

Kinematische Analyse des Grundzustandes in der Theorie der Supraleitung

Von GERHART LÜDERS

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 17 a, 47–54 [1962]; eingegangen am 24. November 1961)

The structure of the ground state in the theory of superconductivity is analyzed with the help of certain expectation values. Among these expectation values is the fluctuation of the number of particles in a finite volume. The results find a simple explanation if one assumes that not all particles are bound in pairs but only a well defined fraction of them. Whereas the pairs behave like free bosons with momentum zero the unpaired particles can be regarded as free fermions with modified momentum distribution. — In two appendices the following problems are studied: 1. The so-called degeneracy of the ground state. 2. The expansion of this state in terms of eigenstates of the particle number.

1. Bericht

Die moderne Modelltheorie der Supraleitung¹ wird zweckmäßig unter Verwendung der Methoden der zweiten Quantelung formuliert. Es seien also Feldoperatoren $\psi_+(\mathbf{r})$ und $\psi_-(\mathbf{r})$ mit ihren hermitesch Adjungierten gegeben, die in einem Normierungsvolumen V periodischen Randbedingungen gehorchen und Vertauschungsrelationen mit Antikommutatoren befriedigen

$$\begin{aligned} \{\psi_+(\mathbf{r}), \psi_+^*(\mathbf{r}')\} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \{\psi_-(\mathbf{r}), \psi_-^*(\mathbf{r}')\}; \end{aligned} \quad (1.1)$$

alle übrigen Antikommunitatoren verschwinden. Die Indizes + bzw. – bedeuten Spinkomponente $+\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$ bezüglich einer vorgegebenen raumfesten Richtung. Ferner seien in üblicher Weise Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für Teilchen der (durch die Randbedingungen zugelassenen) Impulse \mathbf{p} eingeführt durch²

$$\begin{aligned} \psi_+(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}+} a_{\mathbf{p}+} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}, \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{p}-} a_{\mathbf{p}-} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

und die hermitesch adjungierten Gleichungen.

Der HAMILTON-Operator habe die Gestalt

$$\begin{aligned} H = \sum_{\mathbf{p}} e_p (a_{\mathbf{p}+}^* a_{\mathbf{p}+} + a_{\mathbf{p}-}^* a_{\mathbf{p}-}) \\ + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{pp}'} J_{\mathbf{pp}'} a_{\mathbf{p}+}^* a_{\mathbf{p}-}^* a_{\mathbf{p}'-} a_{\mathbf{p}'+}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Die Funktion e_p ist die kinetische Energie³ eines Teilchens ($= p^2/2m$); die symmetrische, reelle und drehinvariante Funktion $J_{\mathbf{pp}'}$ gibt die Wechselwirkung an. Im HAMILTON-Operator Gl. (1.3) besteht eine Wechselwirkung nur zwischen Teilchen genau entgegengesetzten Impulses und Spins; diese Annahme ist unrealistisch und dient zur Vereinfachung der späteren Näherungsrechnung.

Der HAMILTON-Operator ist mit dem Operator der Teilchenzahl

$$\begin{aligned} N = \int_V (\psi_+^*(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) + \psi_-^*(\mathbf{r}) \psi_-(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (1.4) \\ = \sum_{\mathbf{p}} (a_{\mathbf{p}+}^* a_{\mathbf{p}+} + a_{\mathbf{p}-}^* a_{\mathbf{p}-}) \end{aligned}$$

vertauschbar; die Teilchenzahl ist daher, wie stets in Problemen der nichtrelativistischen Quantenmechanik, eine gute Quantenzahl. Das Näherungsverfahren nimmt hierauf keine Rücksicht; es wird ein näherungsweiser Grundzustand zum Operator

$$H' = H - \lambda N \quad (1.5)$$

² $a_{\mathbf{p}+}$ vernichtet ein Teilchen mit Impuls \mathbf{p} und Spinkomponente $+1/2$, $a_{\mathbf{p}-}$ ein solches mit Impuls $-\mathbf{p}$ und Spinkomponente $-1/2$.

³ Denkt man speziell an elektrische Supraleitung, so ist für e_p die Energie eines Elektrons im Leitungsband zu setzen; in diesem Fall wird die Wechselwirkung $J_{\mathbf{pp}'}$ nicht drehinvariant sein, ihre Symmetrie wird vielmehr die des Gitters widerspiegeln.



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.

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.

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.

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.

mit einer zunächst willkürlichen reellen Konstanten λ („chemisches Potential“) bestimmt.

Mit BOGOLIUBOV¹ führt man neue Fermionenoperatoren $\alpha_{\mathbf{p}}, \beta_{\mathbf{p}}$ ein durch

$$\begin{aligned}\alpha_{\mathbf{p}+} &= \alpha_{\mathbf{p}} u_p + \beta_{\mathbf{p}}^* v_p, \\ \alpha_{\mathbf{p}-} &= -\alpha_{\mathbf{p}}^* v_p + \beta_{\mathbf{p}} u_p, \\ \alpha_{\mathbf{p}+}^* &= \alpha_{\mathbf{p}}^* u_p + \beta_{\mathbf{p}} v_p, \\ \alpha_{\mathbf{p}-}^* &= -\alpha_{\mathbf{p}} v_p + \beta_{\mathbf{p}}^* u_p\end{aligned}\quad (1.6)$$

mit noch zu bestimmenden reellen Impulsfunktionen u_p und v_p ; die Operatoren $\alpha_{\mathbf{p}}$ und $\beta_{\mathbf{p}}$ gehorchen Vertauschungsrelationen für kinematisch unabhängige Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Fermionen, wenn

$$u_p^2 + v_p^2 = 1 \quad (1.7)$$

gilt. Man drückt nun H' durch die neuen Operatoren aus und bringt unter Benutzung der Vertauschungsrelationen jeweils die Erzeugungsoperatoren ($\alpha_{\mathbf{p}}^*, \beta_{\mathbf{p}}^*$) nach links und die Vernichtungsoperatoren nach rechts. Man erhält den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned}H' &= H_0 + \sum_{\mathbf{p}} (\alpha_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}} + \beta_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}) K_p \\ &\quad + \sum_{\mathbf{p}} (\alpha_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}^* + \beta_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}}) L_p + \dots.\end{aligned}\quad (1.8)$$

Der fortgelassene Anteil besteht aus Produkten von vier Operatoren; in der Störungsrechnung gibt er für den Grundzustand und die niedrig angeregten Zustände infolge der eigentümlichen Wechselwirkung Beiträge, die mit $V \rightarrow \infty$ gegenüber den berücksichtigten verschwinden. Es gilt⁴

$$\begin{aligned}H_0 &= \frac{V}{(2\pi)^3} \left(2 \int e_p' v_p^2 d^3\mathbf{p} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(2\pi)^3} \int J_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} u_p v_p u_{p'} v_{p'} d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}' \right),\end{aligned}\quad (1.9)$$

$$K_p = e_p' (u_p^2 - v_p^2) - \frac{2 u_p v_p}{(2\pi)^3} \int J_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} u_{p'} v_{p'} d^3\mathbf{p}',$$

$$L_p = 2 e_p' u_p v_p + (u_p^2 - v_p^2) \frac{1}{(2\pi)^3} \int J_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} u_{p'} v_{p'} d^3\mathbf{p}',$$

$$\text{mit } e_p' = e_p - \lambda. \quad (1.10)$$

Mit BOGOLIUBOV wird nun gefordert

$$L_p = 0; \quad (1.11)$$

das ist eine zur Nebenbedingung Gl. (1.7) hinzukommende Integralgleichung für die Funktionen u_p

⁴ In H_0, K_p, L_p stehen ursprünglich Summen; sie wurden durch Integrale ersetzt; außerdem wurden mit $V \rightarrow \infty$ verschwindende Beiträge fortgelassen. Entsprechende Ersetzungen werden auch später an geeigneten Stellen gemacht werden.

und v_p . Dieselbe Gleichung ergibt sich, wenn man mit BARDEEN u. a. verlangt, daß H_0 möglichst klein wird. Gl. (1.11) kann eine nichttriviale Lösung besitzen, bei der das Produkt $u_p v_p$ für Impulse in der Umgebung der wechselwirkungsfreien FERMI-Kante von Null verschieden ist; die Funktion v_p^2 ist für kleine Impulse praktisch gleich Eins (nicht zu starke Wechselwirkung vorausgesetzt) und geht mit zunehmendem Impuls in der Nähe der FERMI-Kante auf Null.

Bei Fortlassung der Produkte von vier Operatoren in Gl. (1.8) ist der Grundzustand $|0\rangle$ zu H' gegeben durch

$$\alpha_{\mathbf{p}} |0\rangle = 0 = \beta_{\mathbf{p}} |0\rangle. \quad (1.12)$$

Ein durch die nichttriviale Lösung der Gl. (1.11) bestimmter Grundzustand soll (ohne daß an Phänomene der elektrischen Leitfähigkeit gedacht ist) als „supraleitend“ bezeichnet werden. Der zugehörige Eigenwert von H' ist gleich H_0 [Gl. (1.9)]; den Erwartungswert der Energie des Grundzustandes erhält man, wenn man in H_0 die Größe e_p' durch e_p ersetzt. Die Energie des Grundzustandes erweist sich bei festem λ proportional zum Volumen V .

Der supraleitende Grundzustand $|0\rangle$ ist nicht Eigenzustand zum Teilchenzahloperator

$$\begin{aligned}N &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int v_p^2 d^3\mathbf{p} \\ &\quad + \sum_{\mathbf{p}} \{ (\alpha_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}} + \beta_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}) (u_p^2 - v_p^2) \\ &\quad + 2(\alpha_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}^* + \beta_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}}) u_p v_p \}\end{aligned}\quad (1.13)$$

[vgl. Gl. (1.4)]. Es wird gefordert, daß der Erwartungswert von N im Grundzustand gleich der wirklich im Volumen V vorhandenen Teilchenzahl N_0 ist

$$\langle 0 | N | 0 \rangle \equiv \langle N \rangle_0 = N_0; \quad (1.14)$$

$$\text{es gilt also } N_0 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int v_p^2 d^3\mathbf{p}. \quad (1.15)$$

Dies ist die Bedingung, aus der der Parameter λ bei gegebenem N_0/V im Prinzip zu bestimmen ist. Für den Erwartungswert der quadratischen Abweichung der Teilchenzahl vom Erwartungswert folgt

$$\langle (N - N_0)^2 \rangle_0 = 4AV \quad (1.16)$$

mit der reellen positiven⁵ Größe

$$A = \frac{1}{(2\pi)^3} \int (u_p v_p)^2 d^3\mathbf{p}. \quad (1.17)$$

⁵ Hier und an vielen späteren Stellen erweist sich als wesentlich, daß $u_p v_p$ im supraleitenden Grundzustand nicht identisch verschwindet.

Die rechte Seite der Gl. (1.16) ist proportional zum Volumen V , d. h. zur Teilchenzahl N_0 .

Der Zustand $|0\rangle$ ist eine Linearkombination von Zuständen verschiedener Teilchenzahl mit Amplituden, die sich im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ leicht explizit angeben lassen; das wird in Anh. 2 gezeigt werden. Die Eigenzustände zu H' sollten gleichzeitig Eigenzustände zum mit H' vertauschbaren Teilchenzahloperator N sein; dieser Widerspruch klärt sich dadurch auf, daß der Grundzustand zu H' hochentartet ist. Der Parameter λ stellt sich gerade so ein, daß diese Entartung stattfindet, obwohl die Grundzustände zu H mit fester Teilchenzahl nicht entartet sind. Diese Überlegungen sind in Anh. 1 genauer ausgeführt.

2. Erwartungswerte

Von BOGOLIUBOV u. a., insbesondere GORKOV⁶, wurden eine Reihe physikalisch interessanter Erwartungswerte von Produkten von Feldoperatoren im supraleitenden Grundzustand berechnet. So ergibt sich⁷

$$\langle \psi_-(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}') \rangle_0 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int u_p v_p e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d^3\mathbf{p} \\ = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); \quad (2.1)$$

durch das zweite Gleichheitszeichen wird eine rotationssymmetrische reelle Funktion $\varphi(\mathbf{r})$ definiert, die in Abschn. 3 eine wichtige Rolle spielen wird. Übrigens gilt

$$\int (\varphi(\mathbf{r}))^2 d^3\mathbf{r} = A; \quad (2.2)$$

vgl. Gl. (1.17). Da der Grundzustand $|0\rangle$ eine Linearkombination von Zuständen verschiedener Teilchenzahl ist, liegt im Nichtverschwinden des Erwartungswertes (2.1) kein mathematischer Widerspruch. Nennt man vielmehr $|N'\rangle$ den in $|0\rangle$ enthaltenen (normierten) Anteil zur Teilchenzahl N' , so gilt für $V \rightarrow \infty$ einfach⁸

$$\langle \psi_-(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}') \rangle_0 \approx \langle N' - 2 | \psi_-(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}') | N' \rangle \quad (2.3)$$

für (geradzahliges) N' in der Nähe von N_0 ; vgl. Anh. 2. Trotzdem ist die Größe dieses Matrixelements bemerkenswert; berechnet man nämlich das gleiche Matrixelement zwischen den Grundzuständen eines wechselwirkungsfreien FERMI-Gases, so folgt⁹

$$\langle N' - 2 | \psi_-(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}') | N' \rangle = \frac{1}{V} \frac{\sin p_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{p_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.4)$$

mit p_F als FERMI-Impuls, also ein Ausdruck, der für $V \rightarrow \infty$ verschwindet im Gegensatz zur rechten Seite der Gl. (2.1).

Entsprechend läßt sich der folgende Erwartungswert berechnen

$$\langle \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) \psi_-(\mathbf{r}_2') \psi_+(\mathbf{r}_1') \rangle_0 \quad (2.5) \\ = \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2' - \mathbf{r}_1') + G(\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) G(\mathbf{r}_2' - \mathbf{r}_2);$$

$$\text{dabei gilt } G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int v_p^2 e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{p}. \quad (2.6)$$

Im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ kann dieser Erwartungswert auch als Erwartungswert bei fester Teilchenzahl gedeutet werden

$$\langle \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) \psi_-(\mathbf{r}_2') \psi_+(\mathbf{r}_1') \rangle_0 \quad (2.7) \\ \approx \langle N' | \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) \psi_-(\mathbf{r}_2') \psi_+(\mathbf{r}_1') | N' \rangle.$$

BOGOLIUBOV¹⁰ wies darauf hin, daß der erste Summand auf der rechten Seite der Gl. (2.5) auch dann nicht verschwindet, wenn der Abstand des Punktepaars $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ vom Punktpaar $\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'$ beliebig groß wird. Wegen Gln. (2.1) und (2.3) kann man diese Aussage auch in der Form

$$\langle N' | \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) \psi_-(\mathbf{r}_2') \psi_+(\mathbf{r}_1') | N' \rangle \\ \rightarrow \langle N' | \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) | N' - 2 \rangle \\ \cdot \langle N' - 2 | \psi_-(\mathbf{r}_2') \psi_+(\mathbf{r}_1') | N' \rangle \quad (2.8)$$

schreiben. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß der erste Summand der Gl. (2.5) für den Grundzustand eines wechselwirkungsfreien FERMI-Gases verschwindet, während $G(\mathbf{r})$ mit v_p^2 als Stufenfunktion ($=1$ für $p \leq p_F$, $=0$ für $p > p_F$) einzusetzen ist.

Schließlich soll die Schwankung der Teilchenzahl in einem Teilvolumen V' des Normierungsvolumens

⁶ L. P. GORKOV, J. Exp. Theor. Phys., USSR **34**, 735 [1958] = Sovj. Phys. JETP **34**, 505 [1958] (in dieser Arbeit werden die GREENSchen Funktionen für eine erneute Ableitung der Theorie der Supraleitung verwendet). — N. N. BOGOLIUBOV, Proc. Int. Congr. on Many-Particle Problems, Utrecht 1960, Suppl. Phycia **26**, 1 [1960].

⁷ Gewöhnlich werden derartige Beziehungen für zeitabhängige Operatoren der HEISENBERG-Darstellung angegeben.

⁸ Das rechts stehende Matrixelement kann natürlich ohne

die Hilfsmittel der zweiten Quantelung im Konfigurationsraum formuliert werden. Vgl. zu Gl. (2.3) auch GORKOV⁶.

⁹ Die Berechnung ist nicht ganz willkürfrei. Es wurde zunächst angenommen, daß in $|N'-2\rangle$ genau ein Ein-Teilchen-Zustand jedes Spins an der Oberfläche der FERMI-Kugel nicht besetzt sei, und dann über alle Richtungen gemittelt.

¹⁰ Vgl. Anm. ⁶.

V' (mit $V' \ll V$) berechnet werden¹¹. Der Operator $N_{V'}$ der Teilchenzahl im Volumen V' ist gegeben durch

$$\begin{aligned} N_{V'} &= \int_{V'} (\psi_+^*(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) + \psi_-^*(\mathbf{r}) \psi_-(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{pp}'} (a_{\mathbf{p}+}^* a_{\mathbf{p}'+} + a_{\mathbf{p}'-}^* a_{\mathbf{p}-}) G_{V'}(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die Funktion $G_{V'}(\mathbf{p})$ ist hierbei durch

$$G_{V'}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{V'} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (2.10)$$

definiert. Es gilt

$$G_{V'}(0) = V'/(2\pi)^3 \quad (2.11)$$

und (bei Multiplikation mit genügend langsam veränderlichen Funktionen)

$$|G_{V'}(\mathbf{p})|^2 = \delta(\mathbf{p}) V'/(2\pi)^3. \quad (2.12)$$

Zunächst ergibt sich unter Benutzung der Gl. (2.11)

$$\langle N_{V'} \rangle_0 = N_0 \frac{V'}{V}, \quad (2.13)$$

ein unmittelbar einsichtiges Resultat. Ferner findet man

$$\left\langle \left(N_{V'} - N_0 \frac{V'}{V} \right)^2 \right\rangle_0 = 4AV'. \quad (2.14)$$

Hierbei wurde Gl. (2.12) angewandt; das Volumen V' muß so groß gewählt werden, daß u_p und v_p bei Multiplikation mit $|G_{V'}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')|^2$ als langsam veränderliche Funktionen betrachtet werden dürfen. Auf der rechten Seite der Gl. (2.14) wurden Anteile fortgelassen, die im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ verschwinden.

Gl. (2.14) hat genau die gleiche Gestalt wie Gl. (1.16), obwohl die Bedeutung der Gleichungen ganz verschieden ist: in Abschn. 1 wurde die Schwankung der Gesamtteilchenzahl in einem speziellen Grundzustand berechnet, der sich durch ein einfaches Rechenverfahren ergab; hier geht es um die Schwankung der Teilchenzahl in einem Teilvolumen, wobei die Gesamtteilchenzahl festgehalten werden kann. Man erkennt, daß das Arbeiten mit einem Grundzustand schwankender Teilchenzahl nicht so künstlich ist, wie es zunächst den Anschein hat.

¹¹ Diese Berechnung scheint in der Literatur nicht mitgeteilt worden zu sein; auf die Fragestellung wurde der Verf. durch Diskussionen mit Herrn W. HEISENBERG aufmerksam.

¹² Ist V' hinreichend groß und die Oberfläche von V' hinreichend schwach gekrümmt, so ergibt sich der genannte Erwartungswert proportional zu dieser Oberfläche.

¹³ Die in Gln. (3.1) und (3.2) angegebenen Zahlen sind eigentlich als Mittelwerte anzusehen; vgl. die Erörterung

Im wechselwirkungsfreien FERMI-Gas wird die Schwankung der Teilchenzahl in Teilvolumina durch das Ausschließungsprinzip so stark herabgedrückt, daß der Erwartungswert von $[N_{V'} - N_0(V'/V)]^2$ keinen Anteil prop. V' enthält¹².

3. Deutung

Die Ergebnisse des Abschn. 2 finden eine weitgehende kinematische Deutung, wenn man folgendes annimmt:

1. Von den N_0 Teilchen bewegen sich

$$N_f = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int v_p^4 d^3\mathbf{p} \quad (3.1)$$

als freie Teilchen¹³, während $2N_P$ Teilchen mit

$$N_P = A V \quad (3.2)$$

[vgl. Gl. (1.17)] in untereinander wechselwirkungsfreien Paaren¹⁴ gebunden sind.

Offenbar gilt

$$N_f + 2N_P = N_0; \quad (3.3)$$

vgl. Gln. (1.7) und (1.15).

2. Die Impulsverteilung der N_f freien Teilchen ist bis auf evidente Faktoren [vgl. Gl. (3.1)] durch v_p^4 gegeben.

3. Die N_P Paare befinden sich sämtlich (Bose-Statistik!) im Grundzustand mit Impuls Null.

4. Die innere Struktur eines Paares ist durch die Wellenfunktion¹⁵ $\varphi(\mathbf{r})$ [Gl. (2.1)] oder besser die normierte Funktion

$$\varphi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{VA} \varphi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

gegeben; vgl. Gl. (2.2).

Die potentielle Energie eines Paares vermöge der Wechselwirkung $J_{\mathbf{pp}'}$ berechnet sich nach Transformation der Wellenfunktion (3.4) in den Impulsraum zu

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{(2\pi)^6 A} \int J_{\mathbf{pp}'} u_p v_p u_{p'} v_{p'} d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{p}'; \quad (3.5)$$

multipliziert man mit der Zahl N_P der Paare [Gl.

gen in Zusammenhang mit Gl. (3.12). Die Berechnung der Schwankungen bleibt ein offenes Problem.

¹⁴ Diese Auffassung, für die wir gute Gründe vorzulegen glauben, unterscheidet sich von der vielfach geäußerten, nach der im supraleitenden Grundzustand alle Teilchen gepaart sind.

¹⁵ Auch diese Auffassung unterscheidet sich von einer anderen, bei der v_p/u_p statt $u_p v_p$ als Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion eines Paares angesehen wird.

(3.2)], so ergibt sich sofort der zweite Summand in der Grundzustandsenergie H_0 [Gl. (1.9)]. Die kinetische Energie in H_0 ist die Summe aus der kinetischen Energie der N_f freien Teilchen und der $2N_P$ in Paaren gebundenen Teilchen.

Für die weiteren Rechnungen werde zunächst ein

$$\begin{aligned} [\Psi(\mathbf{R}), \Psi^*(\mathbf{R}')] &= \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &- \int \psi_-^*(\mathbf{R}' + \frac{1}{2}\mathbf{r}') \psi_-(\mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}' - (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/2) \varphi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ &- \int \psi_+^*(\mathbf{R}' - \frac{1}{2}\mathbf{r}') \psi_+(\mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/2) \varphi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'; \end{aligned} \quad (3.7)$$

die übrigen Kommutatoren verschwinden. Die Integrale röhren daher, daß das Paarfeld nicht punktförmige, sondern zusammengesetzte und ausgedehnte Teilchen beschreibt.

In einem weiteren HILBERT-Raum werde nunmehr ein Feld $\Phi(\mathbf{R})$ von Bosonen ohne innere Struktur eingeführt; es gehorche den Vertauschungsrelationen

$$[\Phi(\mathbf{R}), \Phi^*(\mathbf{R}')] = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (3.8)$$

während die übrigen Kommutatoren verschwinden. Die zu Gl. (1.2) analoge Entwicklung laute

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{VV} \sum_{\mathbf{p}} A_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}. \quad (3.9)$$

Mittels des Erzeugungsoptators A_0^* für ein Boson („Paar“) des Impulses Null werde in diesem HILBERT-Raum aus dem Vakuum $| . \rangle$ der normierte Zustand mit N_P Paaren

$$|N_P\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_P!}} (A_0^*)^{N_P} | . \rangle \quad (3.10)$$

erzeugt. Dieser Zustand soll als „Modell“ für die gebundenen Paare im supraleitenden Grundzustand dienen.

Aus dem Matrixelement in den Gln. (2.3) und (2.11) folgt durch Multiplikation mit $\varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ und Integration

$$\langle N' - 2 | \Psi(\mathbf{R}) | N' \rangle = \int \varphi(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sqrt{V A}. \quad (3.11)$$

Dieses Resultat werde verglichen mit dem Matrixelement $\langle N_P - 1 | \Phi(\mathbf{R}) | N_P \rangle$ im Modell; es gilt

$$\begin{aligned} \langle N_P - 1 | \Phi(\mathbf{R}) | N_P \rangle & \quad (3.12) \\ &= \frac{1}{VV} \langle N_P - 1 | A_0 | N_P \rangle = \sqrt{\frac{N_P}{V}} \end{aligned}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (3.11) [vgl. Gl. (3.2)]. Allerdings werden die beim Übergang von $|N'\rangle$ zu $|N' - 2\rangle$ fortgenommenen Teilchen nicht stets als

Paarfeld $\Psi(\mathbf{R})$ eingeführt durch

$$\Psi(\mathbf{R}) = \int \psi_-^*(\mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}) \psi_-(\mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (3.6)$$

und die hermitesch adjungierte Gleichung für $\Psi^*(\mathbf{R})$. Dieses Paarfeld gehorcht den Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\Psi(\mathbf{R}), \Psi^*(\mathbf{R}')] &= \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ &- \int \psi_-^*(\mathbf{R}' + \frac{1}{2}\mathbf{r}') \psi_-(\mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}' - (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/2) \varphi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\ &- \int \psi_+^*(\mathbf{R}' - \frac{1}{2}\mathbf{r}') \psi_+(\mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}' + (\mathbf{r} - \mathbf{r}')/2) \varphi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'; \end{aligned} \quad (3.7)$$

gebundenes Paar fortgenommen werden; die Aufteilung in freie und gebundene Paare ist offenbar nicht fest und N_P darf nur als mittlere Zahl von Paaren angesehen werden. Gl. (2.1) selbst hat eine einfache Bedeutung, indem die rechte Seite bis auf einen gerade bestimmten Faktor die innere Wellenfunktion eines gebundenen Paares darstellt (vgl. analoge Matrixelemente zwischen dem Vakuum und einem Zwei-Teilchen-Zustand).

In dem Erwartungswert Gl. (2.5) von vier Operatoren werde der Abstand des Punktpaares $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ vom Punktpaar $\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'$ so groß gewählt, daß der zweite Summand auf der rechten Seite fortgelassen werden darf. Durch entsprechende Rechnung wie eben folgt

$$\langle \Psi^*(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}') \rangle_0 \rightarrow A, \quad (3.13)$$

während im Modell gilt

$$\langle N_P | \Phi^*(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}') | N_P \rangle = N_P/V; \quad (3.14)$$

man hat also wieder volle Übereinstimmung. Besonders einsichtig ist die Spezialisierung der Gl. (2.5) für $\mathbf{r}_1' = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2' = \mathbf{r}_2$

$$\begin{aligned} \langle \psi_+^*(\mathbf{r}_1) \psi_-^*(\mathbf{r}_2) \psi_-(\mathbf{r}_2) \psi_+(\mathbf{r}_1) \rangle_0 & \quad (3.15) \\ &= A(\varphi_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))^2 + (N_0/2V)^2; \end{aligned}$$

die rechte Seite gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen mit Spinkomponente $+\frac{1}{2}$ am Ort \mathbf{r}_1 und eines mit Spinkomponente $-\frac{1}{2}$ am Ort \mathbf{r}_2 zu finden. Die Deutung ist einfach: die beiden Teilchen können zum gleichen Paar mit der Wellenfunktion $\varphi_0(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ gehören (erster Term auf der rechten Seite); alle anderen Möglichkeiten (die Teilchen gehören zu verschiedenen Paaren oder mindestens eins ist frei) sind durch den zweiten Term dargestellt.

Die in Gl. (2.14) berechnete Schwankung der Teilchenzahl in einem Teilvolumen V' ist einfach die Schwankung der Zahl der wechselwirkungsfreien

Paare. Mit dem Operator

$$\begin{aligned} N_{PV'} &= \int_{V'} \Phi^*(\mathbf{R}) \Phi(\mathbf{R}) d^3\mathbf{R} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{V'} \sum_{\mathbf{pp}'} A_{\mathbf{p}}^* A_{\mathbf{p}'} G_{V'}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \end{aligned} \quad (3.16)$$

[vgl. Gl. (2.10)] gilt im Modell nämlich

$$\langle N_P | N_{PV'} | N_P \rangle = N_P (V'/V) \quad (3.17)$$

und

$$\left\langle N_P \left| \left(N_{PV'} - N_P \frac{V'}{V} \right)^2 \right| N_P \right\rangle = N_P \frac{V'}{V} = A V'. \quad (3.18)$$

Der Faktor 4 auf der rechten Seite der Gl. (2.14) röhrt daher, daß jedes Paar aus zwei Teilchen besteht; die bei der Ableitung dieser Gleichung gemachte Voraussetzung genügend großen Teilvolumens V' bedeutet, daß V' groß gegen die [an $\varphi_0(\mathbf{r})$ abzulesende] räumliche Ausdehnung der Paare zu sein hat¹⁶.

Man ist geneigt, die große Schwankung der Paarzahl in einem Teilvolumen nach Gl. (3.18) mit Gl. (3.14) bzw. Gl. (2.8) in Zusammenhang zu bringen: Wegen der großen Schwankung der Paarzahl erhält man mit erheblichem Gewicht den Zustand $|N_P\rangle$ zurück, wenn man an einer Stelle ein Paar fortnimmt und es an einer beliebig weit entfernten Stelle wieder hinzufügt.

Die gegebene Deutung hat zweifellos ihre Grenzen, die im einzelnen noch nicht untersucht worden sind. Wären die N_f „freien“ Teilchen wirklich frei, so würde man für sie eine Impulsverteilung mit v_p^2 als Stufenfunktion erwarten. Die Gegenwart der N_P gebundenen Paare beeinflußt die freien Teilchen, wohl vermöge des Ausschließungsprinzips.

Das durch K_p [Gln. (1.9) und (1.10)] gegebene Anregungsspektrum, insbesondere die hier auftretende Energielücke, läßt sich wohl nicht durch das Aufbrechen einzelner der N_P Paare deuten; man sollte sonst das Auftreten der Bindungsenergie eines Paars [potentieller Anteil in Gl. (3.5)] in der Anregungsenergie erwarten. Vielleicht darf man sich eher vorstellen, daß bei der Anregung einzelne der „freien“ Teilchen angehoben werden, daß aber die „Haut“ der zu Paaren gebundenen Teilchen auf der FERMI-Kugel die Lücke im Spektrum erzwingt. Dieser Punkt bedarf noch weiterer Untersuchung.

¹⁶ Man bestätigt diese Überlegung auch an Gl. (3.15), die nach Integration von \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 über V' und Vertauschung zweier Operatoren einen wichtigen Beitrag zum Erwartungswert von $N_{V'}$ liefert.

Die Durchführung der Überlegungen wurde durch eine Arbeit von Herrn P. MITTELSTAEDT¹⁷ angeregt. Ferner sind Diskussionen mit den Herren W. HEISENBERG, W. BRENIK, B. ZUMINO und mit einigen Mitarbeitern des Instituts für Theoretische Physik in Göttingen dankend zu erwähnen.

Anhang 1: Die Entartung

Das Termschema eines Viel-Teilchen-Problems ist für benachbarte Teilchenzahlen (bei festem Volumen) in Abb. 1 a gezeichnet: über einem Grundzustand setzt ein (nahezu) kontinuierliches Spektrum ein; von spezifischen Supraleitungseigenschaften ist dabei abgesehen. Grundzustände benachbarter Teilchenzahl haben (nahezu) gleichen energetischen Abstand, die Anlagerungsarbeit¹⁸ für ein Teilchen (bei festem Volumen). Achtet man nicht auf die Nebenbedingung fester Teilchenzahl, so hat das System in dem gezeichneten Bereich (und weit darüber hinaus) keinen Zustand niedrigster Energie.

Durch Übergang vom HAMILTON-Operator H zum Operator $H' = H - \lambda N$ werden die Termsysteme verschiedener Teilchenzahl gegeneinander verschoben. Wählt man insbesondere das „chemische Potential“ λ gleich der Anlagerungsarbeit, so erhält man Abb. 1 b: unabhängig von der Teilchenzahl besitzt das System einen hochentarteten Grundzustand.

Das ist, mit geringfügigen Modifikationen, die Situation in der in Abschn. 1 dargestellten Theorie der Supraleitung. Da der Grundzustand $|0\rangle$ in der Form

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{p}} (u_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}+}^* a_{\mathbf{p}-}^*) |.\rangle \quad (A.1)$$

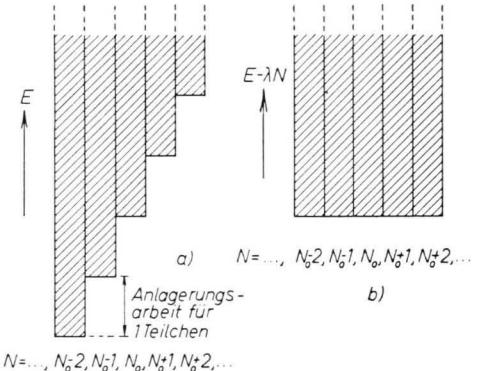


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Termschema eines homogenen Vielteilchensystems ohne Energielücke für benachbarte Teilchenzahlen. a) Energie E (Eigenwerte von H); Nullpunkt unterdrückt. b) Verschobenes Termsystem $E - \lambda N$ (Eigenwerte von $H' = H - \lambda N$) mit λ als Anlagerungsarbeit für ein Teilchen.

¹⁷ P. MITTELSTAEDT, Nucl. Phys. **25**, 522 [1961] und HEISENBERG-Festschrift, Vieweg, Braunschweig 1961.

¹⁸ Die Abbildung ist gezeichnet für den Fall, daß die Anlagerung eines Teilchens Zuführung von Energie erfordert.

mit $| \cdot \rangle$ als Vakuum geschrieben werden kann (BARDEEN u. a.), ist er eine Linearkombination von Zuständen nur gerader Teilchenzahl. Der Abb. 1 b entspricht Abb. 2 b, wo jetzt ein Unterschied zwischen gerader und ungerader Teilchenzahl gemacht werden muß. Das chemische Potential λ ist die halbe Anlagerungsarbeit für zwei Teilchen. Das Analogon zu Abb. 1 a ist in Abb. 2 a darstellt.

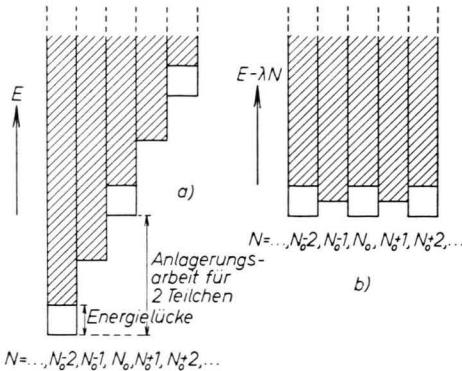


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Termschema eines homogenen Vielteilchensystems für benachbarte Teilchenzahlen mit der für Supraleitung kennzeichnenden Energielücke und dem Unterschied zwischen gerader und ungerader Teilchenzahl (N_0 gerade). a) Energie E . b) $E - \lambda N$ mit λ als halber Anlagerungsarbeit für zwei Teilchen.

Die verschiedenen miteinander entarteten Grundzustände zu H' gehen aus $| 0 \rangle$ hervor durch Anwendung von $\exp(iN\varphi)$.

Anhang 2: Entwicklung von $| 0 \rangle$ nach Zuständen fester Teilchenzahl

Es werde geschrieben

$$| 0 \rangle = \sum_{N'} g_{N'} | N' \rangle, \quad (\text{A.2})$$

wobei die $| N' \rangle$ normierte Eigenzustände zum Teilchenzahloperator

$$N | N' \rangle = N' | N' \rangle \quad (\text{A.3})$$

mit geradzahligem Eigenwert [vgl. Gl. (A.1)] und [für $V \rightarrow \infty$] zugleich Eigenzustände zu H' [Gl. (1.5)]

$$\langle (N - N_0)^n \rangle_0 \approx 2^n \sum_{\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_n} \langle S_{\mathbf{p}_1} (S_{\mathbf{p}_1}^* + S_{\mathbf{p}_2}) \dots (S_{\mathbf{p}_{n-1}}^* + S_{\mathbf{p}_n}) S_{\mathbf{p}_n}^* \rangle_0 \cdot u_{p_1} v_{p_1} u_{p_2} v_{p_2} \dots u_{p_{n-1}} v_{p_{n-1}} u_{p_n} v_{p_n}. \quad (\text{A.11})$$

Gl. (A.11) wird weiter ausgewertet, indem man die Operatoren $S_{\mathbf{p}}^*$ nach links und die Operatoren $S_{\mathbf{p}}$ nach rechts bringt; in den Vertauschungsrelationen Gl. (A.9)

und zu H seien. Die Betragsquadrate der Entwicklungskoeffizienten lassen sich aus (vgl. etwa MITTELSTAEDT¹⁷)

$$| g_{N'} |^2 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \langle \exp\{i(N - N')\varphi\} \rangle_0 \quad (\text{A.4})$$

gewinnen. Es soll gezeigt werden, daß für $V \rightarrow \infty$ gilt

$$| g_{N'} |^2 = \begin{cases} \frac{1}{V^2 \pi A V} \exp\left(-\frac{(N' - N_0)^2}{8AV}\right) & \text{für } N' \text{ gerade,} \\ 0 & \text{für } N' \text{ ungerade;} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

man hat also eine GAUSS-Verteilung um $N' = N_0$.

Für die Auswertung der Gl. (A.4) werde zunächst gesetzt

$$\begin{aligned} \langle \exp\{i(N - N')\varphi\} \rangle_0 &= (\text{A.6}) \\ &= \exp\{i(N_0 - N')\varphi\} \cdot \langle \exp\{i(N - N_0)\varphi\} \rangle_0. \end{aligned}$$

Nach Gl. (1.13) gilt dabei

$$N - N_0 = \sum_{\mathbf{p}} R_{\mathbf{p}} (u_{\mathbf{p}}^2 - v_{\mathbf{p}}^2) + 2 \sum_{\mathbf{p}} (S_{\mathbf{p}}^* + S_{\mathbf{p}}) u_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \text{mit } R_{\mathbf{p}} &= \alpha_{\mathbf{p}}^* \alpha_{\mathbf{p}} + \beta_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}, & (\text{A.8}) \\ S_{\mathbf{p}}^* &= \alpha_{\mathbf{p}}^* \beta_{\mathbf{p}}^*, & S_{\mathbf{p}} = \beta_{\mathbf{p}} \alpha_{\mathbf{p}}. \end{aligned}$$

Die Operatoren $R_{\mathbf{p}}$, $S_{\mathbf{p}}^*$, $S_{\mathbf{p}}$ gehorchen den Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [R_{\mathbf{p}}, S_{\mathbf{p}'}^*] &= 2 S_{\mathbf{p}}^* \delta_{\mathbf{pp}'}, & (\text{A.9}) \\ [R_{\mathbf{p}}, S_{\mathbf{p}'}] &= -2 S_{\mathbf{p}} \delta_{\mathbf{pp}'}, \\ [S_{\mathbf{p}}, S_{\mathbf{p}'}^*] &= (1 - R_{\mathbf{p}}) \delta_{\mathbf{pp}'}; \end{aligned}$$

die übrigen Kommutatoren verschwinden. Der Erwartungswert auf der rechten Seite der Gl. (A.6) werde nun in der Umgebung von $\varphi = 0$ in eine Potenzreihe entwickelt; nimmt man der Einfachheit halber an, daß N_0 eine gerade Zahl ist, so gilt wegen

$$\langle \exp\{i(N - N_0)\varphi\} \rangle_0 = \langle \exp\{i(N - N_0)(\varphi - \pi)\} \rangle_0 \quad (\text{A.10})$$

(nur geradzahlige Eigenwerte von N kommen vor!) die gleiche Entwicklung in der Umgebung von $\varphi = \pi$. Im Grenzfall $V \rightarrow \infty$ brauchen in den einzelnen Reihengliedern nur diejenigen Anteile beibehalten zu werden, die zu den höchsten Potenzen von V führen. Man darf deshalb setzen

$$\begin{aligned} \langle (N - N_0)^n \rangle_0 &\approx \frac{n!}{(n/2)!} (2AV)^{n/2} \quad (n \text{ gerade}) \quad (\text{A.12}) \\ &\text{durf dabei } 1 - R_{\mathbf{p}} \text{ durch 1 ersetzt werden. Man erhält so} \end{aligned}$$

und ≈ 0 für n ungerade; durch Aufsummation folgt

$$\langle \exp\{i(N-N_0)\varphi\} \rangle_0 \approx \exp\{-2AV\varphi^2\} + \exp\{-2AV(\varphi-\pi)^2\} \quad (\text{A.13})$$

[beachte Bemerkung im Anschluß an Gl. (A.10)!]. Auswertung des Integrals in Gl. (A.4) führt schließlich auf das in Gl. (A.5) angegebene Resultat.

In Analogie zu Gl. (A.4) gilt

$$g_{N'-2}^* g_{N'} \langle N' - 2 | \psi_- (\mathbf{r}) \psi_+ (\mathbf{r}') | N' \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \langle \psi_- (\mathbf{r}) \psi_+ (\mathbf{r}') \exp\{i(N-N')\varphi\} \rangle_0. \quad (\text{A.14})$$

Durch Auswertung der rechten Seite nach den gleichen Methoden in der Umgebung von $N=N_0$ bestätigt man, etwa für reell gewählte $g_{N'}$, Gl. (2.3).

Zur Supraleitung von Tantalkarbid und Tantalkarbid mit Kobaltzusatz

Von GÜNTER LAUTZ * und DETLEF SCHNEIDER

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforsch. 17 a, 54–59 [1962]; eingegangen am 29. November 1961)

Magnetische Messungen der Flußverdrängung in Sinterkörpern aus dem Tantalkarbid TaC und TaC mit einem 1-proz. Co-Zusatz zeigen, daß diese Substanzen zwischen 2,4 und $3,6^\circ\text{K}$ bzw. 4,2 und $5,3^\circ\text{K}$ supraleitend werden. Der MEISSNER-Effekt erfaßt 97 bzw. 99% des Volumens der Versuchsstufen. Die Zusammenhänge zwischen den Übergangstemperaturen und der Kristallstruktur, dem metallographischen Gefüge, der Fehlordnung und der magnetischen Meßfeldstärke werden ausführlich erläutert. Sorgfältige Strukturuntersuchungen erweisen, daß das TaC fast stöchiometrisch zusammengesetzt ist und nur einen geringen Kohlenstoffüberschuß (47 Atom-% C) besitzt. Die Meßergebnisse stehen im Einklang mit den von MATTHIAS aufgestellten Regeln über den Einfluß der Masse der Gitterbausteine, des Volumens der Elementarzelle und der Valenzelektronenzahl/Atom.

In dem vergangenen Jahrzehnt ist das elektrische Verhalten einer großen Zahl von Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetalle bei tiefen Temperaturen untersucht worden. Nächst den Nitriden zeigen die Karbide eine starke Tendenz, supraleitend zu werden. Die Höhe der Sprungtemperatur hängt in empfindlicher Weise von der technologischen Beschaffenheit der Versuchsstufen ab. Aus der Art der Verbindungsbildung ergibt sich schon, daß es außerordentlich schwierig ist, stöchiometrisch zusammengesetzte Substanzen zu erhalten. Die Ergebnisse der Supraleitungsmessungen differieren daher von Autor zu Autor.

In den nachstehend beschriebenen Untersuchungen wird über die Eigenschaften einer derartigen Verbindung, dem Tantalkarbid TaC, berichtet, das nahezu stöchiometrisch aus Ta und C im äquiatomaren Verhältnis gebildet ist. Außerdem sollen Versuche an TaC mit einem 1-proz. Kobaltzusatz erläutert werden. Bei diesen Proben ist eine Beeinflussung

der Supraleitung durch die großen magnetischen Momente des Kobalts zu vermuten. Fernerhin hat das Kobalt auch die bei Hartmetallwerkstoffen vielfach benutzte Eigenschaft, beim Herstellungsprozeß diffusionsfördernd zu wirken und daher das Verhalten der Grundsubstanz zu variieren.

Bisherige Ergebnisse

MEISSNER, FRANZ und WESTERHOFF^{1, 2} haben an verschiedenen Übergangsmetall-Karbiden den Eintritt der Supraleitung aus dem Verschwinden des elektrischen Widerstandes erschlossen. Für gesintertes TaC wird eine Übergangstemperatur von 9,4 und für einen polykristallinen Draht von $9,5^\circ\text{K}$ angegeben. Magnetische Messungen von ZIEGLER und YOUNG³ an pulverförmigem Material bis zu $1,8^\circ\text{K}$ und an erschmolzenen Proben von HARDY und HULM⁴ bis zu $1,2^\circ\text{K}$ herab haben keinen MEISSNER-Effekt gezeigt. Andererseits finden MATTHIAS, WOOD, CORENZWIT und BALA⁵ in kubischen Mischphasen aus

* Jetzt Institut für Reine und Angewandte Kernphysik, Abteilung Festkörperphysik, Universität Kiel.

¹ W. MEISSNER u. H. FRANZ, Z. Phys. **65**, 30 [1930].

² W. MEISSNER, H. FRANZ u. H. WESTERHOFF, Z. Phys. **75**, 521 [1932].

³ W. T. ZIEGLER u. R. A. YOUNG, Phys. Rev. **90**, 115 [1953].

⁴ G. F. HARDY u. J. K. HULM, Phys. Rev. **93**, 1004 [1954].

⁵ B. T. MATTHIAS, E. A. WOOD, E. CORENZWIT u. V. B. BALA, J. Phys. Chem. Solids **1**, 188 [1956].