

Supraleitung und Elektronenpaar-Modell

Von HERMANN WEYERER *

(Z. Naturforsch. 13 a, 286—295 [1958]; eingegangen am 18. Dezember 1957)

Als die Supraträger werden nicht-fixierte[○] Elektronenpaare mit abgesättigten Spins, die wohl nur im Gitterverband existieren können, angesehen. Sie finden ihr Analogon in der Elektronenpaarbindung (Valenzbindung) bei vielen Erscheinungen der Festkörperphysik und der Chemie. Die Zahl dieser Elektronenmoleküle hängt u. a. von der Temperatur ab und führt zur Supraleitung, sobald ihre Dichte einen bestimmten Mindestwert erreicht hat. Auch eine Dissoziation der Elektronenpaare bewirkt den (sprunghaften) Übergang zur Normalleitung (Einzelelektronen). Der dichtbesetzbare Grundzustand, welcher die Supraphase repräsentieren soll, ist infolge der endlichen Dissoziationsenergie durch eine Energielücke von der Normalphase getrennt. Der sehr geringe, der Sprungtemperatur entsprechende Betrag dieser Bindungsenergie kommt vom Standpunkt dieses Elektronenpaarmodells aus gesehen, durch eine kollektive Wechselwirkung der Elektronenpaare mit dem Gitter zustande. Diese und die Resonanzwanderung sind quantitativ wohl recht schwierig zu fassen. Daher wurden zunächst qualitative Überlegungen angestellt (Abschnitt I). Sie reichen jedoch aus, um ein vereinfachtes anschauliches Modell spinabgesättigter, als Bosonen zu charakterisierender Elektronenpaare („Spinonmodell“) zu gewinnen, mit dessen Hilfe im II. Abschnitt versucht wird, die wesentlichen experimentellen Tatsachen der Supraleitung zu deuten. Durch Heranziehen der Spinvalenztheorie ergibt sich u. a. eine im großen und ganzen zutreffende Beziehung der Supraleitung mit dem Periodischen System. Es werden auch Zusammenhänge mit den bekannten phänomenologischen Theorien aufgezeigt und zwecks direkter Prüfung der Elektronenpaarvorstellung Tieftemperaturversuche z. B. an Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen vorgeschlagen. Abschnitt III enthält schließlich eine allgemeine Voraussetzung für Supraerscheinungen. — Die hier entwickelte Valenz- oder Elektronenpaar-Vorstellung erlaubt einen Anschluß des Phänomens der Supraleitung sowohl an die normale metallische Leitung als auch an die Erscheinung der Supraflüssigkeit des He II.

Die bisher bekannten mikroskopischen Theorien versuchen meist durch rechnerische Ansätze die Probleme der Supraleitung zu lösen. Dabei fehlt aber immer noch eine umfassende und zugleich einfache Grundidee vom supraleitenden Zustand wie auch von seiner Beziehung zur gewöhnlichen Leitfähigkeit. So muß man eingestehen, daß das Phänomen der Supraleitung bis jetzt nicht einmal qualitativ verstanden ist.

Nun wird man, wie im Abschnitt II aufgezeigt werden soll, bei der mikroskopischen Deutung der Supraleitung auf die Annahme eines Elektronenpaar-Modells geführt; es gestattet, auch die scheinbar widersprechenden experimentellen Ergebnisse auf einfache Weise zu koordinieren **. Bei der Verschmelzung dieses Elektronenpaar-Modells mit den heutigen, noch nicht abgeschlossenen Vorstellungen über den metallischen Zustand entstehen aber einige Schwierigkeiten (Abschnitt I). Angesichts der Kompliziertheit der Erscheinungen in der Festkörperphysik ist eine endgültige Lösung der Supraleitung

heute wohl noch nicht möglich. Daher muß man versuchen, vereinfachende Überlegungen durchzuführen. So entstand die Hypothese von nicht-fixierten Elektronenpaarbindungen, die sich im Supraleiter praktisch unbehindert bewegen, obgleich eine Paarbindung jeweils nur zwischen zwei lokalisierten Atomen wirkt. Die bisherigen sogenannten „supraleitenden Elektronen“ sind dann mit Elektronenpaaren identisch. Ihre Dissoziation bei der Sprungtemperatur $T_s \sim E_s/k$ vermittelt den Übergang zur Normalleitung. Wie durch die Vorstellung eines freien Elektronengases viele Metalleigenschaften erfaßt werden können, obgleich freie Elektronen als solche gar nicht existieren, so kann man in analoger Weise die Supraleitung durch quasifreie Elektronenpaare interpretieren. Inwieweit die darin enthaltenen Annahmen gerechtfertigt sind, soll im nächsten Abschnitt I abgeschätzt werden. Abschnitt III enthält noch eine allgemeine Bedingung für Supraerscheinungen, wie sie sich aus der BRAGGSchen Reflexionsbedingung herleitet ***.

* Braunschweig, Am Horstbleeke 36 a.

○ Praktisch freibewegliche.

** Die Vermutung, daß man den supraleitenden Zustand durch irgendwelche Gruppierungen von Elektronen beschreiben kann, wurde bereits von W. L. GINSBURG, Uspechi Fiz. Nauk **48**, 25 [1952]; Fortschr. Phys. **1**, 101 [1953]; M. R. SCHAFROTH, Phys. Rev. **96**, 1149 und 1442 [1954]; **100**, 463 [1955]; K. S. PITZER, Proc. Nat. Acad. USA **42**, 665 [1956]; J. BARDEEN, Phys. Rev. **81**, 829 [1951] und später ausgesprochen.

*** Im einzelnen sei auf die bekannten Monographien, z. B. auf E. JUSTI, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus, VANDENHOEK u. RUPRECHT, Göttingen 1948, auf M. v. LAUE, Theorie der Supraleitung, SPRINGER-Verlag Berlin u. Göttingen und besonders auf das S. FLÜGESCHE Handbuch der Physik (Beiträge von B. SERIN und von J. BARDEEN, Bd. 15 [1956]) verwiesen.



I. Die Valenzvorstellung der Supraleitung

Es gilt als sehr wahrscheinlich, daß einzelne, isolierte Elektronenmoleküle nicht existieren können. Dies kann sich grundlegend ändern, wenn man Elektronen betrachtet, die sich in Atomverbänden aufhalten. Zahlreiche Phänomene der Festkörperphysik und der Chemie bestätigen dies. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die wichtige Erscheinung einer Beweglichkeit von Elektronenpaaren (Valenzbindungen) längs konjugierter Doppelbindungsketten. So stellt man sich im Benzolring C_6H_6 einen Teil der (im Mittel anderthalbfachen) Valenzbindung als wirklich frei über den ganzen Ring beweglich vor, welche nach HÜCKEL¹ als quantenmechanische Resonanzerscheinung zwischen Elektronenanordnungen gleicher Energie beschrieben wird. Es resultiert ein scheinbar freier Umlauf von π -Elektronen.

Nun kann man die Bindungsart der zur Supraleitung befähigten Metalle als teilweise mit derartigen nicht-lokalisierten Valenzbindungen verwandt ansehen, wie in anderem Zusammenhang von DEHLINGER² oder von PAULING³ hervorgehoben wird.

Es gibt stets Gruppen von Atompaaren, deren gegenseitiger Abstand für eine quasihomöopolare („gerichtete“) Bindung geeignet ist. Die Zahl der verfügbaren Elektronen ist bei den in Frage kommenden Gittern stets kleiner als diese Möglichkeiten zur Valenzbindung. Bei diesen Gittern muß daher mit Resonanz- und Wanderungssphänomenen gerechnet werden, die im Prinzip der nicht-lokalisierten Bindung in der Chemie ähnlich sind. Überhaupt existieren, wie bekannt, sehr zahlreiche Übergänge zwischen den verschiedenen Bindungstypen.

Im einzelnen läßt sich dazu folgendes sagen: Eine Elektronenpaarbindung stellt eine tiefgreifende Änderung in der Elektronenkonfiguration der beteiligten Atome dar; sie muß im Gleichgewichtsfall die Gittersymmetrie stören. Eine Gitterumordnung darf aber nach dem FRANCK-CONDONSchen Prinzip erst nach Beendigung des Elektronenprozesses (Entstehung der Elektronenpaarbindung) einsetzen; sie kann demnach vermieden werden, wenn die Valenzbindung ständig auf- und abgebaut wird. Daraus ist zu schließen, daß eine ununterbrochene Oszillation oder Rotation dieser Elektronenpaarbindung wahr-

scheinlicher ist als eine lokalisierte Valenzabsättigung mit ihrer Rückwirkung auf die Gitterumgebung. Die Wahl der Atompartner richtet sich dabei nach den Gegebenheiten des Gitters (Struktur, Schwingungen, Fehlstellen, Fremdatome). Daher sind die wirksamen (stabilen) Elektronenpaarbindungen, obgleich sie eine quasifreie Beweglichkeit innerhalb ihrer Umgebung besitzen, doch mehr oder weniger stark im Gitter örtlich gebunden. Sie sind also nur in einer „Potentialmulde“ des Gitters, welche sich über eine gewisse Anzahl von Gitterbausteinen erstreckt („Wirkungssphären“), anzutreffen. Dabei hängt ihre Beweglichkeit (wohl exponentiell) von der Temperatur ab.

Die Dimensionen dieser Wirkungssphären lassen sich nach der Unschärferelation zu etwa $l \sim 10^{-6}$ cm abschätzen; dies gilt für Temperaturen des Sprungpunktes T_s und unter der Annahme, daß die Elektronenpaare der oszillierenden Valenzbindungen der Bose-Statistik gehorchen. Daher ist eine durchgehende Resonanzwanderung erst nach Überschreiten einer kritischen mittleren Dichte $n_g \sim l^{-3} \text{ cm}^{-3}$ möglich. Eine von außen wirkende Kraft, z. B. ein instationäres elektrisches Feld, veranlaßt dann eine Vorzugsrichtung der Elektronenpaar-Agitation und besorgt, falls $n \geq n_g$ ist, das plötzliche Einsetzen der Supraleitung.

Somit stehen der vereinfachenden Vorstellung von Elektronenpaaren, die sich innerhalb des Gitterverbandes (von nicht typisch metallischen Gittern) quasifrei bewegen, als einer möglichen Beschreibungsweise des Suprastromes wohl keine grundsätzlichen Bedenken entgegen. Doch verbleibt noch eine seit Entdeckung des Isotopeneffektes der Supraleitung bestehende bedeutende Schwierigkeit: Es kommt zwar die Supraleitung nach Ausweis des Isotopeneffektes als Folge starker Wechselwirkungen (E_A) der Elektronen mit dem Gitter zustande. Andererseits aber sprechen die Supraträger nach ihrer Entstehung auf Energien der Größe E_s an, wofür die Schwellenwertkurve für den Phasenübergang $N \rightleftharpoons S$ (Normalleitung \rightleftarrows Supraleitung) mit ihren kritischen Werten $k T_s$ bürgt. E_s ist um Größenordnungen kleiner als die Potentialschwelle E_A . Wie soll man diesen scheinbaren Widerspruch verstehen?

Wenn eine Elektronenpaarbindung, von einem Gitteratom aus gesehen, ihre Richtung ändert, also

¹ E. HÜCKEL, Z. Phys. **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931].

² U. DEHLINGER, Theoretische Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin 1955; J. Phys. Chem. Solids **1**, 279 [1957].

³ L. PAULING, Proc. Roy. Soc., Lond. A **196**, 343 [1949].

ihren zweiten Atompartner wechselt, so muß die eine Bindung aufgelöst werden, bevor die zweite (voll) aufgebaut ist. Man vermutet sofort, daß dabei ein Zustand durchlaufen wird, wo die Austauschwechselwirkung des Elektronenpaars (E_A) so stark herabgesetzt ist, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vermindert wird oder sogar verschwindet.

Bei den hier zu betrachtenden nicht-lokalisierten Elektronenpaarbindungen im Gitter kommen sicherlich zahlreiche Komplikationen hinzu. Jedenfalls aber treten Übergangsstadien auf, wo sich zwei Elektronen (I, II) dem Zentralatom (I) gegenüber so gestellt bzw. soweit genähert haben, daß demgegenüber ihre Entfernung zum zweiten Atompartner (II) angenähert gleich groß sind. Im Austauschintegral (veranschaulicht am einfachen Fall der Wasserstoffbindung; selbst hierfür aber sind bereits gewisse polare Anteile nachgewiesen!)

$$A = \int \psi_I(1) \cdot \psi_{II}(2) \cdot \psi_I(2) \cdot \psi_{II}(1) \cdot \left[\frac{1}{r_{I\text{III}}} - \frac{1}{r_{II1}} - \frac{1}{r_{I2}} + \frac{1}{r_{12}} \right] d\tau$$

nähert sich dann die Summe der beiden ersten Glieder im Klammerausdruck dem Wert Null. Ist nun der Elektronenabstand vom Kern (r_{12}) etwa gleich der Entfernung der beiden Elektronen voneinander (r_{12}), dann besteht die Möglichkeit, daß A verschwindet. Dieselbe Folgerung gilt für das COULOMBSche Abstoßungsglied. Wenn auf diese oder eine ähnliche Weise die Austauschanziehung der Elektronen gleich der COULOMBSchen Abstoßung wird, dann entfällt die elektrische Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die (viel schwächere) magnetische Wechselwirkung bleibt davon unberührt. Sie stellt demnach die verbleibende Kopplung der Elektronen dar und findet in der Schwellenwertenergie E_s des Supraleiters ihren Ausdruck.

In diesem Zwischenzustand ist also die Austauschenergie E_A auf den Wert der Kopplungsenergie $E_s \ll E_A$ herabgesunken. Dieser energetisch günstige Zustand wird vornehmlich dann realisiert, wenn eine Vielzahl gleichwertiger Nachbaratome vorhanden ist. Diese Voraussetzung ist bei den Supraleitern wegen der relativ hohen Koordinationszahl ihrer metallischen oder metallähnlichen Gitter im allgemeinen erfüllt. Man kann sich Potentialäler vorstellen, in welchen das Elektronenpaar sein jeweiliges Zentralatom umwandert; deren Lagen hängen u. a. auch von der Gitterstruktur ab und lassen einen Übergang

zum benachbarten Potential zu. In diesen Zwischenstadien reagieren die Elektronenpaare also bereits auf Energien der Größe E_s . Diese eigenartige, vom Isotopeneffekt für die Supraleitung geforderte Bedingung hat somit eine mögliche, qualitative Erklärung gefunden.

Die in diesem Abschnitt skizzierte Valenzvorstellung der Supraleitung dürfte in ihren Einzelerscheinungen umständlich zu berechnen sein. Für ihre Anwendung auf das Phänomen der Supraleitung genügt es aber, wenn man daraus, wie bereits angedeutet, ein vereinfachtes anschauliches Modell extrahiert: man geht von Elektronenpaaren aus, die im Gitter frei beweglich sind und die Supraleitung übernehmen. Diese idealisierten Teilchen sollen „Spinonen“ (Spin + Boson) genannt werden. Die Eigenschaften dieser Spinonenflüssigkeit ergeben sich aus dem oben Gesagten. Mit ihrer Hilfe soll jetzt ein mikroskopischer Deutungsversuch der Supraleitung unternommen werden.

Es ist vielleicht interessant, darauf hinzuweisen, daß diese Valenzvorstellung eine gewisse Ähnlichkeit mit den früheren Kontakttheorien besitzt. Man nahm an, daß sich im supraleitenden Zustand die Elektronenbahnen der einzelnen Gitteratome berührten und daß dadurch den Elektronen weite, widerstandslose Bahnen dargeboten würden. An die Stelle der Einzelelektronen treten jetzt, um bei diesem Bild zu bleiben, die Elektronenpaare mit ihren entsprechend größeren Wirkungssphären innerhalb der Gitteratomverbände.

II. Das Spinonmodell

Die Spinonen sind als Bose-Teilchen („b“) nicht fermi-entartet. Somit ist die Möglichkeit eröffnet, einen dicht besetzten Grundzustand einzunehmen und eine Analogie in der Beschreibung der Supraleitung und der Supraflüssigkeit zu erreichen.

1. Die aus zwei Elektronen bestehenden Spinonen besitzen, wie alle Zwei-Elektronen-Systeme (Positronium, H_2 , He), einen Singulett- und einen Triplettzustand, von denen der Singulettzustand (b_0 -Spinon) energetisch bevorzugt ist. Er entsteht, im Teilchenbild gesehen, durch Einfang von zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spinrichtungen (S-Grundzustand, PAULI-Prinzip). Stehen die Spins parallel (b_1 -Zustand), so existiert kein Minimum in der Potentialkurve; der b_1 -Zustand ist nicht stabil. Dies trifft auch zu, wenn die Bindungsenergie bei b_0 -

Zuständen nicht abgeführt werden kann. Die Elektronenspins üben also einen entscheidenden indirekten Einfluß auf die Bindung der Elektronenpaare aus.

Zur Spinonbildung ist im allgemeinen ein dritter Partner nötig, wofür vorzugsweise die Atomelektronen in Betracht kommen. Wenn man mit E_A die Größe der Austauschwechselwirkung der Elektronen im (gebundenen) Elektronenpaar bezeichnet, so muß $E_A > E_F$ sein, damit die Gitterfelder oder die Einzelelektronen mit ihrer FERMISCHEN Grenzenergie $E_F = (m/2) v_F^2 \sim 5 \cdot 10^{-12}$ erg die Elektronenpaarbindung nicht wieder zerstören. Daß überhaupt diese Potentialschwelle E_A durch die Einzelelektronen überwunden werden kann, liegt in der Unschärfebeziehung begründet. Denn wenn ein Elektron auf das Elektron eines Atoms und nach der Zeit Δt auf ein weiteres Elektron stößt, so braucht der Energiesatz nur bis auf $\Delta E \sim \hbar/\Delta t \sim \hbar v_F/10^{-8} \sim 10^{-11}$ erg erfüllt zu sein. $\Delta E = E_A$ ist, wie gefordert, größer als E_F .

2. Die stabilen Elektronenmoleküle (Spinonen), die sich im tiefsten Energiezustand befinden, werden für das Phänomen der Supraleitung verantwortlich gemacht. In ihrem Grundzustand sind sie keiner Wechselwirkung mit der Umgebung fähig. Sie bewegen sich, etwa durch ein nicht-stationäres elektrisches Feld beschleunigt, reibungslos im Gitter bzw. in ihren, in Abschnitt I skizzierten Potentialtälern, gewissermaßen im Schutz der jeweiligen Atome. Dabei gilt die Beschleunigungsgleichung von BECKER, HELLER und SAUTER⁴. Im Spinonbild gesehen, ist eine Wechselwirkung nur durch Stoßtausch untereinander möglich. Dabei findet wechselseitig ein Zersprengen und ein Aufbau von b_0 -Spinonen bzw. ein Austausch untereinander statt, wobei im Mittel die Gesamtzahlen n der Stoßpartner praktisch unverändert bleiben. Es existiert lediglich eine (wenn auch sehr geringe) Übergangswahrscheinlichkeit aus dem b_0 -Zustand: $(v_s \cdot n_s/v_F \cdot n_F)^2 \leq 10^{-12}$. Daher nimmt der elektrische Widerstand sehr kleine Werte an, ohne exakt Null zu werden. Als Widerstandverhältnis ist aus dem Experiment $R_s/R_n \sim 10^{-12}$ für $T = T_s$ abgeschätzt worden. Andererseits ist es gerade den Stoßprozessen zuzuschreiben, daß durch Vermittlung der instabilen b_1 -Zuständen und der n_F Einzelelektronen der Kontakt der Supraphase mit der Umgebung aufrechterhalten bleibt.

3. Die stabilen Spinonen zerfallen dann wieder in Einzelelektronen, wenn Energieresonanz zwischen den quasifreien Elektronenmolekülen besteht (Spinon-Spinon-Stoß, s. auch Punkt 5) und dabei die übertragene Energie eine zur Spinumkehr ($E_s \sim \mu^2/a_0^3$; μ = BOHRSCHEs Magneton, a_0 = „effektiver Abstand“ im Elektronenpaar) ausreichende Größe besitzt. Dies ist der Fall, wenn die Temperatur den Sprungpunkt $T_s \sim E_s/k$ übersteigt oder (und) ein magnetisches Feld H_s mit einem Energiebetrag entsprechender Größe einwirkt. Mit dem Auftreten der Spinumklappenergie E_s ist die schmale Energielücke zwischen dem N- und S-Zustand, deren Existenz durch die Experimente gefordert wird, erklärt. Daraus folgt z. B. auch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Supraphase. Für $E > E_s$ befindet sich der Supraleiter wieder im normalen, nicht-supraleitenden Zustand. Über die eigentlichen Vorgänge, die zum Energiewert E_s führen, ist im vorigen Abschnitt I berichtet.

Die Energie pro Elektronenpaar beträgt $E_s \sim k T_s \sim 10^{-16}$ bis 10^{-15} erg. Daraus erhält man formal einen effektiven (wirksamen) Elektronenabstand im Spinon von etwa $a_0 = 0,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Spinonenzahl für $T \rightarrow 0$ schätzt man aus der mittleren Energiedichte $H_s^2/8\pi = n_0 E_s \text{ cm}^{-3}$ mit $H_s^0 = 5 \cdot 10^2$ Gauß zu $n_0 = 10^{19}$ bis 10^{20} cm^{-3} ab.

Der Wert der kritischen Feldstärke bei der Temperatur Null, H_s^0 , verkleinert sich im Temperaturbereich $0 < T < T_s^0$ durch die (indirekt wirkenden) thermischen Zusammenstöße auf den Wert H_s . Der Zusammenhang der kritischen Daten T_s^0 (für $H=0$) und H_s^0 (für $T=0$) läßt sich durch

$$n_s(E_s - kT) \sim \frac{H_s^2}{8\pi} \text{ erg/cm}^3$$

kennzeichnen. Wenn die Zahl der Spinonen $n_s \sim e^{-(kT/E_s)}$ für die Temperatur T (mit $T < T_s$) grob durch $1 - n_s \sim T^3$ angenähert wird, dann folgt bekanntlich für die Schwellenwertkurve die häufig verwendete Beziehung:

$$\frac{H_s}{H_s^0} = 1 - \left(\frac{T}{T_s^0} \right)^2.$$

4. Mit fallenden Temperaturen $T < T_s$ verbleiben immer mehr Elektronenpaare im b_0 -Grundzustand, wo sie weder Energie noch Entropie transportieren. Andererseits ist bei $T = T_s$ die Energielücke E_s dauernd überbrückt und daher unwirksam geworden. Dieser Dissoziationsenergie der Elektronenpaare E_s entspricht eine Frequenz von etwa 10^{11} Hz, die durch

⁴ R. BECKER, F. SAUTER, G. HELLER, Z. Phys. 85, 772 [1933].

Absorptionsmessungen bestätigt zu sein scheint. Die Supraphase muß aber auch dadurch unterbunden werden können, daß bereits die Entstehung der Elektronenpaare am Gitter verhindert wird. So bleibt erwiesenemassen die Supraleitung bei hochfrequenten Wechselströmen von 10^{13} bis 10^{14} Hz aus. Dies wird so gedeutet, daß die zwischen E_A und E_s oszillierende Elektronenpaarbindung durch Resonanzwirkung gelöst wird. Demgegenüber vermochten niedrigere Frequenzen ($> 10^9$ Hz), ähnlich wie unterkritische Belastungsströme, die ebenfalls die Spineinstellung nur behindern, das Umwandlungsintervall lediglich zu verbreitern. T_s bleibt dabei unverändert. Im Gegensatz dazu wird T_s zu höheren Temperaturen verschoben, wenn mechanische Spannungen vorliegen (dünne Schichten, plastische Deformation, polykristalline Struktur). Man darf daraus schließen, daß hier die Elektronenpaarbildung erleichtert wird, was ja als eine Wirkung von Gitterfehlstellen ohne weiteres verständlich ist.

5. Der plötzliche Sprung des elektrischen Widerstandes bei einer gut definierten Temperatur T_s von nur wenigen Grad Kelvin stellt einen recht ungewöhnlichen Phasenübergang dar. Um ihn zu erklären, genügt nicht einfach die Annahme einer zeitlich anschwellenden Trägerwirkung. Vielmehr muß die Umwandlungswahrscheinlichkeit mit der bereits gebildeten Trägerzahl zunehmen. Das ist tatsächlich der Fall: Die Nullpunktsenergie verringert sich bei der Bildung des Elektronenpaares aus einzelnen Elektronen, da die normalleitenden FERMİ-Elektronen in die (nicht entarteten) Energiezustände der Spinonen herabsinken. Dies stellt eine Unterstützung des laufenden Überganges dar und hilft zugleich, seine räumliche Ausbreitung herbeizuführen. Die eigentliche spontane Phasenumwandlung $N \gtrless S$ aber tritt erst dann ein, wenn eine Mindestzahl $n_g \text{ cm}^{-3}$ an verfügbaren Elektronenpaaren vorhanden ist (s. Abschnitt I). Hier ist ihr gegenseitiger Abstand so klein geworden, daß die oszillierenden Valenzbrücken gegenseitig in Verbindung zu treten vermögen. Diese erst nach Erreichen der Grenzdichte n_g in Erscheinung tretende Wanderung von Supraträgern mag formal so dargestellt werden, daß den Spinonen eine mittlere Lebensdauer von $\tau = \hbar/E_s$ zugeschrieben wird. Den Wert für n_g schätzt man mit $v_s = (k T_s/m)^{1/2}$ zu

$$n_g \sim (v_s \cdot \tau)^{-3} \sim (m k T_s 4 \pi^2 / h^2)^{1/2} \\ \sim 1,4 \cdot 10^{16} T_s^{1/2} \text{ cm}^{-3}$$

und die mittlere freie Weglänge l zu

$$l(n_g) \sim h / (4 \pi^2 m k T_s)^{1/2} \sim 10^{-6} \text{ cm}$$

ab. Die EINSTEIN-Kondensation würde ähnliche Zahlenwerte ergeben. – Ist $n_s^* < n_g$, dann sind die Spinonen voneinander isoliert und man kann diesen Anteil der Spinonen als elastisch zusammenstoßende Elektronen auffassen; dies entspricht dem normalleitenden Zustand. Für $n_s^* < n_g$ (oder für $T > T_s$) bleibt also die Supraleitung aus. Andererseits übt auch diese Spinonenanzahl n_s^* auf die Metalleigenschaften einen merklichen Einfluß aus, was man etwa am HALL-Effekt bei Annäherung an den supraleitenden Zustand oder am Widerstandsminimum von Nichtsupraleitern (z. B. Gold nicht zu hohen Reinheitsgrades) erkennt. Im übrigen findet die Bildung von Elektronenmolekülen bei jeder Temperatur statt. Bei $T > T_s$ kommt jedoch ihre Wirkung derjenigen von instabilen Stoßpaaren, also von normalleitenden Einzelelektronen gleich.

6. Im Spinonbild sind die Elektronenpaare in ihrem Grundzustand bezüglich der Spin- und Bahnmomente abgesättigt, weshalb ein Magnetfeld ein diamagnetisches Moment induziert. Als freibewegliche Teilchen schirmen sie daher das äußere Magnetfeld vom Supraleiter ab (MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt). Der gemessene LANDÉ-Faktor mit seinem experimentell ermittelten Wert 1 rechtfertigt die Annahme eines Bahnmagnetismus.

Rein formal folgt aus dem bekannten Ausdruck für die Suszeptibilität von Molekülen mit Z Elektronen

$$\chi = - \frac{Z e^2}{6 m c_0^2} \cdot r^2 = - 4,7 \cdot 10^{-14} Z r^2$$

für den Fall eines idealen Diamagnetismus ein mittlerer „Molekülradius“ $r = 10^{-5}$ bis 10^{-6} cm, welcher etwa mit der gemessenen Eindringtiefe δ des Magnetfeldes übereinstimmt. Für fixierte Spinonen ($Z = 2,2 r = 0,5 \cdot 10^{-8}$ cm) erhält man $\chi_e = -0,5 \cdot 10^{-30}$, für frei bewegliche Spinonen aber den Wert

$$|\chi_s| = \frac{R_n}{R_s} |\chi_e| \sim 10^{-18}$$

und schließlich für $T = T_s$

$$n_g \cdot \chi_s \sim - \frac{1}{4\pi} .$$

Die diamagnetische Suszeptibilität wächst ja im Verhältnis der freien Beweglichkeit ihrer Träger, also mit dem Widerstandsverhältnis $R_n/R_s \sim 10^{12}$ für $T = T_s$ an. Sollte R_n/R_s größer als 10^{12} sein, so be-

deutet das nur, daß zur vollständigen Feldverdrängung nicht alle vorhandenen Supraträger benötigt werden.

Die Größe δ_0 der Eindringtiefe des äußeren Magnetfeldes in das Innere des Supraleiters für $T \rightarrow 0$ erhält man aus der Unschärferelation $2m v_s \cdot \delta \sim \hbar$ und der Spinongeschwindigkeit $v_s = (kT/m)^{1/2}$. Aus $T = 1$ bis 10^0 K resultieren v_s -Werte zwischen $3 \cdot 10^5$ und 10^6 cm/s. Die Eindringtiefen liegen also in Übereinstimmung mit dem Experiment zwischen 10^{-5} und 10^{-6} cm. Innerhalb dieser Eindringtiefe δ besitzen die n_0 Spinonen die Nullpunktsenergie $n_0 E_0(\delta_0) \sim n_0 \cdot \hbar^2/4m \delta_0^2$. Die Eindringtiefe bleibt auf die Oberflächenschicht beschränkt, sofern genügend Supraträger zur Verfügung stehen. Sie wird nur in der Nähe der Sprungtemperatur von der Zahl der Spinonen bestimmt und wächst für $T \rightarrow T_s$ sehr stark an. Die Temperaturabhängigkeit verläuft, da $\delta^2 \sim 1/n_s$ und $1 - n_s \sim \int c_s dT/E_s$ beträgt, gemäß

$$\delta \sim \frac{\delta_0}{\sqrt{1 - (T/T_s)^4}}.$$

Dieselbe Abhängigkeit erhalten CASIMIR und GORTER⁵ in ihrem Zwei-Flüssigkeitsmodell. Sie ist experimentell gut gesichert.

7. Für eine frei bewegliche Spinonenflüssigkeit im Metall folgt aus der Gleichgewichtsbedingung zwischen der COULOMBSchen Abstoßungskraft e^2/L und dem Nullpunktsdruck der Oberflächenschicht ($\delta = 5 \cdot 10^{-6}$ cm) die Größe

$$L = \frac{e^2 \cdot 4m \delta^2}{\hbar^2} \sim 10^{-2} \text{ cm.}$$

Als seitliche Ausdehnung von gewachsenen supraleitenden Lamellen gibt das Experiment ebenfalls $L \sim 10^{-2}$ cm an. Die Wachstumsgeschwindigkeit v_w läßt sich unter Verwendung der Gitterkonstanten d aus $M v_w^2/2 = (L/d)^2 m v_w^2 \sim k T_s$ mit $v_w \sim \sqrt{10^{-15}/10^{-27} \cdot 10^{11}} \sim 3$ cm/s abschätzen; dies stimmt ungefähr mit den gefundenen Werten von etwa 10 cm/s überein.

Die in der Literatur als Kohärenzlänge⁶ bezeichnete Dimension $D \sim 10^{-4}$ cm leitet man aus der Beziehung $e^2/D = kT_s$ her. Aus dieser Interpretation folgt, daß nahe dem Sprungpunkt die Abmessung $2 \cdot 10^{-4}$ cm die obere Grenze darstellt, von der ab die COULOMBSche Energie durch die thermische

Energie überkompenziert wird. Übersteigen die Probendimensionen die Kohärenzlänge D , so fehlt die strenge Lokalisation der Supraträger in der Nähe der Oberfläche, und eine Art Wirbelstrombildung der Supraströme j_s ins Innere hinein muß die Folge sein. Sie kann schließlich zu $\sum j_s = 0$ führen, wo also der Suprastrom praktisch nicht mehr als solcher in Erscheinung tritt. Nach Anlegen eines Magnetfeldes bildet sich dagegen wieder eine Oberflächenschicht der Tiefe δ aus; dann wird die Lamellendicke L bevorzugt. L ist im Gegensatz zu D fast temperaturunabhängig; D dagegen wächst für $T < T_s$ an.

Körper mit Ausmaßen kleiner als D vermögen demnach, wie auch experimentell sichergestellt ist, bei $H = 0$ sprunghaft und ohne Zwischenstufen eine Umwandlung N \rightleftarrows S auszuführen; die Sprungtemperatur ist dieselbe wie bei Supraleitern mit beispielsweise hundertmal kleineren Abmessungen. Würde man die Spinonen unter diesen Verhältnissen irgendwie beschleunigen, z. B. auch mechanisch durch Rotation des Supraleiters, so ist nach diesem Bild zu vermuten, daß sich bereits ohne Magnetfeld ein Suprastrom j_s an der Oberfläche ausbilden würde. Demgegenüber verlangt die LONDONSche Gleichung

$$\text{rot} \frac{m}{e^2 \cdot n_s} j_s = - \frac{1}{c} \mathfrak{H}$$

stets eine Verknüpfung von j_s und H . Die hierbei zum Ausdruck kommende diamagnetische Beschreibungsweise dürfte demnach für den Supraleiter keine notwendige, sondern eine vielfach mögliche und nützliche Näherung darstellen.

Freie Supraströme müßten einem, auch von außen aufgeprägten normalleitenden Strom (Belastungsstrom, Zentrifugalkraft, Kapillarwirkung des Zwischenzustandes usw.) ausweichen können. Dadurch kommt eine Zirkulation der Ströme zustande, deren Wirkung aber grundsätzlich von spontanen Nullströmen verschieden ist, weil sie sich nicht gegenseitig kompensieren. Es ist somit im Zwischenzustandsgebiet eine dem Fontäneneffekt der Suprafüssigkeit analoge Erscheinung zu erwarten.

8. Der Diamagnetismus der supraleitenden Phase ist im Spinonmodell das Ergebnis sowohl der praktisch reibunglosen Spinonenbeweglichkeit im Gitter als auch der Existenz von (abgesättigten) S-Grundzuständen der b_0 -Spinonen. Oszillationen des Elek-

⁵ C. J. GORTER u. H. G. B. CASIMIR, Physica **1**, 306 [1934]; Phys. Z. **35**, 963 [1934].

⁶ A. B. PIPPARD, Phil. Mag. **43**, 273 [1952]; Proc. Roy. Soc., Lond. A **216**, 547 [1953].

tronenpaars nach der Valenzvorstellung (s. Abschnitt I) können analog gedeutet werden. Es hängen somit die für die Supraleitung charakteristischen elektrischen und magnetischen Erscheinungen engstens miteinander zusammen. Beschreibungsversuche, die nur den einen der beiden Aspekte zu ihrer Grundlage machen, müssen zwangsläufig unvollständig bleiben. Im übrigen stellen beide Hauptmerkmale der Supraleitung, das Verschwinden des elektrischen Widerstandes und der ideale Diamagnetismus, verschiedene Grenzfälle derselben MAXWELLSchen Gleichungen dar. Beide zusammen können also nicht gleichzeitig durch die MAXWELLSche Elektrodynamik umfaßt werden; diese wird für die Supraleitung eine gute Näherung abgeben, aber grundsätzlich keinen Anspruch auf exakte Beschreibung erheben dürfen.

9. Auch der Isotopeneffekt⁷ folgt sofort aus dem Spinonmodell. Man kann ihn durch die Beziehung

$$M^x \cdot T_s = \text{const} \quad (\text{für } H = 0)$$

beschreiben. M bedeutet die Masse des Gitteratoms; der Exponent x wurde zu etwa 0,5 bestimmt.

Die Supraleitung wird durch die Erzeugung von Elektronenpaaren am Ionengitter (und dem nachfolgenden Lawinenmechanismus bei T_s) eingeleitet. Die mittlere Amplitudenweite \bar{x} von oszillierenden Gitteratomen läßt sich bekanntlich durch

$$\bar{x} = \frac{\hbar}{2\pi k\Theta} \sqrt{\frac{kT}{M}} = \frac{1}{2\pi r_M} \sqrt{\frac{kT}{M}}$$

annähern (Θ DEBYEsche Temperatur). Das Amplitudenquadrat der Gitterbewegung ist also proportional zu $1/M$. Weil nun experimentell die Unabhängigkeit des Verhältnisses H_s^0/T_s^0 vom Isotopenge wicht sichergestellt wurde, folgt aus der Energiedifferenz der beiden Phasen, $(H_s^0)^2/8\pi$ pro cm³, die Proportionalität zu $1/M$ und somit der Isotopeneffekt. Die hierbei verwendeten thermodynamischen Beziehungen können als die sichersten phänomenologischen Überlegungen gelten; sie werden in der Supraleitung sogar quantitativ erfüllt.

10. Der Zusammenhang der Supraleitung mit dem Periodischen System der Elemente ergibt sich durch Heranziehen der Spinalenztheorie (HUND⁸). Wenn dabei die Atomgrundzustände von freien Atomen betrachtet werden, so ist das sicherlich eine starke Vereinfachung; sie wird aber in etwa gerechtfertigt, wenn die homöopolare Bindung bei der Entstehung

von Elektronenpaaren eine relativ große Gitterstörung darstellt.

In Anlehnung an die Vorstellung vom bindenden und lockernden Elektronenpaar in der chemischen Bindung muß geschlossen werden, daß Elektronenpaare am Gitter im allgemeinen um so häufiger entstehen, je größer die Zahl der unabgesättigten Valenzelektronen der Gitteratome ist. Trifft ein Elektron dagegen auf eine abgeschlossene Elektronenschale, so könnte nur dann eine Elektronenpaarbildung stattfinden, wenn es unter Aufwendung von Energie einen höheren Zustand einnehmen würde: Sie unterbleibt daher bei abgeschlossener Schale, so z. B. bei den unedlen Metallen Be, Mg usw.; für diese existiert (im Grundzustand) insbesondere auch keine s²—s²-Austauschbindung. Eine Supraleitung wird daher nicht ausgebildet. Demgegenüber besitzen Elemente mit unvollständig aufgefüllten Unterschalen (d-Schalen bei V, Zr, Nb, La, Ta, Th, U) die Möglichkeit zur Supraleitung, wie sich dies wegen der Bedeutung der Gitterstöße für die Spinerzeugung ohne weiteres ergibt. Von den Übergangsmetallen bleibt die Eisengruppe infolge parallel ausgerichteter Elektronen-spins in der d-Unterschale bzw. der 3d—4s-Kopplung normalleitend, ebenso deren Nachbarelemente (wie Mn, z. Tl. auch Cr), welche durch die chemische Schrägbeziehung oder durch ihr quasi-ferromagnetisches Verhalten mit der Eisengruppe verbunden sind.

Wenn man von den Halbleitern Si und Ge und vielleicht auch von den nicht mehr als typisch metallisch geltenden Elementen Sb und Bi absieht, so verbleiben als Nicht-Supraleiter noch die einwertigen unedlen Metalle (Li, Na, usw.) und die Edelmetalle (Cu, Ag, Au). Hier müßte man, sofern die Atome nicht völlig ionisiert sind, grundsätzlich das Entstehen eines bindungsfestigenden Elektronenpaars erwarten, auch wenn die Bindung recht schwach ausfällt. Doch fehlt bei diesen kugelschalensymmetrischen s-Elektronen wegen $l=0$ ein spinausrichtendes inneres Feld. Wegen dieser Entartung der b₀- und b₁-Spinonen entfällt also auch die Energielücke zwischen der supraleitenden und der normalleitenden Phase („zerfallende Elektronenpaare“). Diese Elemente, als typische Vertreter der normalen Elektronenleitung bekannt, weisen daher keine Supraleitung auf. Im Hinblick auf die Valenzvorstellung (s. Abschnitt I) sei in diesem Zusammenhang daran

⁷ E. MAXWELL, Phys. Rev. **78**, 447 [1950]; C. A. REYNOLD, B. Serin et al., Phys. Rev. **78**, 487 [1950].

⁸ F. HUND, Handb. Physik XXIV/1, 683 [1933].

erinnert, daß in typisch metallischen Gittern auch mit einem Valenzbindungsanteil nicht gerechnet wird².

Tritt dagegen bei der Elektronenpaarbildung ein Elektron mit von Null verschiedenem Bahndrehimpuls l hinzu, dann ist diese $b_0 - b_1$ -Entartung wieder aufgehoben. So wurden z. B. Ag_3Sn oder CuS als supraleitende Legierungen oder Verbindungen nachgewiesen. Selbst Au_2Bi mit seinen beiden normalleitenden Komponenten zeigt Supraleitung. Eine analoge Wirkung auf die $b_0 - b_1$ -Entartung, wie sie durch eine spezifische Zulegierung erzielt wird, müßte nach diesen Vorstellungen auch das Anlegen eines äußeren, konstanten und unterkritischen Magnetfeldes hervorrufen.

Die höchsten Sprungtemperaturen findet man bei Elementen mit hohen Multiplizitäten ihrer Atomgrundzustände vor. So erleichtern Komponenten wie N, C, Si, P usw. das Auftreten der Supraleitung. Auffallend hohe Übergangstemperaturen treten auf, wenn alle beiden Partner große Multiplizitäten besitzen ($T_s = 10$ bis 23°K bei Nb-Verbindungen).

Die hexagonalen Elemente Zn, Cd und Hg aus der Gruppe der Metalle zweiter Art besitzen im freien Grundzustand abgeschlossene äußere s-Schalen, zeigen aber dennoch Supraleitung. Hier liegen wohl, hervorgerufen durch die Gitterstruktur und ein Überlappen der s- und p-Bänder, Verhältnisse vor, die sie von den Zweielektronen-Atomen der unedlen Metalle unterscheiden und sie zur Supraleitung befähigen; sonst wäre ja auch die normale Elektronenleitung dieser hexagonalen Gruppe nicht verständlich. Im übrigen ist, wie bereits erwähnt, diese einfachste Valenzregel nur bedingt anwendungsfähig. Immerhin dürfte, genau wie bei der chemischen Bindung, die Stärke der Kopplung vom Überlappungsgrad der Elektronenwolken abhängen. Das bedeutet eine Bevorzugung etwa der p-Elektronen.

Inlosem Zusammenhang mit der Sprungtemperatur wird das pro Elektron verfügbare Volumen stehen (MEISSNER-SCHUBERT-Diagramm), nimmt es doch im allgemeinen mit der chemischen Wertigkeit (Zahl der ungepaarten äußeren Elektronen) ab.

11. Mit wachsender Spinonendichte verarmt das Gitter immer mehr an Einzelelektronen. Würde schließlich die Elektronengeschwindigkeit vom Wert $v_F = 10^8 \text{ cm/s}$ auf die thermische Geschwindigkeit $v_s = 10^6 \text{ cm/s}$ vermindert worden sein, so würden die Elektronen mit den Spinonen in Resonanz treten

($m v_s^2$). Dies könnte u. U. zu einer völligen Isolation der supraleitenden Spinonen vom Gitter führen, die offenbar in Widerspruch zu allen Erfahrungen steht. Nun stellt sich einer solchen weitgehenden Umwandlung der Elektronen in Elektronenpaare auch der Virialsatz entgegen. Er besagt, daß die potentielle Energie der Gesamtheit eines Systems von (geladenen) Teilchen zunimmt, wenn die kinetische Energie der Elektronen abnimmt:

$$2E_{\text{kin}} = -E_{\text{pot}} \quad \text{und} \quad E_{\text{tot}} = -E_{\text{kin}}.$$

Die kinetische Energie der Restelektronen darf aber nicht wesentlich vermindert werden; sonst müßte ja auch die (metallische) Bindung wesentlich lockerer werden und diese Annahme verbietet u. a. auch der experimentelle Befund, wonach die Identität des Kristallgitters oberhalb und unterhalb von T_s gewahrt bleibt. Nun beträgt der Anteil n_F' der „aktiven“ FERMI-Elektronen bei der Sprungtemperatur T_s :

$$n_F' \sim n_F \cdot \frac{T_s}{T_F} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Von derselben Größenordnung muß daher auch die maximale Spinonendichte n_0 für $T \rightarrow 0$ sein. Dieser Wert stimmt etwa mit dem früher gewonnenen überein.

12. Im supraleitenden Zustand tritt also neben der Elektronenflüssigkeit (m, e) eine Spinonenflüssigkeit ($2m, 2e$) auf. Letztere wird nicht nur aus Leitungselektronen bestehen, sondern auch einen gewissen Anteil an Atomelektronen („neuen Elektronen“) aufweisen, welcher durch die Bildung von Elektronenpaaren am Gitter bedingt ist.

Man kann von einer quasikristallinen Spinonenflüssigkeit mit einer aufgelockerten Gitterordnung sprechen, um damit in vereinfachter Art den supraleitenden Zustand zu beschreiben. Eine Anordnung in starren Flächen- oder Raumgittern verbietet schon der Virialsatz (s. auch FRENKEL⁹). Ebenso sind längere supraleitende Fäden nicht stabil genug (BETHE¹⁰). Die Experimente weisen zwar örtlich festgelegte Suprabahnen im Zwischenzustand nach; auch mögen „eingefrorene“ Supraströme zur Erklärung von Keimeffekten herangezogen werden; allgemein aber existieren keine spontanen makroskopischen Ströme. Vielmehr muß man sich diese „weiche“, quasikristalline Anordnung besonders bei tiefsten Temperaturen recht fest mit dem Gitter

⁹ J. FRENKEL, Z. Phys. **29**, 214 [1924]; **49**, 31 [1928].

¹⁰ H. BETHE, Handb. Physik XXIV/2, Elektronentheorie der Metalle [1933]; Z. Phys. **71**, 205 [1931].

verbunden vorstellen. Der Spinonenagitation (bzw. der räumlichen Unschärfe der oszillierenden Elektronenpaarbindungen gemäß Abschnitt I) überlagert sich die von außen aufgeprägte (Mindest-) Kraft. Die davon erfaßten Spinonen werden in kurzen Schritten bis zu benachbarten Partnern getrieben, an die sie den zusätzlichen Impuls weitergeben (vgl. auch den Versetzungsmechanismus der plastischen Deformation oder das Theorem von TORRICELLI). Dadurch bilden sich fortschreitende Wellenbewegungen unter den Elektronenpaaren aus, die keinen Wanderungswiderstand zeigen, aber mit einem effektiven Ladungstransport verbunden sind. Eine derartige Stafettenbewegung kann, in Übereinstimmung mit dem Experiment, mühelos Hindernisse mit nicht zu großer Ausdehnung (Fehlstellen im Metallgitter usw.) überwinden, aber nicht mehr z. B. größere Kerben umgehen, die an der Oberfläche von Supraleitern gelegen sind. Die Hemmung hängt u. a. exponentiell von der Temperatur, aber auch vom Ordnungsgrad der Umgebung ab. Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit z. B. mit der Beweglichkeit von Moleküllgruppen innerhalb eines Molekülgitters, die bisher nicht recht verstanden worden war.

Der Suprazustand ist demnach nicht durch eine geometrisch besonders volkommene Gitterordnung ausgezeichnet. Sie müßte sich u. a. in einer überaus starken Strukturempfindlichkeit äußern, die in diesem Ausmaß keinesfalls beobachtet wurde. Die Entropiedifferenz zwischen der normalleitenden und der supraleitenden Phase, aus der man auf einen derartigen Ordnungszustand schließen könnte, ist in der Hauptsache durch die Elektronenpaarbildung bedingt. Es liegt also im Supraleiter bei $T \sim T_s$ ein besonderer Ordnungszustand vornehmlich bezüglich Zweiergruppen vor, worauf auch der Phasenübergang zweiter Ordnung bei $T = T_s$ und $H = 0$ hinweisen dürfte.

III. Eine allgemeine Voraussetzung für reibungsfreies Wandern

Die Phänomene der Supra-Erscheinungen lassen sich auch noch unter einem allgemeineren Gesichtspunkt behandeln. Man hat als eine von mehreren Voraussetzungen nach der Bedingung zu fragen, wann geladene oder ungeladene Teilchen durch ein vorgegebenes Gitter oder Kristallgefüge ungehindert diffundieren können. Dies ist dann der Fall, wenn die BRAGGSche Reflexionsbedingung

$$2d \sin \vartheta = \lambda$$

(d maximaler Gitterabstand) nicht mehr erfüllt werden kann. Mit jeder Reflexion ist ja ein gewisser Energieverlust verbunden. Dieser verschwindet also, wenn (unter Verwendung des Wellenbildes) für die Wellenlänge $\lambda = h/mv$ die Ungleichung gilt

$$\lambda > 2d \quad \text{oder} \quad v < \frac{h}{2md}.$$

Diese Bedingung nützt man zur Erzeugung von monochromatischen Neutronen aus; es vermögen nur die „kältesten“ Neutronen (ca. 20°K) mit ihrer Wellenlänge $\lambda > 2d_G$ ohne Beugung, d. h. ohne Energieverlust und unter Umgehung eines Einfangprozesses einen Graphitblock mit dem Gitterabstand d_G zu durchdringen.

Für Metallelektronen folgt in analoger Weise

$$v_e < \frac{3,31 \cdot 10^{-27}}{3,5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,91 \cdot 10^{-27}} = 1,03 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

(entsprechend $3,6 \cdot 10^4^\circ\text{K}$).

Für Spinonen ($2m$) halbieren sich diese Zahlenwerte. Die FERMISCHE Grenzenergie liegt demgegenüber oft höher. Es muß deshalb auch nach dieser allgemeinen Vorstellung die FERMI-Verteilung zu Fall gebracht werden, bevor die Supraleitung entstehen kann. Dies geschieht aber durch die geschilderten Elektronenpaarprozesse, die ihre Andeutung im Spinonenmechanismus finden.

Diese allgemeine, für einen ungehinderten Teilchenfluß aufgestellte Vorbedingung wird in der Supraleitung durch verwickelte Übergangsprozesse verdeckt. Sie steht jedoch im Fall der Suprafluidität des Helium II direkt mit dem Lambda-Punkt in Verbindung, worauf später eingegangen werden soll.

Schluß

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Grundvorstellung des beweglichen Zwei-Elektronenmoleküls von den Erscheinungen der Supraleitung soweit bestätigt wird, daß man sie mit einem Vertrauen als geeignete, wenn auch vorläufige Beschreibungsweise für die Tieftemperaturphänomene der Metalle ansehen darf. Die für eine quantitative Theorie wichtigen Probleme der Austauschwechselwirkung der Elektronenpaare und deren Wanderung im Gitterverband mußten noch offen gelassen werden. Stattdessen wurden mehr qualitative Überlegungen angestellt, die sich jedoch zur Beschreibung der Supraleitung mittels des Elektronenpaarmodells als ausreichend erwiesen.

Der hier gewonnene Standpunkt erlaubte es, auch Beziehungen zu den phänomenologischen Theorien aufzuzeigen, welche die Supraleitung u. a. als diamagnetischen Grenzfall (diamagnetisches Riesenmolekül) bzw. im Sinn eines Zwei-Flüssigkeitenmodells, eines Energielücken-Modells oder eines Kondensationsvorganges der Elektronen behandeln. Sie finden hiermit eine atomare (mikroskopische) Deutung und angenähert eine Begründung oder Festlegung ihrer Gültigkeitsgrenzen.

Man fragt sich, ob irgendeine direkte Bestätigung der Elektronenpaarvorstellung möglich sei. Dies dürfte z. B. bei Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen zu erwarten sein, wenn man ihren ver-

muteten (und strukturabhängigen!) Sprungpunkt unterschreitet und dadurch „Valenzströme“ infolge eines scheinbaren Umlaufs von Elektronenpaaren sowie entsprechende Ausrichtungseffekte hervorruft. Oberhalb der spezifischen Sprungpunkte treten statt der Elektronenpaare wieder Einzelelektronen auf. So zeigen im Bereich höherer Temperaturen, wie bekannt, die π -Elektronen des Benzols einen paarweise entgegengesetzten Umlaufsinn, wodurch z. B. das diamagnetische Verhalten des Benzolringes quantenmechanisch erklärt werden konnte¹.

Herrn Professor M. KOHLER danke ich für kritische, fördernde Bemerkungen zur vorliegenden Arbeit, Herrn Professor U. DEHLINGER für briefliche Hinweise.

Emission und Absorption langwelliger Ultrarotstrahlung von Germanium im photoleitenden Zustand*

Von F. R. KESSLER

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Köln
(Z. Naturforsch. 13 a, 295—302 [1958]; eingegangen am 17. Februar 1958)

Durch inneren Photoeffekt wurden in Germanium zwischen 20° und 70°C hohe Dichten von Elektron-Loch-Paaren erzeugt und deren Absorptionsspektrum im Bereich von $3-15 \mu$ bestimmt. Es wird beherrscht durch innere Valenzbandübergänge der freien Löcher. Infolge des inversen Prozesses emittiert Germanium Ultrarotstrahlung mit einem Maximum bei 10μ . Die Emissionsintensität hängt etwa linear von der Gittertemperatur und für kleine Trägerdichten linear von der Zahl der Löcher ab. Die Deutung gelingt rein phänomenologisch und läßt zusammen mit der Absorption Schlüsse zu über das Gleichgewicht der beiden Löchersorten im Valenzband. Änderungen des Reflexionsvermögens über 0,1% wurden bei der lichtelektrischen Trägererzeugung nicht beobachtet — Die experimentellen Meßverfahren werden angegeben.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Absorption freier Ladungsträger in Germanium. Im vorliegenden Fall wurden die freien Elektronen und Löcher stets paarweise erzeugt durch den inneren lichtelektrischen Effekt, d. h. durch optische Anhebung eines Elektrons aus dem Valenz- in das Leitungsband. Dank der kurzen Relaxationszeit des inneren Photoeffektes — bedingt durch Rekombinationszentren beträgt sie bei Germanium gegenwärtig maximal etwa 10^{-3} sec — gelangt man zu dem methodischen Vorteil, mit der Modulation des erregenden Lichtes und damit der Dichte der freien Ladungsträger die durch sie verursachte Absorption modulieren und so unmittelbar messen zu können.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung, die den Spektralbereich zwischen 3 und 15μ umfaßt, lassen sich drei Fragenkomplexen zuordnen:

1. Die Absorption freier Ladungsträger: Neben der Bestimmung des Absorptionsquerschnittes freier Ladungsträger, deren Dichte dem thermischen Gleichgewicht entspricht, also an fremd- und eigenleitenden Proben, haben jedoch Messungen an Elektron-Loch-Paaren, die durch *elektrische Injektion* an Sperrschichten zusätzlich in den Kristall eingebracht wurden, nicht zu einem einheitlichen Resultat geführt. In zwei Fällen^{1, 2} ergab sich das Bandenspektrum freier Löcher, in einem Fall³ erhielt man einen mit

* Vorgetragen auf der Physiker-Tagung 1957 in Heidelberg (Phys. Verh. 8, 195 [1957]).

¹ R. NEWMAN, Phys. Rev. 91, 1311 [1953] und Phys. Rev. 96, 1188 [1954].

² H. B. BRIGGS u. R. C. FLETCHER, Phys. Rev. 91, 1342 [1953].

³ A. F. GIBSON, Proc. Phys. Soc., Lond. B 66, 588 [1953].