# Die Methode der Korrelationsfunktion in der Theorie der Supraleitung

## IV. Paramagnetische Zusätze

GERHART LÜDERS

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **21 a**, 1842—1849 [1966]; eingegangen am 20. Juli 1966)

The method of correlation function is extended to the case of paramagnetic impurities. The BOLTZMANN equation is obtained and subsequently applied to a derivation of the concentration dependence of the transition temperature, of the linearized GINZBURG–LANDAU equation, and of the diffusion approximation.

Die Sprungtemperatur eines Überganges zweiter Ordnung zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand läßt sich nach GORKOV [1] aus einer linearen Integralgleichung für die Lückenfunktion bestimmen. In vorangegangenen Arbeiten [2] wurde im Anschluß an DE GENNES [3] eine Methode entwickelt, den Kern dieser Integralgleichung ohne Verwendung quantenmechanischer GREENscher Funktionen zu berechnen. Er läßt sich aus einer Verteilungsfunktion im Phasenraum gewinnen, die einer Art BOLTZMANN-Gleichung (bzw. deren LAPLACE-Transformierter) gehorcht. Bei fehlendem Magnetfeld und fehlenden oder wenigstens unmagnetischen Zusätzen, also wenn das System invariant gegen Zeitumkehr ist, ist diese Gleichung genau eine BOLTZMANN-Gleichung für Elektronen. Der GORKOVsche Integralkern kann dann nach DE GENNES [3] auch als LAPLACE-Transformierte einer Korrelationsfunktion aufgefaßt werden; vgl. auch I. Das ist der Grund für die Bezeichnung der Rechenmethode.

In Gegenwart eines Magnetfeldes [4] ist die Invarianz gegen Zeitumkehr aufgehoben; der Integralkern hängt nicht mehr unmittelbar mit einer Korrelationsfunktion zusammen. Für nicht zu starkes Magnetfeld läßt sich die Rechenmethode trotzdem beibehalten, nur tritt in der BOLTZMANN-Gleichung statt des räumlichen Gradienten der quantenmechanische eichinvariante Gradient zur doppelten Elektronenladung auf (vgl. II und III). Die zugehörige Verteilungsfunktion und ihr Raumintegral sind i. a. nicht reell. Die BOLTZMANN-Gleichung beschreibt dann also nicht die Ausbreitung von Elektronen, sondern, wie man sagen könnte, von interferenzfähigen Informationsträgern.

Eine ähnliche Schwierigkeit tritt bei magnetischen Zusätzen auf. Die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Fremdatomen hängt nicht nur von den Orten, sondern auch von den Spins ab; sie ist daher nicht invariant gegen Zeitumkehr, wenn die Spins der Fremdatome hierbei festgehalten werden. Supraleiter mit magnetischen Fremdatomen im paramagnetischen Ordnungszustand wurden von ABRIKOSOV und GORKOV [5] theoretisch untersucht. Während nichtmagnetische Zusätze (im Rahmen des Modells) die Sprungtemperatur nicht beeinflussen, erhält man eine Verminderung der Sprungtemperatur durch paramagnetische Zusätze.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Ausdehnung der Methode der Korrelationsfunktion auf Leiter mit paramagnetischen Zusätzen. Nachdem die Grundgleichungen der Methode bereits in III auf Integralgleichungen von EDWARDS, ABRIKOSOV und GORKOV [6] zurückgeführt worden sind, ergeben sich keine wesentlichen Schwierigkeiten. Es ist nur die spinabhängige Wechselwirkung von AG in die Integralgleichungen von EAG einzusetzen. Die zugehörige BOLTZMANN-Gleichung wird in Abschn. 1 abgeleitet. Die fehlende Invarianz gegen Zeitumkehr

[1] L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **34**, 735 [1958], engl. Übers. Soviet Phys.—JETP **7**, 505 [1959].

[2] G. LÜDERS, I: Z. Naturforschg. **21 a**, 680 [1966]; II: Z. Naturforschg. **21 a**, 1415 [1966]; III. Z. Naturforschg. **21 a**, 1425 [1966]. Gleichungen aus diesen Arbeiten werden als Gl. (I.70) usw. zitiert.

[3] P. G. DE GENNES, Rev. Mod. Phys. **36**, 225 [1964].

[4] P. G. DE GENNES, Phys. kondens. Materie **3**, 79 [1964]. — P. G. DE GENNES u. M. TINKHAM, Physics **1**, 107 [1964].

[5] A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **39**, 1781 [1960], engl. Übers. Soviet Phys.—JETP **12**, 1243 [1961]. Diese Arbeit wird als AG zitiert.

[6] S. F. EDWARDS, Phil. Mag. **3**, 1020 [1958]. — A. A. ABRIKOSOV u. L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **35**, 1558 [1958], engl. Übers. Soviet Phys.—JETP **8**, 1090 [1959]. Diese Arbeiten werden als EAG zitiert.

wirkt sich bereits ohne Magnetfeld so aus, daß das Raumintegral der Verteilungsfunktion, die Teilchenzahl, nicht zeitlich konstant ist, sondern monoton abnimmt. Auch hier kann man also bestenfalls davon sprechen, daß die BOLTZMANN-Gleichung eine Ausbreitung von Informationsträgern beschreibt. Diese zeitliche Abnahme der Teilchenzahl führt unmittelbar zur Erniedrigung der Sprungtemperatur (Abschnitt 2).

Die weiteren Rechnungen folgen I (Zusatz bei der Korrektur) und II: für isotrope Streuquerschnitte wird der Integralkern für den unendlich ausgedehnten homogenen Leiter ohne Magnetfeld berechnet (Abschn. 3); es wird die linearisierte GINZBURG–LANDAU-Gleichung abgeleitet (Abschn. 4); und es wird der Integralkern für den unendlich ausgedehn-Dabei werden größtenteils Ergebnisse bestätigt, die in der Literatur schon auf andere Weise abgeleitet wurden.

In I und II wurde mit der Termdichte $N$ gerechnet. Beim Vergleich mit Beziehungen in diesen Arbeiten beachte man

$$N = m^2 v / 2\pi^2; \tag{1}$$

vgl. Gl. (I.27).

## 1. Ableitung der Boltzmann-Gleichung

Die Wechselwirkung zwischen einem Leitungselektron und einem magnetischen Fremdatom hängt nicht nur von den Orten, sondern auch von den Spins des Elektrons (Ort $\boldsymbol{r}$, PAULIscher Spinoperator $\boldsymbol{\sigma}$) und des Fremdatoms (Ort $\boldsymbol{r}_j$, Spin $\boldsymbol{S}_j$) ab. Mit AG wird sie in der Form

$$w = u_1(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) + (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{S}_j)\, u_2(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j) \tag{2}$$

mit $u_1(\boldsymbol{r})$ und $u_2(\boldsymbol{r})$ als reellen Ortsfunktionen angesetzt. Die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem einzelnen Fremdatom wird, ebenso wie bei unmagnetischen Zusätzen (vgl. EAG und III), nur in zweiter Ordnung der Störungsrechnung berücksichtigt. Im Sinne eines HARTREE-Verfahrens werden Korrelationen zwischen den Spins der Leitungselektronen und den Spins der Fremdatome vernachlässigt. Da ein paramagnetischer Ordnungszustand der Fremdatome vorausgesetzt ist, sind die Spins verschiedener Fremdatome unkorreliert. Der Erwartungswert eines einzelnen Spins verschwindet

$$\langle \boldsymbol{S} \rangle = 0 \tag{3}$$

und es gilt

$$\langle S_i S_k \rangle = \delta_{ik}\, S(S+1)/3\,, \tag{4}$$

wobei die Indizes jetzt kartesische Komponenten desselben Spins bedeuten. Die Zahl $S$ ist der Spin des Fremdatoms. Aus Gl. (4) folgt die Beziehung

$$\begin{aligned}\langle (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\boldsymbol{S})\,(\boldsymbol{\sigma}_{\delta\varepsilon}\cdot\boldsymbol{S}) \rangle &= \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\delta\varepsilon}\, S(S+1)/3 \\ &= (2\,\delta_{\alpha\varepsilon}\,\delta_{\delta\gamma} - \delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\delta\varepsilon})\, S(S+1)/3,\end{aligned} \tag{5}$$

die wir für das weitere vormerken; spitze Klammern bedeuten hier und in den vorangehenden Gleichungen den Erwartungswert bezüglich des Spinzustandes eines Fremdatoms.

Wegen der spinabhängigen Wechselwirkung Gl. (2) ist die GREENsche Funktion im normalleitenden Zustand in der Form $G_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ ebenfalls spinabhängig anzusetzen. Ohne Magnetfeld gehorcht sie der Gleichung

$$\Big(i\,\omega + \frac{1}{2\,m}\,\Delta + \mu - \sum_j u_1(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\Big)\, G_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') - \sum_j (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\boldsymbol{S}_j)\, u_2(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\, G_{\omega\gamma\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{6}$$

Hier bedeutet $\omega$ einen reellen Parameter [vgl. die Erläuterungen zu Gl. (20)], $m$ die Elektronenmasse, $\Delta$ den LAPLACE-Operator und $\mu$ das chemische Potential; über doppelt vorkommende Spin-Indizes wird summiert. Nach den Methoden von EAG [vgl. auch Gl. (III.A.24)] ergibt sich für die über Orte und Spinrichtungen der Fremdatome gemittelte GREENsche Funktion $\overline{G}_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ die Integralgleichung

$$\begin{aligned}\overline{G}_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = G_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\delta_{\alpha\beta} + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}'\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{t}\, G_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\,\big[n(\boldsymbol{s})\,\langle(\delta_{\alpha\gamma}\,u_1(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t}) + (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\boldsymbol{S})\,u_2(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t}))\\ \overline{G}_{\omega\gamma\delta}(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\,(\delta_{\delta\varepsilon}\,u_1(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{t}) + (\boldsymbol{\sigma}_{\delta\varepsilon}\cdot\boldsymbol{S})\,u_2(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{t}))\rangle - \delta\mu(\boldsymbol{s})\,\delta_{\alpha\varepsilon}\,\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')\big]\,\overline{G}_{\omega\varepsilon\beta}(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}').\end{aligned} \tag{7}$$

Die Mittelbildung bezüglich der Verteilung der Orte der Fremdatome wird durch die $\boldsymbol{t}$-Integration erreicht; die spitzen Klammern bedeuten Mittelbildung bezüglich des Spinzustandes eines Fremdatoms. $n(\boldsymbol{s})$ stellt die (i. a. ortsabhängige) Konzentration der Fremdatome dar; die Größe $\delta\mu(\boldsymbol{s})$ bedeutet eine Renormierung des (elektro-)chemischen Potentials; die Funktion $G_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ ist die spinunabhängige GREENsche Funktion des reinen Leiters. Gl. (7) wird, wie auch aus physikalischen Gründen sofort einzusehen ist, durch eine ebenfalls spinunabhängige gemittelte GREENsche Funktion

$$\overline{G}_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\delta_{\alpha\beta} \tag{8}$$

gelöst. Hiermit wiederum ist die Voraussetzung paramagnetischer Orientierung der Spins der Fremdatome verträglich [7].

Unter Benutzung der Gln. (3) und (5) folgt schließlich aus Gl. (7) für $\overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ die Integralgleichung

$$\overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = G_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}'\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{t}\,G_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}) \quad (9)$$
$$[(n(\boldsymbol{s})\,(u_1(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t})\,u_1(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{t}) + S(S+1)\,u_2(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t})\,u_2(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{t}))\,\overline{G}_\omega(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') - \delta\mu(\boldsymbol{s})\,\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')]\,\overline{G}_\omega(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}').$$

Sie hat dieselbe Form wie bei unmagnetischen Zusätzen und wird ebenso wie dort gelöst. Im unendlich ausgedehnten (makroskopisch) homogenen Leiter gilt daher insbesondere

$$\overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{m}{2\pi\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\exp\{(i\,m\,v\,\mathrm{sign}\,\omega - |\omega|/v - n\,\sigma_1/2)\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\} \quad (10)$$

mit $v$ als FERMI-Geschwindigkeit. Der Streuquerschnitt $\sigma_1$ ist (in der hier verwendeten BORNschen Näherung) gegeben durch [8]

$$\sigma_1 = (m/2\pi)^2 \oint \{|u_1(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')|^2 + S(S+1)\,|u_2(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')|^2\}\,\mathrm{d}\Omega\,. \quad (11)$$

Die FOURIER-Transformierten $u_j(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ sind wie in Gl. (III.17) definiert. Die Impulse $\boldsymbol{k}$ und $\boldsymbol{k}'$ liegen auf der FERMI-Kugel; es wird über alle Richtungen von $\boldsymbol{k}'$ integriert.

Unter Verwendung der Spinormetrik

$$g = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

wird jetzt eine Funktion

$$\tilde{G}_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -g_{\alpha\gamma}\,G^*_{\omega\gamma\delta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,g_{\delta\beta} \quad (13)$$

erklärt, wobei der Stern komplexe Konjugation bedeutet; aus Gl. (6) folgt

$$\left(i\,\omega + \frac{1}{2\,m}\Delta + \mu - \sum_j u_1(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\right)\tilde{G}_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \sum_j (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\mathbf{S})\,u_2(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j)\,\tilde{G}_{\omega\gamma\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \quad (14)$$

Wir definieren die Funktion

$$K_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'') = \langle G_{\omega\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\tilde{G}_{\omega\gamma\beta}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\rangle \quad (15)$$

(mit Mittelbildung bezüglich Orten und Spins der Fremdatome), für die nach EAG und AG [vgl. auch Gl. (III.28)] die Integralgleichung

$$K_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'') = \overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\overline{G}^*_\omega(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\,\delta_{\alpha\beta} + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}''\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{t}\,\overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\;n(\boldsymbol{s})\,\langle(\delta_{\alpha\gamma}\,u_1(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t})$$
$$+ (\boldsymbol{\sigma}_{\alpha\gamma}\cdot\mathbf{S})\,u_2(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t}))\,K_{\omega\gamma\delta}(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{s}'')\,(\delta_{\delta\beta}\,u_1(\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{t}) - (\boldsymbol{\sigma}_{\delta\beta}\cdot\mathbf{S})\,u_2(\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{t}))\rangle\,\overline{G}^*_\omega(\boldsymbol{s}'',\boldsymbol{r}'') \quad (16)$$

abgeleitet wird. Der erste Faktor in der spitzen Klammer ist die Wechselwirkung aus Gl. (6), der letzte die Wechselwirkung aus Gl. (14). Man erkennt, daß auch $K_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')$ spinunabhängig

$$K_{\omega\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'') = K_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\,\delta_{\alpha\beta} \quad (17)$$

angesetzt werden kann. Aus Gl. (16) folgt dann unter Verwendung der Gln. (3) und (5)

$$K_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'') = \overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\overline{G}^*_\omega(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'') + \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{s}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{s}''\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{t}\,n(\boldsymbol{s}) \quad (18)$$
$$(u_1(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t})\,u_1(\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{t}) - S(S+1)\,u_2(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{t})\,u_2(\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{t}))\,\overline{G}_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s})\,K_\omega(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{s}'')\,\overline{G}^*_\omega(\boldsymbol{s}'',\boldsymbol{r}'').$$

Die Funktion

$$K_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = K_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) \quad (19)$$

tritt auf in der linearen Integralgleichung für die Lückenfunktion

$$\Delta(\boldsymbol{r}) = g(\boldsymbol{r})\,T_{\mathrm{c}}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\sum_\omega K_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,\Delta(\boldsymbol{r}'), \quad (20)$$

aus der die Sprungtemperatur $T_{\mathrm{c}}$ zu bestimmen ist.

[7] Vgl. hierzu auch L. P. GORKOV u. A. I. RUSINOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **46**, 1363 [1964], engl. Übers. Soviet Phys. —JETP **19**, 922 [1964].

[8] Bei AG steht $S(S+1)/3$ statt $S(S+1)$; die Reproduzierung dieses Resultats ist uns nicht gelungen. Ähnlich entspricht unserer Gl. (24) eine Gleichung bei AG, in der $S(S+1)$ durch $S(S+1)/4$ ersetzt ist.

Die Größe $g(\boldsymbol{r})$ ist die Kopplungskonstante der BCS-Theorie [9]; der Parameter $\omega$, der schon oben auftrat [z. B. in Gl. (6)], durchläuft alle positiven und negativen ungeradzahligen Vielfachen von $\pi T_c$. Nach III kann $K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ wegen Gl. (18) als Impulsraum-Integral einer Verteilungsfunktion im Phasenraum

$$K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = m^2 v \oint g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}; \boldsymbol{r}')\, \mathrm{d}\Omega \tag{21}$$

($|\boldsymbol{v}| = v$; Integration über alle Richtungen von $\boldsymbol{v}$) geschrieben werden. Aus dem Vergleich der Gln. (9) und (18) mit den Gln. (III.A.24) und (III.28) folgt, daß $g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}; \boldsymbol{r}')$ der LAPLACE-Transformierten einer Art BOLTZMANN-Gleichung

$$\begin{aligned}(2\,|\omega| + \boldsymbol{v}\cdot\tilde{\partial} + n\, v\, \sigma_1)\, g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}; \boldsymbol{r}') \\ - n\, v \oint \frac{\mathrm{d}\sigma_2(\vartheta)}{\mathrm{d}\Omega}\, g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}'; \boldsymbol{r}')\, \mathrm{d}\Omega' = (2\pi)^{-2}\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\end{aligned} \tag{22}$$

gehorcht. Dabei ist

$$\tilde{\partial} = \partial/\partial\boldsymbol{r} + 2\, i\, e\, \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \tag{23}$$

der eichinvariante Gradient zur Ladung $-2\,e$. Ferner gilt

$$\begin{aligned}&\mathrm{d}\sigma_2(\vartheta)/\mathrm{d}\Omega = (m/2\pi)^2 \\ &\{|u_1(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')|^2 - S(S+1)\,|u_2(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')|^2\}.\end{aligned} \tag{24}$$

Die Vektoren $\boldsymbol{k}$ und $\boldsymbol{k}'$ schließen den Winkel $\vartheta$ ein; man vergleiche im übrigen die Erläuterungen zu Gl. (11).

Es ist kennzeichnend für die Verletzung der Invarianz gegen Zeitumkehr (bei Festhaltung der Spins der Fremdatome), daß in Gl. (22) zwei verschiedene Streuquerschnitte [$\sigma_1$ nach Gl. (11)] auftreten. Wir führen für später einen Streuquerschnitt $\sigma_s$ ein durch

$$\sigma_s = (\sigma_1 - \sigma_2)/2 \geqq 0 \tag{25}$$

mit

$$\sigma_2 = \oint \frac{\mathrm{d}\sigma_2(\vartheta)}{\mathrm{d}\Omega}\, \mathrm{d}\Omega\,. \tag{26}$$

$\sigma_s$ verschwindet für spinunabhängige Wechselwirkung. Nach AG ist $\sigma_s$ klein gegen $\sigma_1$ und $\sigma_2$. Den Streuquerschnitten $\sigma_1$, $\sigma_2$ und $\sigma_s$ sind die Stoßzeiten $\tau_1$, $\tau_2$ und $\tau_s$ zugeordnet, mit denen bei AG gerechnet wird.

## 2. Allgemeine Eigenschaften des Integralkerns; Konzentrationsabhängigkeit der Sprungtemperatur

Der Integralkern $K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ in Gl. (20) ist hermitesch

$$K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = K_\omega^*(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})\,. \tag{27}$$

Das folgt aus der quantenmechanischen Definition; vgl. etwa II, Anh. 1. Für einen beliebig geformten, makroskopisch homogenen Supraleiter läßt sich diese Hermitezität nach der Methode der Korrelationsfunktion sofort bestätigen. Man hat nur die BOLTZMANN-Gleichung (22) mit der Bedingung Gl. (I.57) für die Reflexionseigenschaft der Oberfläche in ähnlicher Weise zu kombinieren, wie in I, Abschn. 4 für einen einfacheren Fall vorgeführt wurde. Für verschwindendes Magnetfeld [genauer: für $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}) \equiv 0$] ergibt sich aus BOLTZMANN-Gleichung und Randbedingung ein reelles $G_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$; der Integralkern ist dann symmetrisch in den Variablen $\boldsymbol{r}$ und $\boldsymbol{r}'$.

Für einen beliebig geformten, makroskopisch homogenen Supraleiter ohne Ströme und magnetisches Feld gilt

$$\int K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r} = \frac{m^2 v}{2\pi(|\omega| + n\, v\, \sigma_s)}\,. \tag{28}$$

Diese Gleichung ersetzt Gl. (I.12), die aus der Invarianz gegen Zeitumkehr gewonnen wurde. Zur Ableitung von Gl. (28) erinnert man sich an Gl. (21) und integriert in Gl. (22) über Orte und Geschwindigkeitsrichtungen, wobei die Oberflächenterme der partiellen Integration wie in I, Abschn. 4 wegen Gl. (I.56) verschwinden. Beachtet man noch Gl. (25), so folgt sofort die Behauptung. Gl. (28) ist ein Ausdruck dafür, daß das Raumintegral der Verteilungsfunktion (bei Rückgängigmachung der LAPLACE-Transformation) nicht zeitlich konstant ist, sondern (wegen $\sigma_s > 0$) monoton abnimmt; vgl. Einleitung. Wegen Gl. (27) gilt auch bei Integration über das hintere Argument

$$\int K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' = \frac{m^2 v}{2\pi(|\omega| + n\, v\, \sigma_s)}\,. \tag{29}$$

Aus Gl. (29) folgt eine Erniedrigung der Sprungtemperatur durch paramagnetische Zusätze. In Gl. (20) setzt man nämlich versuchsweise $\Delta(\boldsymbol{r}') = \Delta$ räumlich konstant an. Wegen Gl. (29) führt der Ansatz zum Ziel, falls

$$1 = \frac{g\, T_c\, m^2 v}{2\pi} \sum_\omega \frac{1}{|\omega| + n\, v\, \sigma_s} \tag{30}$$

(mit Summation über positive und negative $\omega$) gilt. Diese Gleichung tritt an die Stelle der Bedingung für die Sprungtemperatur $T_{c0}$ des reinen Supraleiters

$$1 = \frac{g\, T_{c0}\, m^2 v}{2\pi} \sum_\omega \frac{1}{|\omega|}\,; \tag{31}$$

[9] J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 [1957].

man beachte, daß $\omega$ hier die ungeradzahligen Vielfachen von $\pi T_{c0}$ durchläuft. Es sei noch einmal betont, daß die Gestalt des Leiters bei Gewinnung der Gln. (30) und (31) keine Rolle spielt. Damit die Methode der Korrelationsfunktion verwendet werden darf, müssen allerdings alle linearen Abmessungen, Krümmungsradien usw. groß sein gegen $(m v)^{-1}$, d. h. gegen die Gitterkonstante. Es möge auch daran erinnert werden, daß sich beide Gleichungen auf Supraleiter ohne Magnetfeld beziehen.

Gl. (29) läßt sich auch unmittelbar erhalten, indem man Gl. (22) über $\boldsymbol{r}'$ integriert und beachtet, da die dabei entstehende Verteilungsfunktion wegen der Differentialgleichung und Gl. (I.58) von Ort und Geschwindigkeitsrichtung nicht abhängt.

Wir kehren zur Diskussion von Gl. (30) zurück. Die $\omega$-Summe ist ebenso wie in Gl. (31) abzuschneiden. Kombiniert man beide Gleichungen, so erhält man

$$\ln(T_{c0}/T_c) = \pi T_c \sum_\omega \left(\frac{1}{|\omega|} - \frac{1}{|\omega| + n v \sigma_s}\right). \tag{32}$$

Die Summe konvergiert; ein Abschneiden ist nicht erforderlich. Man erkennt in Gl. (32), deren rechte Seite sich durch die logarithmische Ableitung der Gammafunktion ausdrücken läßt [vgl. AG, Gl. (22)], die konzentrationsabhängige Absenkung der Sprungtemperatur. Die Anwendung von Gl. (32) empfiehlt sich besonders für $T_c \approx T_{c0}$.

Bei tieferen Temperaturen kann es zweckmäßig sein, Gl. (30) mit der Beziehung für die Energielücke $\Delta(T)$ des reinen Supraleiters bei der Temperatur $T = T_c$

$$1 = \frac{g T_c m^2 v}{2\pi} \sum_\omega \frac{1}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2(T_c)}} \tag{33}$$

zu kombinieren zu

$$\sum_\omega \left(\frac{1}{|\omega| + n v \sigma_s} - \frac{1}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2(T_c)}}\right) = 0. \tag{34}$$

Hieraus berechnet man auch die kritische Konzentration $n_c$, bei der die Supraleitung verschwindet, also $T_c = 0$ wird. Die Summen in Gl. (34) sind dann durch Integrale zu ersetzen und man erhält

$$n_c v \sigma_s = \Delta_0/2. \tag{35}$$

Drückt man hier noch die Energielücke $\Delta_0$ des reinen Supraleiters bei $T = 0$ nach BCS [9] durch die Sprungtemperatur $T_{c0}$ aus

$$\Delta_0 = \pi T_{c0}/\gamma, \tag{36}$$

so folgt Gl. (25) bei AG.

## 3. Unendlich ausgedehnter homogener Leiter ohne Magnetfeld, isotrope Streuung

Im unendlich ausgedehnten homogenen Leiter ohne Magnetfeld läßt sich der Integralkern $K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ bei isotroper Streuung an nichtmagnetischen Zusätzen nach WERTHAMER [10] geschlossen berechnen. Dasselbe gilt im Falle paramagnetischer Zusätze [11]. Nach einer Methode, die in I (Zusatz bei der Korrektur) angegeben wurde, läßt sich das Ergebnis leicht gewinnen.

Unter den angegebenen Bedingungen hängt der Integralkern $K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ nur von der Differenz $\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$ ab. Das legt die Einführung der FOURIER-Transformierten

$$K_\omega(\boldsymbol{q}) = \int K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') \exp\{(-i\,\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\}\, d^3\boldsymbol{r} \tag{37}$$

nahe. In derselben Weise wird die FOURIER-Transformierte der Verteilungsfunktion erklärt. Für sie folgt aus der BOLTZMANN-Gleichung (22)

$$(2|\omega| + i\,\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{q} + n v \sigma_1)\, g_\omega(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{v}) - \frac{n v \sigma_2}{4\pi} \oint g_\omega(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{v}')\, d\Omega' = (2\pi)^{-2}, \tag{38}$$

wobei die vorausgesetzte Isotropie des Streuquerschnitts $d\sigma_2(\vartheta)/d\Omega$ bereits benutzt wurde. Man gewinnt hieraus $g_\omega(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{v})$ als Funktion von $\oint g_\omega(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{v}')\, d\Omega'$. Integriert man dann über alle Richtungen und beachtet Gl. (21), so folgt

$$K_\omega(\boldsymbol{q}) = (m^2/\pi) \left[\frac{q}{\tan^{-1} \zeta_\omega q} - n \sigma_2\right]^{-1} \tag{39}$$

mit $q = |\boldsymbol{q}|$ und

$$1/\zeta_\omega = 2|\omega|/v + n \sigma_1. \tag{40}$$

Gl. (39) ist wegen des fehlenden Magnetfeldes physikalisch wenig ergiebig. Es ließe sich jedoch eine allgemeine Diskussion verschiedener Näherungen wie in II, Abschn. 1, anschließen.

## 4. Linearisierte Ginzburg–Landau-Gleichung

Die linearisierte GINZBURG–LANDAU-Gleichung für die Lückenfunktion $\Delta(\boldsymbol{r})$ läßt sich in Gegenwart paramagnetischer Zusätze auf dieselbe Weise ableiten, wie es in II (insbes. Abschn. 4) für nichtmagnetische Zusätze geschehen ist. Man entwickelt die Verteilungsfunktion $g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}; \boldsymbol{r}')$ in eine Reihe bezüglich

[10] N. R. WERTHAMER, Phys. Rev. **132**, 2440 [1963].

[11] J. J. HAUSER, H. C. THEUERER u. N. R. WERTHAMER, Phys. Rev. **142**, 118 [1966].

der Anzahl eichinvarianter Ableitungen der Funktion $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$

$$g_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v};\boldsymbol{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} g_\omega^{(l)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v};\boldsymbol{r}') \tag{41}$$

und findet durch Einsetzen in Gl. (22) zunächst

$$g_\omega^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v};\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^2\, 2(|\omega|+n\,v\,\sigma_s)}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = g_\omega^{(0)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\,; \tag{42}$$

vgl. auch Gl. (25). Entwickelt man auch den Integralkern entsprechend Gl. (41), so folgt

$$K_\omega^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{m^2\,v}{2\pi(|\omega|+n\,v\,\sigma_s)}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{43}$$

Ebenso findet man

$$g_\omega^{(1)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v};\boldsymbol{r}') = -\frac{1}{n\,v(\sigma_1-\sigma^{(1)})}\,\boldsymbol{v}\cdot\tilde{\partial}\,g_\omega^{(0)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{44}$$

mit

$$\sigma^{(1)} = \oint (\mathrm{d}\sigma_2(\vartheta)/\mathrm{d}\Omega)\cos\vartheta\,\mathrm{d}\Omega\,. \tag{45}$$

Hier kann die Transport-Weglänge

$$l_{\mathrm{tr}} = [n(\sigma_1-\sigma^{(1)})]^{-1} \tag{46}$$

eingesetzt werden. Wie im unmagnetischen Fall ergibt sich übrigens

$$K_\omega^{(1)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = 0\,. \tag{47}$$

Ähnlich, aber etwas mühsamer, errechnet man

$$K_\omega^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{m^2\,v}{12\pi(|\omega|+n\,v\,\sigma_s)^2\,(2|\omega|+v/l_{\mathrm{tr}})}\,\tilde{\partial}\cdot\tilde{\partial}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{48}$$

Die Gln. (43) und (48) gehen für $\sigma_s=0$ in die entsprechenden Ausdrücke für Supraleiter mit unmagnetischen Zusätzen über.

Setzt man $K_\omega^{(0)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ und $K_\omega^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ in Gl. (20) ein, so findet man die linearisierte GINZBURG–LANDAU-Gleichung in der Form

$$\Delta(\boldsymbol{r}) = \frac{g\,T\,m^2\,v}{2\pi}\sum_\omega\left[\frac{1}{|\omega|+n\,v\,\sigma_s}+\frac{v^2}{6(|\omega|+n\,v\,\sigma_s)^2\,(2|\omega|+v/l_{\mathrm{tr}})}\,\tilde{\partial}\cdot\tilde{\partial}\right]\Delta(\boldsymbol{r}). \tag{49}$$

Es ist dabei über positive und negative Werte von $\omega$ zu summieren. Die Temperatur, bei der der Übergang zweiter Ordnung stattfindet, wird jetzt $T$ genannt, um sie von der Sprungtemperatur $T_c$ des Leiters mit Zusätzen ohne Magnetfeld und der entsprechenden Sprungtemperatur $T_{c0}$ des reinen Leiters zu unterscheiden. Es ist wichtig, daß die Summe für den ersten Summanden in Gl. (49) abgeschnitten wird. Man kann sich hiervon befreien, wenn man Gl. (49) mit den Gln. (31), (33) oder (30) kombiniert. Im ersten Fall erhält man mit

$$\left[\frac{1}{\pi T}\ln(T_{c0}/T) - \sum_\omega\left(\frac{1}{|\omega|}-\frac{1}{|\omega|+n\,v\,\sigma_s}\right)+\frac{v^2}{6}\sum_\omega\frac{1}{(|\omega|+n\,v\,\sigma_s)^2\,(2|\omega|+v/l_{\mathrm{tr}})}\,\tilde{\partial}\cdot\tilde{\partial}\right]\Delta(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{50}$$

eine Gleichung, die für $\sigma_s=0$ in die linearisierte GINZBURG–LANDAU-Gleichung für einen Leiter ohne paramagnetische Zusätze übergeht [Gl. (II.9), wenn dort $l$ durch $l_{\mathrm{tr}}$ ersetzt wird]. Bei fehlendem Magnetfeld und konstantem $\Delta(\boldsymbol{r})$ gewinnt man übrigens wieder Gl. (32). Die Verwendung von Gl. (50) empfiehlt sich besonders für geringe Konzentration der paramagnetischen Zusätze ($T_c \cong T_{c0}$); damit höhere Ableitungen von $\Delta(\boldsymbol{r})$ tatsächlich fortgelassen werden können, muß dabei $T$ nahe bei $T_c$ liegen.

Für Konzentrationen $n$ in der Nähe der kritischen Konzentration $n_c$ [Gl. (35)] kombiniert man zweckmäßig Gl. (49) mit Gl. (30). Macht man die Annahme des schmutzigen Grenzfalls

$$2\,|\omega| \ll v/l_{\mathrm{tr}} \tag{51}$$

und wertet die auftretenden Summen mittels der EULERschen Summenformel sorgfältig aus, so erhält man

$$[\pi^2(T_c{}^2-T^2)+v^2(\sigma_s/\sigma_{\mathrm{tr}})\,\tilde{\partial}\cdot\tilde{\partial}\,]\,\Delta(\boldsymbol{r}) = 0\,. \tag{52}$$

Hier tritt

$$\sigma_{\mathrm{tr}} = (n\,l_{\mathrm{tr}})^{-1} \tag{53}$$

mit $l_{\mathrm{tr}}$ nach Gl. (46) auf. Gl. (52) stimmt im wesentlichen, d. h. bis auf ein Vorzeichen und einen Faktor 2, mit Gl. (33) bei AG für $\Delta(\boldsymbol{r})\to 0$ überein. Die EULERsche Summenformel darf, wie es geschehen ist, abgebrochen werden, falls

$$T_c \ll n\,v\,\sigma_s \tag{54}$$

gilt. Wegen der Gln. (35) und (36) bedeutet das $T_c \ll T_{c0}$, also $n \approx n_c$. Unter der gleichen Bedingung dürfen die höheren Ableitungen in Gl. (52) fortgelassen werden. Falls überdies $T_c - T \ll T_c$ gilt, werden die fortgelassenen Terme mit den höheren Ableitungen noch kleiner.

## 5. Diffusionsnäherung, kritische Magnetfelder

Zur Gewinnung der Diffusionsnäherung wird die Verteilungsfunktion $g_\omega(\boldsymbol{r},\boldsymbol{v};\boldsymbol{r}')$ wie in II, Abschn. 5

nahezu isotrop angesetzt

$$g_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}; \boldsymbol{r}') = h_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') + \hat{\boldsymbol{v}} \cdot \boldsymbol{h}_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'). \quad (55)$$

Dabei gilt

$$K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 4\,\pi\, m^2\, v\, h_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'); \quad (56)$$

$\hat{\boldsymbol{v}}$ bedeutet den Einheitsvektor in Richtung $\boldsymbol{v}$. Gl. (55) wird in die BOLTZMANN-Gleichung (22) eingesetzt. Statt Gl. (II.60) erhält man

$$2(|\omega| + n\, v\, \sigma_s)\, h_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') + (v/3)\, \tilde{\partial} \cdot \boldsymbol{h}_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = (2\,\pi)^{-2}\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \quad (57)$$

während Gl. (II.62) gültig bleibt

$$(2\,|\omega| + v/l_{tr})\, \boldsymbol{h}_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') + v\, \tilde{\partial}\, h_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 0 \quad (58)$$

mit $l_{tr}$ nach Gl. (46). Während Gl. (II.60) bei fehlendem Magnetfeld als LAPLACE-Transformierte der Kontinuitätsgleichung aufgefaßt werden konnte, also die Erhaltung einer Teilchenzahl bedeutete, ist wegen Gl. (57) die Anzahl der Informationsträger (vgl. Einleitung und Abschn. 2) nicht mehr zeitlich konstant. Der Übergang zum schmutzigen Grenzfall [Gl. (51)] in Gl. (58) und derselbe Eliminationsprozeß wie in II, Abschn. 5 führen jetzt unter Benutzung von Gl. (56) auf die Diffusionsgleichung

$$[2(|\omega| + n\, v\, \sigma_s) - (v\, l_{tr}/3)\, \tilde{\partial} \cdot \tilde{\partial}]\, K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = (m^2\, v/\pi)\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \quad (59)$$

Die Abschätzung für die Gültigkeit von Gl. (55) wird wie bei unmagnetischen Zusätzen gemacht: man darf das hiermit berechnete $K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ in Gl. (20) verwenden, falls sich die Lückenfunktion $\Delta(\boldsymbol{r})$ auf der Transport-Weglänge $l_{tr}$ nur wenig ändert. An spiegelnden Oberflächen gilt auch jetzt die Randbedingung

$$\boldsymbol{n} \cdot \tilde{\partial}\, K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 0 \quad (60)$$

mit $\boldsymbol{n}$ als Normalen-Vektor.

Für einen homogenen Supraleiter findet man im Falle paramagnetischer Zusätze

$$\int d^3\boldsymbol{r}'\, K_\omega(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, \Delta(\boldsymbol{r}') = \frac{m^2\, v/\pi}{2(|\omega| + n\, v\, \sigma_s) + v\, l_{tr}\, \lambda/3}\, \Delta(\boldsymbol{r}) \quad (61)$$

[vgl. Gl. (II.70)], wobei die Lückenfunktion $\Delta(\boldsymbol{r})$ und der Eigenwert $\lambda$ durch

$$-\tilde{\partial} \cdot \tilde{\partial}\, \Delta(\boldsymbol{r}) = \lambda\, \Delta(\boldsymbol{r}) \quad (62)$$

[etwa mit der Randbedingung Gl. (60) für $\Delta(\boldsymbol{r})$] gegeben sind. Aus Gl. (61) folgt unter Verwendung von Gl. (20)

$$1 = \frac{g\, T\, m^2\, v}{2\,\pi} \sum_\omega \frac{1}{|\omega| + n\, v\, \sigma_s + v\, l_{tr}\, \lambda/6}, \quad (63)$$

was ohne Magnetfeld (d. h. für $\lambda = 0$) richtig in Gl. (30) übergeht. Es muß allerdings betont werden, daß Gl. (63) nur für den schmutzigen Grenzfall abgeleitet wurde, während Gl. (30) für beliebige Konzentration der Zusätze gilt. Aus Gl. (63) erhält man für $\sigma_s = 0$ eine Gleichung für schmutzige Supraleiter mit unmagnetischen Zusätzen, die bereits von DE GENNES [4] angegeben wurde. Entwickelt man die rechte Seite von Gl. (63) in eine Reihe nach Potenzen von $v\, l_{tr}\, \lambda / (|\omega| + n\, v\, \sigma_s)$ und nimmt nur das lineare Glied mit, so ergibt sich eine Beziehung, die man auch erhält, wenn man Gl. (62) in Gl. (49) einsetzt und zum schmutzigen Grenzfall [vgl. Gl. (51)] übergeht.

Gl. (63) kann mit verschiedenen anderen Gleichungen kombiniert werden, um Beziehungen zu gewinnen, die die Abschneideenergie nicht enthalten. Zieht man Gl. (31) heran, so folgt

$$\ln(T_{c0}/T) = \pi\, T \sum_\omega \left( \frac{1}{|\omega|} - \frac{1}{|\omega| + n\, v\, \sigma_s + v\, l_{tr}\, \lambda/6} \right); \quad (64)$$

vgl. auch Gl. (II.71). Die rechte Seite kann durch die logarithmische Ableitung der Gammafunktion ausgedrückt werden. Verwendet man andererseits Gl. (30) und benutzt die EULERsche Summenformel, so ergibt sich

$$\ln\left( \frac{n\, v\, \sigma_s + v\, l_{tr}\, \lambda/6}{n\, v\, \sigma_s} \right) = \frac{\pi^2}{6} \left[ \left( \frac{T_c}{n\, v\, \sigma_s} \right)^2 - \left( \frac{T}{n\, v\, \sigma_s + v\, l_{tr}\, \lambda/6} \right)^2 \right]. \quad (65)$$

Die Bedingung für das Abbrechen der Summenformel ist wieder durch Gl. (54) gegeben. Man stellt leicht einen näherungsweisen Zusammenhang zwischen Gl. (65) und Gl. (52) her.

Bereits aus Gl. (63) folgt

$$n\, \sigma_s + l_{tr}\, \lambda/6 = f(T), \quad (66)$$

wobei $f(T)$ von der Temperatur $T$ und vom Material des reinen Supraleiters (genauer: von $T_{c0}$ und $v$), nicht aber von den Zusätzen abhängt. Die Funktion $f(T)$ nimmt mit abnehmender Temperatur monoton zu, insbesondere gilt $f(T_{c0}) = 0$ und

$$f(0) = \Delta_0/2\, v = \pi\, T_{c0}/2\, \gamma\, v; \quad (67)$$

vgl. Gln. (35) und (36). Für das obere kritische Feld $H_{c2}$ eines Supraleiters zweiter Art folgt aus

Gl. (62)

$$\lambda = 2\, e\, H_{c2}\,, \tag{68}$$

während man für das kritische Feld $H_{c3}$ der Oberflächen-Supraleitung nach SAINT–JAMES und DE GENNES [12] bei Benutzung der Randbedingung Gl. (60) findet

$$\lambda = 2\, e\, H_{c3}/1{,}695\,. \tag{69}$$

Aus den Gln. (66), (68) und (69) folgt einerseits, daß auch bei paramagnetischen Zusätzen gilt

$$H_{c3}(T)/H_{c2}(T) = 1{,}695\,. \tag{70}$$

Setzt man Gl. (68) in Gl. (66) ein, so ergibt sich andererseits ein Zusammenwirken von paramagnetischen Zusätzen und magnetischem Feld bei der Erniedrigung der Sprungtemperatur, das bereits von FULDE und MAKI [13] abgeleitet wurde. Schreibt man die so entstehende Gleichung einschließlich der bisher fortgelassenen Konstanten $\hbar$ und $c$ an, so gilt im GAUSSschen Maßsystem

$$n\,\sigma_s + e\, H_{c2}(T)\; l_{tr}/3\,\hbar\, c = f(T)\,. \tag{71}$$

[12] D. SAINT-JAMES u. P. G. DE GENNES, Phys. Letters 7, 306 [1963].

[13] P. FULDE u. K. MAKI, Phys. Rev. 141, 275 [1966].

# Kernrelaxation und Molekülbewegungen in Lösungen freier Radikale *

W. MÜLLER-WARMUTH und V. PRINTZ

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz und CCR EURATOM, Ispra (Italien)

(Z. Naturforschg. 21 a, 1849—1856 [1966]; eingegangen am 21. Juli 1966)

The frequency- and temperature-dependences of the nuclear relaxation times have been studied in several solutions of free radicals. Whilst the major contribution to the relaxation is in most systems from dipolar nuclear-electron coupling modulated by translational diffusion, rotational tumbling of solvent-radical complexes is more effective in solutions of water. The work confirms former conclusions from dynamic nuclear polarization studies. Moreover the validity of the STOKES–EINSTEIN formula is tested which is an excellent tool for the calculation of correlation times.

Die theoretische Behandlung der magnetischen Relaxation in Flüssigkeiten wird verhältnismäßig einfach, wenn sich alle Wechselwirkungen von Einfluß auf die Kopplung zwischen zwei Spinsorten mit Spin 1/2 reduzieren lassen. Dieser Fall läßt sich in Lösungen freier Radikale realisieren, in denen man experimentell den Anteil an der Relaxation von Lösungsmittelkernen separieren kann, der von der Wechselwirkung mit Elektronenspins herrührt. Dieser Beitrag liefert nicht nur Informationen über Kern-Elektronen-Kopplungen zwischen verschiedenen Molekülen. Vielmehr sind auch die Aussagen über die Flüssigkeit selbst und über die Molekülbewegungen eindeutiger als solche, die sich etwa aus Relaxationsstudien an reinen Flüssigkeiten ableiten lassen. Unter Benutzung der bekannten theoretischen Näherungen für die Relaxation in „Zwei-Spin-Systemen", die die makroskopischen Relaxationszeiten mit den mikroskopischen Korrelationszeiten von Molekül- und Spinbewegungen verknüpft, läßt sich eine sehr weitgehende Auswertung der Meßergebnisse durchführen. Das gilt insbesondere dann, wenn nicht nur die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von Temperatur und Viskosität, sondern auch die von der Resonanzfrequenz durch das Experiment bekannt ist.

Trotzdem stammen die genauesten Kenntnisse über die Relaxation in Lösungen freier Radikale bisher aus Untersuchungen der dynamischen Kernpolarisation [1–4]. Messungen der Relaxationszeiten von GUTOWSKY und TAI [5] brachten nur schlechte Übereinstimmung mit der Theorie und wurden erst kürzlich von RICHARDS et al. auf befriedigende Weise erklärt [6]. Diese Neuinterpretation geht von der Translationsdiffusion einzelner Moleküle an Stelle einer

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Hochfrequenzphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Pyrmont am 31. 3. 1966.

[1] J. HAUPT, K. KRAMER u. W. MÜLLER–WARMUTH, Magnetic and Electric Resonance and Relaxation, Proc. 11th Coll. Ampère, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962, S. 709.

[2] K. D. KRAMER u. W. MÜLLER–WARMUTH, Z. Naturforschg. 19 a, 375 [1964]. — K. D. KRAMER, W. MÜLLER–WARMUTH u. J. SCHINDLER, J. Chem. Phys. 43, 31 [1965].

[3] K. D. KRAMER, W. MÜLLER–WARMUTH u. N. ROTH, Z. Naturforschg. 20 a, 1391 [1965].

[4] G. J. KRÜGER, W. MÜLLER–WARMUTH u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforschg. 21 a, 1224 [1966].

[5] H. S. GUTOWSKY u. J. C. TAI, J. Chem. Phys. 39, 208 [1963].

[6] J. G. KENWORTHY, J. A. LADD u. R. E. RICHARDS, Mol. Phys. 10, 469 [1966].