und der kinetischen Kernenergie als auch der entsprechenden Impulse statt, aber dieser Austausch ist reversibel und im Zeitmittel nimmt weder das Kernsystem Energie auf, noch gibt das Elektronensystem Energie ab. Die adiabatische Näherung allein ist also nicht geeignet, eine Aufklärung des irreversiblen Energie- und Impulsaustausches zwischen Elektronen und Kernen zu liefern.

Wir werden im nächsten Paragraphen zeigen, daß dafür die über die adiabatische Näherung hinausgehenden Wirkungen der Elektronenträgheit verantwortlich sind.

§ 2. Wirkungen der Elektronenträgheit

Wir hatten im vorangehenden Paragraphen gesehen, daß in der adiabatischen Näherung ein bestehender mittlerer Gesamtimpuls des Elektronensystems nicht durch Wechselwirkung mit dem Gitter zerstört werden kann. Der Beweis des zeitkonstanten

Stromes hängt offenbar von der Stationarität der Wellenfunktion Ψ_{nm} ab. Nun hatten wir aber in den Gln. (3) und (4) die Wirkungen der Elektronenträgheit vernachlässigt. Führen wir diese Glieder in die Rechnung ein, dann werden im allgemeinen die Ψ_{nm} nicht mehr stationäre Zustände sein. Um das nachzuprüfen, kann man sich den Kristall in diesen Zustand versetzt denken und die vernachlässigten Glieder als Störung einführen. Entsteht eine wesentlich von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit in andere Zustände, so ermöglicht der angegebene Zustand kein stationäres Verhalten des Kristalls und wird solange einer Veränderung unterworfen, bis ein wirklich stationärer Zustand erreicht ist, d. h. eine Lösung der adiabatischen Näherung, die mit einer tatsächlichen Lösung des Gesamtproblems übereinstimmt. Der erstgenannte stationäre Zustand ist dann ein erzwungener Zustand des Gesamtsystems, der zeitlich nicht beibehalten wird und in einen tatsächlich stationären Zustand übergeht. In

$$\Psi(x_i, X_k, t) = \sum c_{nm}(t) \Psi_{nm}(x_i X_k) \exp\left[-\frac{2\pi i}{\hbar} E_m^n t\right]. \quad (5)$$

Zur Bestimmung der c_{nm} kann aus (1) das Differentialgleichungssystem

$$H_{(jl)(nm)} c_{nm} \exp\left[\frac{2\pi i}{\hbar} (E_m^n - E_l^j)t\right] = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} c_{jl}$$

abgeleitet werden, wenn man unter $H_{(jl)(nm)}$ die Matrixelemente bezüglich der Ψ_{ik} versteht. Diese haben die Gestalt

$$\int \psi_j^* \varphi_l^* \left(-\frac{\hbar^2}{M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_n \frac{\partial}{\partial X_k} \varphi_m^n - \frac{\hbar^2}{2 M_k} \varphi_m^n \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} \psi_n \right) d\tau,$$

wozu im Fall einer linearen Gitterdynamik noch die Korrekturen der Gitterpotentiale in nichtlinearer Darstellung kommen; sie sind als Dissipationsglieder für die Wärmeleitfähigkeit des Gitters verantwortlich.

Setzt man nunmehr die Ψ des Gesamtsystems in den Stromausdruck ein, so entsteht ein dJ_x/dt , das im allgemeinen von Null verschieden sein wird. Die strenge Lösung (5) liefert also den elektrischen Widerstand. Die Frage, ob für alle stromtragenden Zustände des Gesamtsystems eine nichtverschwindende zeitliche Ableitung auftritt, erörtern wir hier nicht, sondern verweisen auf § 4. Dagegen geben wir zum Abschluß noch eine anschauliche Darstellung der Entstehung des Widerstandes. Im trägeheitslosen Fall, also der adiabatischen Näherung, laufen die Elektronen gewissermaßen synchron mit den Kernen, daher kann natürlich für jede belie-

diesem Sinne können natürlich stationäre Zustände der adiabatischen Näherung sich nur durch dem Kristall selbst zugehörige Wechselwirkungen ineinander verwandeln, bis ein endgültig stationärer Zustand entsteht. Sofern also infolge von Wechselwirkungen mit der Umgebung Übergänge zwischen streng stationären Zuständen des Gesamtsystems erzwungen werden, die über stationäre Zustände der adiabatischen Näherung laufen, muß in deren Übergangswahrscheinlichkeiten der Einfluß der kristalleigenen Glieder zusätzlich berücksichtigt werden. Wir setzen daher allgemein die Störglieder in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein, wo sie von selbst verschwinden, wenn die adiabatische Näherung tatsächlich stationär ist, dagegen Übergänge zu stationären Zuständen hervorrufen, wenn die adiabatische Näherung keinen stationären Zustand liefert. Die strengen Lösungen von (1) sind also im allgemeinen zeitabhängige Linearkombinationen über die stationären Zustände der adiabatischen Näherung

bige Ausschwingung eines Kernes unabhängig von ihrem zeitlichen Verlauf ein Potential angegeben werden. Die innere Energie eines solchen gemeinsamen Potentials verändert sich zwar von Ort zu Ort. Aber wenn die Kerne eine periodische Bewegung ausführen, so erscheint auch periodisch mit demselben Ort dasselbe Potential wieder. Anders wird dies, wenn man eine Abhängigkeit des Elektronenpotentials (der Hülle) von der Vorgeschichte zuläßt. Die einfachste Abhängigkeit ist die Geschwindigkeitskopplung. Dann hängt das Potential (klassisch) auch von der Zeit ab bzw. von den in der Zeiteinheit zurückgelegten Wegintervallen der Kerne. In einem solchen Fall kann ein Kern infolge einer hohen kinetischen Energie gewissermaßen seinem eigenen Potential davonfliegen und eine ganz neue Schwingungsform erzeugen. Gleichzeitig ändern sich unter dem Einfluß des davonfliegenden Kernes

die elektrischen Verhältnisse der Elektronenpotentiale, und es werden Übergänge in Elektronenzustände möglich, die im vorangehenden ausgeschlossen waren. Der zurückschwingende Kern findet dann ein gegenüber dem Ausgangszustand verändertes Potential vor, d. h. die Schwingungsenergie hat sich verändert. Die Verzögerung wirkt dann wie eine Dämpfung oder Anregung der Bewegung. Die vorangehenden Betrachtungen an der adiabatischen Näherung lehren, daß es zwei Arten von Wechselwirkungen gibt: Solche, die stationäre Zustände der beiden Teilsysteme erhalten, und solche, die zu einer Zerstörung der stationären Zustände führen. Im Fall der adiabatischen Näherung erlaubte die statische Wechselwirkung die Erhaltung des Gesamtempulses der Elektronen, dagegen zerstörte die geschwindigkeitsabhängige Kopplung diesen Erhaltungssatz. Diese allgemeine Unterscheidung in Wechselwirkungskräfte, die für das Teilsystem Erhaltungssätze ermöglichen oder nicht, wird wesentlich, wenn man die Wechselwirkung zur zeitabhängigen Vermittlung des Energie- und Impulsaustausches heranzieht. Nur Wechselwirkungen, die keine Erhaltungssätze für die beiden einzelnen Teilsysteme gestatten, dürfen dazu verwendet werden. Dieser Forderung kann nur durch die Definition der Teilsysteme Rechnung getragen werden. Aber es gibt noch einen weiteren Aspekt für die Wahl der Teilsysteme: die Teilsysteme müssen für sich existenzfähig sein. Damit gelangen wir zu einer Rechtfertigung des Ansatzes der adiabatischen Näherung durch das *Prinzip der Leitfähigkeit*:

1. Wechselwirkungen, die in bezug auf ein denkbare Teilsystem einem Erhaltungssatz genügen, dürfen nicht in die zeitabhängige Störungsrechnung zur Vermittlung des Energie- und Impulsaustausches hineingenommen werden, vielmehr muß ein solches Teilsystem definiert werden, das diese Wechselwirkungen bereits enthält.

2. Die Teilsysteme müssen für sich existenzfähig sein.

Unter Teilsystemen verstehen wir dabei alle jene Systeme, die die Freiheitsgrade des andern Systems als Parameter enthalten. Damit ist die adiabatische Näherung nahezu eindeutig festgelegt. Man sieht leicht, daß ein Ansatz $\psi_n(x_i) \varphi_m(X_k)$ sowohl die

erste als auch die zweite Forderung verletzt. Möglich wäre noch ein Ansatz $\psi_n(x_i) \varphi_m(x_i X_k)$. Dieser würde die Trägheitseffekte der Kerne in bezug auf die Elektronen enthalten und ist physikalisch nicht sinnvoll.

Schließlich ist eine Bemerkung über die Einführung der Störkräfte notwendig. Bei der dichtliegenden Zahl von Energieniveaus im Leitungsband überschreitet auch bereits eine relativ kleine Störung die Grenzen der Anwendbarkeit der DIRACschen Störungsrechnung. Dies gilt insbesondere für die Trägheitsglieder der adiabatischen Näherung. Ferner ist die Formulierung der zeitabhängigen Entwicklung in Entwicklungskoeffizienten von Mehrelektronenfunktionen wegen der großen Entartung unbrauchbar. Das Problem kann aber mit Hilfe der Feldquantelung auf ein Einelektronenproblem reduziert werden und muß mit anderen Methoden als der DIRACschen Störungsrechnung behandelt werden. In einer weiteren Arbeit soll darauf eingegangen werden. Damit ist in quantitativer und heuristisch qualitativer Weise das Prinzip der Leitfähigkeit demonstriert worden. Wir wenden uns nunmehr unter diesen Gesichtspunkten einer Kritik der BLOCHschen Theorie zu.

§ 3. Kritik der BLOCHschen Theorie

Um eine Kritik der BLOCHschen Auffassung zu geben, untersuchen wir, welche Zusammenhänge mit der adiabatischen Näherung bestehen. Dazu kehren wir noch einmal zu den Gln. (3) und (4) zurück, wobei wir aber nun das Potential $V(x_i X_k)$ in drei Anteile zerlegen

$$V(x_i X_k) = V_1(x_i) + V_2(x_i X_k) + V_3(X_k).$$

V_1 ist das reine elektrostatische Elektronenpotential, V_3 das reine elektrostatische Kernpotential und V_2 die statische Elektronen-Kernwechselwirkung. Für die weitere Ableitung nehmen wir an, daß nur die Leitungselektronen explizit in die Statistik aufgenommen werden, wogegen die Wirkung der stärker gebundenen Elektronen durch eine entsprechend gewählte Potentialfunktion V_3 und ein Wechselwirkungspotential V_2 Berücksichtigung findet.

Dann kann man setzen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_1(x_i) + V_2(x_i X_k) + V_3(X_k) \right] \psi_n(x_i X_k) = U_n(X_k) \psi_n(x_i X_k). \quad (6)$$

Bringt man $V_3(X_k)$ auf die rechte Seite und substituiert

$$\bar{U}_n(X_k) = [U_n(X_k) - V_3(X_k)] , \quad (7)$$

so gibt $\bar{U}_n(X_k)$ den Einfluß der Leitungselektronen auf die Ionenbewegung wieder.

Die Ionenbewegung wird dann durch

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + V_3(X_k) + U_n(X_k) \right] \varphi_m^n(X_k) = E_m^n \varphi_m^n(X_k) \quad (8)$$

beschrieben.

In nullter Näherung vernachlässigen wir $\bar{U}_n(X_k)$ und erhalten eine von den Zuständen der Leitungselektronen unabhängige Ionenbewegung.

Um trotzdem eine Kopplung an die Leitungselektronen zu erhalten, führt man in der Gl. (6) eine erste Näherung durch. Das Potential $V_2(x_i X_k)$ wird in eine Potenzreihe um die Nullpunkte der Kernschwingung entwickelt und bis zu den ersten Gliedern angeschrieben:

$$V_2(x_i X_k) = V_2(x_i X_k^0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial V_2}{\partial X_k} \Big|_{x_i X_k^0} (X_k - X_k^0) . \quad (9)$$

Die weiteren Glieder der Entwicklung können vernachlässigt werden, wenn bekannt ist, daß nur Elektronenwellenfunktionen für kleine Ausschläge der $(X_k - X_k^0)$ gebraucht werden. Dies setzen wir zunächst einmal voraus.

Da die Kernschwingungen, mit denen die Leitungselektronen in Wechselwirkung stehen, organisiert sind, brauchen wir nicht die Abhängigkeit von willkürlichen, voneinander unabhängigen Verrückungen $(X_k - X_k^0)$ bestimmen, sondern können durch Einführung von Normalkoordinaten

$$(X_k - X_k^0) = a_{ik} q_i ,$$

die bei ebenen Wellen durch

$$(X_k - X_k^0) = e^{i \times X_k^0} q_i$$

gegeben werden, in einem Parameter die Wechselwirkung mit einer ganzen ebenen Welle zusammenfassen.

Die Gl. (6) geht dann über in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 m} \sum_{i=1}^z \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_1(x_i) + V_2(x_i X_k^0) + \sum_{k=1}^N \frac{\partial V_2}{\partial X_k} e^{i \times X_k^0} q_i \right] \psi_n(x_i) = U_n \psi_n(x_i) ,$$

wobei \bar{U}_n nunmehr eine von den q_i abhängige Konstante geworden ist. Führt man die Glieder

$$\frac{\partial V_2}{\partial X_k} \Big|_{x_i X_k^0} e^{i \times X_k^0} q_i$$

als zur Zeit $t=0$ einsetzende Störung der Gleichungen^{1a}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 m} \sum_{i=1}^z \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_1(x_i) + V_2(x_i X_k^0) \right] \psi_n(x_i) = E_n \psi_n(x_i) ,$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + V_3(X_k) \right] \varphi_m(X_k) = E_m \varphi_m(X_k)$$

ein, so entstehen Übergänge zwischen den Produkten $\psi_n(x_i) \varphi_m(X_k)$. Die Übergänge werden also hier durch statische Elektron-Kern-Wechselwirkungsglieder verursacht. Abgesehen von dem Verstoß gegen § 2, 2 muß man in Anbetracht der Ableitung des Impulserhaltungssatzes der Elektronen bei statischer Wechselwirkung fragen: Wie entsteht trotzdem in der BLOCH-Theorie unter Verwendung statischer (trägheitsloser) Wechselwirkungsglieder eine endliche Leitfähigkeit?

Die Antwort liegt in der ungerechtfertigten Verwendung thermodynamischer Methoden. Indem die durch statische Wechselwirkung bedingten Übergänge als zeitabhängige Übergänge aufgefaßt werden, zum Objekt einer thermodynamischen Statistik gemacht werden und in die BOLTZMANNSCHE Stoßgleichung eingehen, entsteht eine vollkommene Irreversibilität der Streuprozesse.

Man darf sich demnach nicht täuschen: Die Leitfähigkeit oder die Irreversibilität der Streuprozesse ist nicht die Folge der Verwendung statischer Wechselwirkungsglieder, sondern sie ist eine Folge der thermodynamischen statistischen Gleichungen, die nur Streuprozesse ohne Umkehrbarkeit zulassen^{1b}.

^{1a} A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handb. d. Physik 24/2.

^{1b} F. BOPP, Z. Naturforsch. 9 a, 579 [1954].

Offensichtlich kann man also mit beliebigen Übergangswahrscheinlichkeiten eine Leitfähigkeitstheorie erhalten. Jedoch ist vom Problem her die Anwendung beliebiger Übergangswahrscheinlichkeiten nach § 2, 1 eingeschränkt, die Frage nach der richtigen Wahl der Störung entscheidet sich rasch: *Dort, wo ein Erhaltungssatz gilt, ist die Anwendung der Störungsrechnung und nachfolgender thermodynamisch-statischer Rechnung verboten*, weil Ergebnisse entstehen, die im Widerspruch zum Erhaltungssatz sind.

Gilt also der Impulserhaltungssatz für die Elektronen bei statischer (trägheitsloser) Elektron-Kern-Wechselwirkung, so darf diese Wechselwirkung nicht thermodynamisch irreversibel behandelt werden. Als irreversible Elemente dürfen nur solche Wechselwirkungen in die thermodynamische Statistik eingeführt werden, für die sich kein Erhaltungssatz mehr angeben lässt. Dies ist bei den Trägheitsgliedern der Fall, aber nicht bei den statischen Gliedern. Die endliche Leitfähigkeit ist demnach ein dynamischer Effekt, und eine Leitfähigkeits-Theorie mit statischer Wechselwirkung ist falsch, weil sie im Widerspruch zu einem Erhaltungssatz des Elektronensystems steht.

An solchen Phänomenen, die einen schwierigeren quantenmechanischen Charakter tragen, mußte die Fehlerhaftigkeit der Leitfähigkeits-Konzeption mit statischer (trägheitsloser) Wechselwirkung offenbar werden. Das eindrucksvollste Beispiel dafür bietet die Supraleitung, deren Deutung bisher gerade an dieser Frage gescheitert ist. Wir werden dies im folgenden Paragraphen genauer verfolgen.

§ 4. Supraleitung

Wir wollen hier noch kurz auf das Problem der Supraleitung vom Standpunkt der neuen Konzeption der Leitfähigkeit eingehen. Dabei setzen wir die Kenntnis des experimentellen Sachverhaltes voraus.

Die neueren Arbeiten über die Supraleitung lassen sich von den Grundlagen her nach zwei Aspekten mit je zwei großen Gruppen einteilen: Die Hypothese der spontanen Ströme und die diamagnetische Hypothese, als die zwei Gruppen des ersten Aspekts, und die Berücksichtigung oder Nichtberücksichtigung der Elektron-Kern-Wechselwirkung, als die Gruppen des zweiten Aspekts.

Es bedarf nicht erst eines experimentellen Hinweises auf den Isotopieeffekt, um einzusehen, daß

alle Arbeiten ohne Berücksichtigung der Elektronen-Kern-Kopplung grundsätzlich in der Aufklärung des Phänomens versagen müssen. Die Theorie der Leitfähigkeit ist eine Theorie der Wechselwirkung von Gitter und Elektronen und ihres gegenseitigen Energie- und Impulsaustausches. Wenn dieser Austausch durch Definition aus der Theorie ausgeschlossen wird, so kann der Anspruch auf eine Begründung der Leitfähigkeit nicht erhoben werden, weil ein mitbestimmendes Teilsystem des Ganzen gar nicht in einem solchen Modell vorhanden ist. Die Nichtberücksichtigung der Kopplung bedeutet eine unendliche Leitfähigkeit, weil im Elektronensystem allein der Erhaltungssatz des Gesamtimpulses besteht. Die Autoren dieser Richtung nehmen demnach die erst zu beweisende Tatsache von vornherein in die Theorie auf. Dadurch kann aber dem Problem nicht nahegekommen werden. Immerhin besitzen einige dieser Untersuchungen einen partiellen Wert, da für die Existenz eines supraleitenden Zustandes bestimmte Elektronenwellenfunktionen verantwortlich sein müssen, wie die Auswahl von supraleitenden Metallen innerhalb der Metalle überhaupt beweist. Die Nichtberücksichtigung der Elektron-Gitter-Kopplung in der einen Gruppe des zweiten Aspekts deckt sich mit den Arbeiten über spontane Ströme aus dem ersten Aspekt.

Diese Kombination tritt am Beginn der neueren Entwicklungen auf. Ausgehend von einer Kritik der Auffassung der spontanen Ströme entwickelte LONDON in einer fundamentalen Arbeit² die Grundauffassung der diamagnetischen Hypothese. Die Bedeutung des Magnetfeldes wird darin erkannt und in die Elementartheorie aufgenommen. In einem einfach zusammenhängenden Leiter ist das äußere Magnetfeld für die Aufrechterhaltung des supraleitenden Zustands erforderlich, im Fall eines zweifachen Zusammenhangs der Leiterform, eines Ringes, wirkt das Eigenfeld des Stromes auf den Ring zurück, wie ein äußeres Feld, und stabilisiert den supraleitenden Zustand. In diesem Sinne ist die Supraleitung ein relativistischer Effekt, weil neben den COULOMBSchen Wirkungen auch noch die Magnetfelder bewegter Ladungen in die Theorie aufgenommen werden müssen. Die diamagnetische Hypothese LONDONS ist aber noch mit der Nichtberücksichtigung der Elektron-Gitter-Kopplung kombiniert. Einen Schritt weiter gehen die Arbeiten von FRÖHLICH

² F. LONDON, Phys. Rev. 74, 562 [1948].

und BARDEEN³, die die diamagnetische Auffassung kombinieren mit der Elektron-Gitter-Kopplung. Damit ist vom Standpunkt der Aspekt- und Gruppeneinteilung die für das gegenwärtige Stadium sicher am weittragendste Auffassung der Grundprinzipien erreicht. Jedoch kann von einer beweiskräftigen theoretischen Ausarbeitung nicht gesprochen werden. Zwar wird die diamagnetische Hypothese zugrunde gelegt, aber nur höchst oberflächlich durch Betrachtungen der Gesamtenergien einbezogen, und ähnliches gilt für die Aufnahme der Elektron-Gitter-Kopplung. Wir verweisen auf die zusammenfassende Darstellung von GINSBURG⁴, in der die Kritik im einzelnen durchgeführt wird. Während jedoch in der Durchführung der diamagnetischen Hypothese, d. h. in der Aufnahme des Magnetfeldes in die Gesamtkonzeption, nur zu grob vorgegangen wird, so daß die tatsächlich mikroskopischen Wirkungen des Magnetfeldes gar nicht untersucht werden und man daher besser von einer Elektron-Gitter-Kopplungstheorie allein sprechen sollte, wird in der Elektron-Gitter-Kopplung selbst ein entscheidender Fehler gemacht, der über die von verschiedenen Seiten vorgetragene Kritik der Rechnungen hinausgeht: Die Autoren verwenden alle eine Leitfähigkeitstheorie mit statischer Kopplung. Wir haben in den vorangehenden Paragraphen ihre Fehlerhaftigkeit nachgewiesen.

Mit Hilfe einer solchen Auffassung versuchen FRÖHLICH und BARDEEN den Nachweis zu erbringen, daß in der Kombination eines stromtragenden Zustandes mit der Magnetfeldenergie ein Energieminimum des Gesamtsystems entsteht. Auf eine Kritik des Beweises der Erhaltung des stromtragenden Zustandes wollen wir hier nicht weiter eingehen (FRÖHLICH läßt z. B. in seiner Näherung nur Wechselwirkungsprozesse zweiter Ordnung zu, was die virtuelle Abgabe und Wiederaufnahme eines Photons durch ein Elektron bedeutet, und schließt dadurch vom Verfahren der Theorie her bereits den erstrebten Beweis der verschwindenden Elektron-Gitter-Wechselwirkung aus), vielmehr interessiert nur ein weiteres Symptom, das der FRÖHLICH- und BARDEENSchen Theorie gemeinsam ist: Das kritische Magnetfeld wird um 300–400% zu groß. BARDEEN schob dies

der nichtberücksichtigten COULOMB-Wechselwirkung zu. Seine neueste Arbeit zeigt, daß diese Hypothese nicht zutrifft. Die Aufnahme der COULOMB-Energie verändert die Energiebilanz bezüglich der Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur unmaßgeblich und damit ebenso unmaßgeblich den Wert des kritischen Magnetfeldes. Dieser nunmehr rätselhafte Befund läßt von unserem Standpunkt eine leichte Deutung zu: Die falsche Elektron-Gitter-Wechselwirkung führt, wenn die Wechselwirkungsenergie in die Energiebilanz aufgenommen wird, zu einem falschen Wert des kritischen Magnetfeldes.

Damit schließen wir unsere Beschreibung des gegenwärtigen Standes der Supraleitungstheorie ab und bemerken zum Schluß, daß es die kommende Aufgabe ist, das Magnetfeld bereits in die mikroskopische Theorie einzubeziehen und die neue, in § 1 und § 2 geschilderte Konzeption der Leitfähigkeit für die Elektron-Gitter-Wechselwirkung zu verwenden. Der supraleitende Zustand muß dann als ein stromtragender stationärer Zustand der adiabatischen Näherung erscheinen, für den die Korrektionsglieder der zweifachen Störung durch Elektronenträgheit und Magnetfeld verschwinden, d. h. sich gegenseitig aufheben, so daß im Gegensatz zum feldlosen Fall keine Übergangswahrscheinlichkeit in stromlose und Gitter-angeregte Zustände der adiabatischen Näherung mehr besteht.

Dies soll in weiteren Arbeiten geschehen. Eine genauere Untersuchung der Elektronenwellenfunktionen im Anschluß an das eben skizzierte Programm wird dann sehr wohl zu einer befriedigenden mikroskopischen Deutung des bisher theoretisch so schlecht verständlichen Erscheinungsbereichs führen.

Durch verschiedene Umstände war der Verfasser an einer früheren Publikation des vorangehenden Artikels gehindert. Inzwischen hat unabhängig davon ZIMAN⁵ eine Untersuchung der Leitfähigkeit in adiabatischer Näherung veröffentlicht. Da weder ein Prinzip der Leitfähigkeit aufgestellt noch eine Kritik der Leitfähigkeits-theorie mit statischer Wechselwirkung bei ZIMAN durchgeführt wird, hält der Verfasser in Anbetracht der Bedeutung des Gegenstandes diese weitere Publikation für gerechtfertigt.

Herrn Dr. SEEGER sei für die Anregung zur Publikation herzlich gedankt. Herrn Prof. Dr. SAUTTER und Herrn Dr. HAKEN danke ich für kritische Bemerkungen.

³ H. FRÖHLICH, Phys. Rev. **79**, 845 [1950]. — J. BARDEEN, Phys. Rev. **80**, 567 [1950]. — J. BARDEEN, Rev. Mod. Phys. **23**, 261 [1951].

⁴ W. L. GINSBURG, Fortschr. Phys. Bd. **I**, 101 [1953].

⁵ J. M. ZIMAN, Proc. Camb. Phil. Soc. **51**, 4, 707 [1955].