

Die Methode der Korrelationsfunktion in der Theorie der Supraleitung

V. Elektrische Stromdichte

GERHART LÜDERS

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 22 a, 845—856 [1967]; eingegangen am 7. März 1967)

The electric current density in a superconductor is calculated up to second order in the pair potential. The current density can be formulated in terms of the classical distribution function in phase space which was introduced in previous papers. The resulting expression is specialized both to the GINZBURG-LANDAU approximation and to the diffusion approximation. Finally, we discuss the current distribution at the critical fields H_{c2} and H_{c3} .

Bei einem Übergang zweiter Ordnung zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand geht das Paarpotential $\Delta(\mathbf{r})$ stetig gegen Null. Damit verschwindet auch die elektrische Stromdichte im Supraleiter; das äußere Magnetfeld wird nicht durch Supraströme modifiziert. Trotzdem kann die Kenntnis des räumlichen Verlaufs dieser infinitesimal kleinen Stromdichte von Interesse sein, denn sie erlaubt ein Urteil darüber, wie sich die räumliche Verteilung des Magnetfeldes ändert, wenn man das äußere Magnetfeld oder die Temperatur etwas senkt. Die elektrische Stromdichte wird in der vorliegenden Arbeit in niedrigster nichtverschwindender (d. h. zweiter) Näherung bezüglich des Paarpotentials berechnet. Wir verwenden hierzu eine Methode, die in einigen vorangegangenen Arbeiten¹ im Anschluß an DE GENNES entwickelt wurde.

Ein bequemer Ausgangspunkt ist das Variationsprinzip von SILVERT und COOPER (Abschn. 1). In Abschn. 2 wird gezeigt, daß sich die elektrische Stromdichte in zweiter Ordnung bezüglich des Paarpotentials durch die klassische Verteilungsfunktion im Phasenraum ausdrücken läßt, die in den vorangehenden Arbeiten eingeführt wurde. Im sauberen Leiter kann man statt mit der Verteilungsfunktion mit der Vorstellung von Teilchenbahnen arbeiten; der entsprechende Ausdruck für die Stromdichte wird in Anhang 2 abgeleitet und diskutiert. Außerdem werden Näherungsausdrücke für die elektrische Stromdichte gewonnen, die der GINZBURG-LANDAU-Näherung bzw. der Diffusionsnäherung von DE GENNES entsprechen (Abschn. 3). In Abschn. 4 wird die

Stromdichte in Gegenwart homogener äußerer Felder im unendlich ausgedehnten homogenen Leiter (H_{c2}) bzw. im leitenden homogenen Halbraum (H_{c3}) allgemein untersucht. Bei H_{c2} stimmt die Stromdichte auch im allgemeinen Fall bis auf einen uninteressanten konstanten Faktor mit derjenigen überein, die sich aus der GINZBURG-LANDAU-Näherung ergibt. Auch bei H_{c3} findet man dieselben allgemeinen Züge, die man aus der GINZBURG-LANDAU-Näherung kennt.

Der Ausdruck für die elektrische Stromdichte, der hier im Zusammenhang mit der linearisierten GINZBURG-LANDAU-Gleichung abgeleitet wird, bleibt für die vollständige GINZBURG-LANDAU-Gleichung (mit nichtlinearem Glied) gültig. In Anhang 3 wird deshalb die Berechnung dieses nichtlinearen Gliedes vorgeführt. In Anhang 1 wird schließlich die Compensation von Divergenzen allgemein behandelt und gezeigt, daß sie sich auf die Berechnung der Stromdichte nicht auswirkt.

1. Variationsprinzip von Silvert und Cooper

Die mikroskopische Theorie der Supraleitung² in der Formulierung von GORKOV³ läßt sich in der Gestalt des Variationsprinzips von SILVERT und COOPER⁴ formulieren. Man führt zunächst das thermodynamische Potential

$$\Psi = \Phi[\Delta(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}); T] + \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{H}(\mathbf{r}) - \mathbf{H}_a(\mathbf{r}))^2 d^3r \quad (1)$$

ein. Wählbare Parameter sind die Temperatur T (mit $k=1$) und das etwa durch stromführende Spu-

¹ G. LÜDERS, Z. Naturforsch. 21 a, 680 (I), 1415 (II), 1425 (III), 1842 (IV) [1966]. Diese Arbeiten werden als I, II, III, IV, Gleichungen in ihnen als Gl. (I. 1) usw. zitiert.

² J. BARDEEN, L. N. COOPER u. J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 [1957].

³ L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 34, 735 [1958]; engl. Übers. Soviet Phys.—JETP 7, 505 [1959].

⁴ W. SILVERT u. L. N. COOPER, Phys. Rev. 141, 336 [1966]. Vgl. auch G. EILENBERGER, Phys. Rev. 153, 584 [1967]; E. SCHÖLER, Dissertation, Göttingen 1966.



len erzeugte äußere Magnetfeld $\mathbf{H}_a(\mathbf{r})$, für das wir GAUSSsche Einheiten (mit $c=1$) verwenden. Da im Supraleiter Ströme fließen können, kann das wirkliche Magnetfeld $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ von $\mathbf{H}_a(\mathbf{r})$ verschieden sein. Das Integral in Gl. (1) wird über den ganzen Raum und nicht etwa nur über das Innere des Leiters erstreckt. Φ ist ein Funktional des Paarpotentials $\Delta(\mathbf{r})$ und des Vektorpotentials $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ mit

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Die Funktionen $\Delta(\mathbf{r})$ und $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ sind so zu bestimmen, daß Ψ minimal wird. Ψ ist dann insbesondere stationär gegenüber infinitesimalen Variationen von $\Delta(\mathbf{r})$ und $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, d. h. es gilt

$$\frac{\delta \Psi}{\delta \Delta(\mathbf{r})} = 0, \quad \frac{\delta \Psi}{\delta \Delta^*(\mathbf{r})} = 0, \quad \frac{\delta \Psi}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})} = 0. \quad (3)$$

Damit der supraleitende Zustand stabil ist, muß $\Psi < 0$ sein. Setzt man die Gleichgewichtswerte der Funktionen $\Delta(\mathbf{r})$ und $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ in Gl. (1) ein, so folgen die thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{\mathbf{H}_a(\mathbf{r})} = -S, \quad \left(\frac{\delta \Psi}{\delta \mathbf{H}_a(\mathbf{r})} \right)_T = \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H}_a(\mathbf{r}) - \mathbf{H}(\mathbf{r})) \quad (4)$$

mit S als Entropiedifferenz zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand bei festem T und $\mathbf{H}_a(\mathbf{r})$. Wegen Gl. (3) genügt es dabei, Ψ explizit nach T bzw. $\mathbf{H}_a(\mathbf{r})$ zu differenzieren. Die ersten beiden Gl. (3) sind gleichwertig; speziell die zweite liefert die Selbstkonsistenz-Bedingung der GORKOVschen Theorie³. Die dritte Gleichung führt auf die MAXWELLSche Gleichung für das Magnetfeld \mathbf{H} ; die elektrische Stromdichte im Supraleiter ist daher gegeben durch

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = - \frac{\delta \Phi}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})}. \quad (5)$$

Hiervon werden wir im folgenden Gebrauch machen.

Bei einem Übergang zweiter Ordnung zwischen supraleitendem und normalleitendem Zustand, der allein betrachtet werden soll, geht das Paarpotential $\Delta(\mathbf{r})$ stetig gegen Null. Man kann dann Φ in Gl. (1) durch den Anteil niedrigster (d. h. zweiter) Ordnung in $\Delta(\mathbf{r})$, also durch

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)} &= \int \frac{|\Delta(\mathbf{r})|^2}{g(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \\ &\quad - T \int \Delta^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Delta(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'', \end{aligned} \quad (6)$$

ersetzen. Hier braucht nur über das Innere des Leiters integriert zu werden. Die u. U. ortsabhängige Größe g ist die Kopplungskonstante der BCS-Theorie. T stellt die gewählte Temperatur dar. Der Integralkern $K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ wurde in früheren Arbeiten¹ eingehend untersucht [vgl. auch Gl. (9)]. Daß für $\Delta(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ wirklich ein Übergang zweiter Ordnung vorliegt, die Entropie also stetig bleibt, folgt übrigens sofort aus der ersten Gl. (4).

Damit Ψ für $\Delta(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ möglichst klein wird, muß offenbar $\mathbf{H} = \mathbf{H}_a$ sein⁵. Das leuchtet physikalisch sofort ein: die Ströme im Supraleiter gehen dann selbst gegen Null und können das Magnetfeld nicht beeinflussen. Aus der zweiten Gl. (3) folgt mit

$$\Delta(\mathbf{r}) = g T \sum_{\omega} K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (7)$$

die linearisierte Selbstkonsistenz-Bedingung, die den vorangehenden Arbeiten¹ zugrunde lag. Setzt man Gl. (7) in Gl. (6) ein, so ergibt sich, daß $\Phi^{(2)}$ bereits selbst und nicht erst für $\Delta(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ verschwindet. Die elektrische Stromdichte im Supraleiter folgt aus den Gl. (5) und (6) zu

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = T \int \Delta^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} \frac{\delta K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})} \Delta(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}''. \quad (8)$$

Es muß also die Variationsableitung des Kernes $K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ nach dem Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ berechnet werden.

Die ω -Summe in Gl. (6) ist in Wirklichkeit unten und oben abzuschneiden. Statt dessen kann man die Summen von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken und die formale Divergenz kompensieren. Hierauf gehen wir in Anhang 1 ein. Dort wird auch gezeigt, daß Gl. (8) dann gültig bleibt.

2. Bestimmung der elektrischen Stromdichte

Der Integralkern $K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ kann nach der Methode der Korrelationsfunktion¹ aus einer Verteilungsfunktion $g_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'')$ im Phasenraum der Variablen \mathbf{r}' und \mathbf{v} gemäß

$$K_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = m^2 v \oint g_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'') d\Omega \quad (9)$$

berechnet werden. m ist die (effektive) Elektronenmasse, v die FERMI-Geschwindigkeit; beide können von \mathbf{r}' abhängen. Die Verteilungsfunktion $g_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'')$ ist nur für $|\mathbf{v}| = v$ definiert. Auf der

⁵ Diese Schlußweise nach SCHÖLER⁴.

rechten Seite von Gl. (9) wird über alle Richtungen des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v} integriert. Die Verteilungsfunktion gehorcht der LAPLACE-transformierten BOLTZMANN-Gleichung

$$(2|\omega| + \mathbf{v} \cdot \tilde{\partial}' + n v \sigma) g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'') - n v \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}'; \mathbf{r}'') d\Omega' = (2\pi)^{-2} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''). \quad (10)$$

Der Parameter ω durchläuft dabei alle positiven und negativen ungeradzahligen Vielfachen von πT . Das Symbol

$$\tilde{\partial}' = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} + 2i e \mathbf{A}(\mathbf{r}') \quad (11)$$

bedeutet den eichinvarianten Gradienten zur doppelten Elektronenladung $-2e$ (mit $\hbar = c = 1$). n ist die Konzentration etwaiger Fremdatome; $d\sigma(\vartheta)/d\Omega$ bzw. σ stellen den differentiellen bzw. integrierten Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Elektronen mit FERMI-Geschwindigkeit an diesen Fremdatomen dar. Gl. (11) ist zu ergänzen durch die Randbedingung⁶

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; \mathbf{r}'') = \int w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_0) g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}_0; \mathbf{r}'') d\Omega_0 \quad (12)$$

an der Oberfläche des Leiters (\mathbf{r} ein Punkt an der Oberfläche; die Geschwindigkeit \mathbf{v}_0 weist auf die Oberfläche hin, die Geschwindigkeit \mathbf{v} von ihr fort).

Der Reflexionskern $w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_0)$ gehorcht einigen allgemeinen Bedingungen; vgl. Gln. (I. 55) bis (I. 58).

Mit SCHÖLER⁴ führen wir die GREENSche Funk-

tion $e_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}')$ der BOLTZMANN-Gleichung (10) ein. Sie gehorcht

$$(2|\omega| + \mathbf{v} \cdot \tilde{\partial}' + n v \sigma) e_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}') - n v \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} e_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; \mathbf{r}', \mathbf{v}') d\Omega' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\delta}(\mathbf{v}, \mathbf{v}'), \quad (13)$$

wobei $\hat{\delta}(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ die δ -Funktion der Richtungen von \mathbf{v} und \mathbf{v}' ist. Gl. (13) wird ergänzt durch eine Randbedingung analog zu Gl. (12). Ersichtlich gilt

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') = (2\pi)^{-2} \int e_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}') d\Omega'. \quad (14)$$

Die GREENSche Funktion $e_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}', \mathbf{v}')$ gehorcht der Symmetrierelation⁷

$$e_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}'; \mathbf{r}'', \mathbf{v}'') = e_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{v}''; \mathbf{r}', \mathbf{v}'). \quad (15)$$

Zum Beweis multipliziert man die Gl. (13) mit $e_\omega^*(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'', \mathbf{v}'')$ und integriert über alle \mathbf{r} und alle Richtungen von \mathbf{v} . Dann stellt man die der Gl. (13) entsprechende Gleichung für $e_\omega^*(\mathbf{r}, -\mathbf{v}; \mathbf{r}'', -\mathbf{v}'')$ auf, multipliziert mit $e_\omega(\mathbf{r}, -\mathbf{v}; \mathbf{r}', -\mathbf{v}')$ und integriert wieder über alle \mathbf{r} und alle Richtungen von \mathbf{v} . Subtrahiert man die beiden so gewonnenen Ausdrücke und beachtet die Randbedingung Gl. (12) mit

$$(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{n}) w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_0) = -(\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{n}) w(-\mathbf{v}_0, -\mathbf{v}_1) \quad (16)$$

[vgl. Gl. (I. 57)], wobei \mathbf{n} den Normalenvektor bedeutet, so folgt Gl. (15). Wegen Gln. (14) und (9) ergibt sich übrigens hieraus sofort Gl. (A.4).

Aus Gl. (10) folgt nun durch Bildung der Variationsableitung

$$(2|\omega| + \mathbf{v} \cdot \tilde{\partial}' + n v \sigma) \frac{\delta g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'')}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})} - n v \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} \frac{\delta g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}'; \mathbf{r}'')}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})} d\Omega' = -2ie \mathbf{v} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}''). \quad (17)$$

Wegen Gl. (13) und der gleichen Randbedingung für $e_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}, \mathbf{v}')$ und $g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'')$ wird diese Gleichung sofort gelöst durch

$$\frac{\delta g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'')}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})} = -2ie \oint d\Omega' e_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}, \mathbf{v}') \mathbf{v}' g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; \mathbf{r}''). \quad (18)$$

Unter Verwendung der Gln. (8) und (9) ergibt sich dann

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = -2ie m^2 v T \int d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}'' \oint d\Omega' e_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}'; \mathbf{r}, \mathbf{v}) \mathbf{v}' g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'') \mathcal{A}(\mathbf{r}''). \quad (19)$$

⁶ Natürlich könnten auch Grenzbedingungen auf der Grenzfläche zwischen verschiedenen Leitern auftreten. Hiermit wird sich eine weitere Arbeit dieser Reihe beschäftigen. Die allgemeinen Folgerungen, z. B. Gl. (15), bleiben auch dann gültig.

⁷ Sind FERMI-Geschwindigkeit und effektive Masse räumlich veränderlich, so ist Gl. (13) durch eine etwas allgemeinere Gleichung zu ersetzen. Gl. (15) bleibt richtig, falls die linke Seite mit $m^2 v$ an der Stelle \mathbf{r}' und die rechte Seite mit $m^2 v$ an der Stelle \mathbf{r}'' multipliziert wird.

Die Indizierung der Geschwindigkeitsvektoren wurde gegenüber Gl. (18) geändert. Gl. (19) ist im wesentlichen bereits das gesuchte Resultat; allerdings sind noch einige Umformungen zweckmäßig. Zunächst benutzt man Gl. (15) und führt nach Gl. (14) die \mathbf{v} -Integration aus. Ferner erklärt man eine Funktion $\mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ durch

$$\mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \int g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'') \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}''. \quad (20)$$

Damit ergibt sich schließlich

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = -8\pi^2 i e m^2 v T \sum_\omega \oint d\Omega \mathcal{A}_\omega^*(\mathbf{r}, -\mathbf{v}) \mathbf{v} \mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}). \quad (21)$$

Außer in speziellen Situationen [vgl. Abschn. 3 und Gl. (61)] hängt die elektrische Stromdichte also wegen Gl. (20) in einer nichtlokalen Weise von dem Paarpotential ab. Wir wollen uns davon überzeugen, daß die Stromdichte in Gl. (21) den erforderlichen physikalischen Bedingungen gehorcht. Zunächst ist die rechte Seite von Gl. (21) sicher reell und eichinvariant (vgl. II, Anh. 1). Ferner ist sie quellenfrei

$$\operatorname{div} \mathbf{i}(\mathbf{r}) = 0, \quad (22)$$

und an der Oberfläche verschwindet die Normalkomponente

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (23)$$

Gl. (22) beweist man sofort, indem man die Ableitung auf der rechten Seite von Gl. (21) ausführt, Gl. (20) beachtet und Gl. (10) heranzieht. Gl. (23) folgt aus der Bedingung Gl. (16) für den Reflexionskern. Es ist vielleicht bemerkenswert, daß Gl. (23) nicht etwa aus Gl. (I. 56) folgt. In Abschn. 4 werden wir die Tatsache verwenden, daß Realität, Eichinvarianz und die Gln. (22) und (23) bereits für die einzelnen Summanden in Gl. (21) gelten. Eine allgemeine Aussage über die Stromdichte merken wir sofort an: Ohne Magnetfeld [$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv 0$] ist $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$ reell und $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ kann reell gewählt werden. Dann verschwindet die Stromdichte $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ über-

all im Supraleiter. Man beachte aber, daß es in mehrfach zusammenhängenden Leitern auch Lösungen $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ geben kann, die einen Dauerstrom bedeuten.

In Anhang 2 spezialisieren wir Gl. (21) für einen sauberen Leiter. Der dort gewonnene Ausdruck ist für praktische Rechnungen vielleicht nicht besonders wichtig, liefert wegen des Auftretens der Bahnen der Elektronen (bzw., im Falle eines Magnetfeldes, der Informationsträger; vgl. III) eine gewisse physikalische Einsicht in Gl. (21).

3. Ginzburg–Landau-Näherung, Diffusionsnäherung

Wir gewinnen jetzt spezielle Ausdrücke für die Stromdichte, die im Zusammenhang mit Näherungen für $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$ auftreten. Man muß hierbei darauf achten, daß die Näherungsgleichungen für $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ bzw. für $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und der Näherungsausdruck für $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ zueinander passen, daß also insbesondere die Gln. (22) und (23) richtig bleiben.

Die linearisierte GINZBURG–LANDAU-Gleichung⁸, die für Temperaturen in der Nähe der Sprungtemperatur ohne Magnetfeld gültig ist, folgt aus einer Entwicklung von $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$ nach eichinvarianten Ableitungen der δ -Funktion. Nach II gilt dabei

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^2 2|\omega|} \left(1 - (2|\omega| + v/l_{tr})^{-1} \mathbf{v} \cdot \tilde{\partial} + \dots \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (24)$$

mit l_{tr} als Transport-Weglänge. Beachtet man noch

$$\oint \mathbf{v} d\Omega = 0, \quad \oint \mathbf{v}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{a}) d\Omega = \frac{4\pi}{3} \mathbf{a} v^2, \quad (25)$$

so folgt aus Gln. (20) und (21) der mikroskopische Stromausdruck⁹ der GINZBURG–LANDAU-Theorie

⁸ V. L. GINZBURG u. L. D. LANDAU, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20**, 1064 [1950]; deutsche Übers. Phys. Abh. Sowjetunion, Folge **1**, 1, Leipzig 1958.

⁹ L. P. GORKOV, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **36**, 1918 [1959]; **37**, 1407 [1959]; engl. Übers. Soviet Phys.–JETP **9**, 1364 [1959]; **10**, 998 [1960]. Die obige Gl. (26) stimmt mit den dort angegebenen Formeln nicht völlig überein.

$$\mathbf{i}(\mathbf{r}) = \frac{2 i e m^2 v^3}{3 \pi} [\mathcal{A}^*(\mathbf{r}) \tilde{\partial} \mathcal{A}(\mathbf{r}) - \mathcal{A}(\mathbf{r}) \tilde{\partial}^* \mathcal{A}^*(\mathbf{r})] T \sum_{\omega} \frac{1}{(2 \omega)^2 (2 |\omega| + v/l_{tr})} \quad (26)$$

mit $\tilde{\partial}$ nach Gl. (11) und

$$\tilde{\partial}^* = \partial/\partial \mathbf{r} - 2 i e \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Aus der linearisierten GINZBURG-LANDAU-Gleichung (II. 9) folgt sofort Gl. (22). Aus der Randbedingung¹⁰

$$\mathbf{n} \cdot \tilde{\partial} \mathcal{A}(\mathbf{r}) = 0 \quad (28)$$

ergibt sich ferner Gl. (23). Die Gültigkeit von Gl. (26) ist übrigens nicht auf die linearisierte GINZBURG-LANDAU-Gleichung beschränkt; vgl. auch Anh. 3. Aus Gl. (26) folgt das Fluxoid-Theorem¹¹

$$\Phi + \left(\frac{8 e^2 m^2 v^3}{3 \pi} T \sum_{\omega} \frac{1}{(2 \omega)^2 (2 |\omega| + v/l_{tr})} \right)^{-1} \oint \frac{\mathbf{i}(\mathbf{r})}{|\mathcal{A}(\mathbf{r})|^2} \cdot d\mathbf{r} = n \Phi_0 \quad (29)$$

mit $\Phi_0 = \pi/e$ als Flußquantum. Das Integral auf der linken Seite wird über eine beliebige geschlossene Kurve im Leiter erstreckt. Φ ist der magnetische Fluß durch eine Fläche, die von dieser Kurve aufgespannt wird. Die ganze Zahl n kann nur dann $\neq 0$ sein, wenn $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ in mindestens einem Punkt dieser Fläche verschwindet. Es ist nicht zu erkennen, daß ein entsprechendes Theorem bereits aus Gl. (21) folgt.

Die im schmutzigen Grenzfall für alle Temperaturen gültige Diffusionsnäherung¹² wird nach II durch den Ansatz¹³

$$g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') = h_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \hat{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{h}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \dots \quad (30)$$

($\hat{\mathbf{v}} =$ Einheitsvektor parallel \mathbf{v}) gewonnen. Es folgt dann u. a.

$$\mathbf{h}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -l_{tr} \tilde{\partial} h_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (31)$$

[vgl. Gl. (II. 61) und die dort anschließende Erläuterung]. Übrigens gilt

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 4 \pi m^2 v h_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (32)$$

Führt man noch ein

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\omega}(\mathbf{r}) &= \oint \mathcal{A}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\Omega \\ &= (m^2 v)^{-1} \int K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{A}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \end{aligned} \quad (33)$$

so folgt aus Gl. (21) unter Beachtung der Gl. (25) und der Gln. (30) bis (33)

¹⁰ Diese Randbedingung, die auf GINZBURG und LANDAU (l. c.) zurückgeht, wurde von SCHÖLER⁴ aus Gl. (12) gewonnen.

¹¹ J. B. KELLER u. B. ZUMINO, Phys. Rev. Letters 7, 164 [1961].

¹² P. G. DE GENNES, Phys. kond. Materie 3, 79 [1964].

¹³ Gl. (II. 58) enthält einen Fehler, der durch Gl. (30) berichtigt wird.

$$\begin{aligned} \mathbf{i}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{3} \pi i e m^2 v^2 l_{tr} T \\ &\cdot \sum_{\omega} [\mathcal{A}_{\omega}^*(\mathbf{r}) \tilde{\partial} \mathcal{A}_{\omega}(\mathbf{r}) - \mathcal{A}_{\omega}(\mathbf{r}) \tilde{\partial}^* \mathcal{A}_{\omega}^*(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (34)$$

als Stromdichte-Ausdruck der Diffusionsnäherung. Er scheint in der Literatur noch nicht angegeben worden zu sein^{13a}. Gl. (22) ist jetzt eine Folge der Differentialgleichung (II. 14) der Diffusionsnäherung; dabei ist noch Gl. (7) zu beachten. Gl. (23) ergibt sich aus der Randbedingung Gl. (II. 66), die bisher nur für spiegelnde Reflexion bewiesen werden konnte^{13b}.

Im homogenen Spezialfall (alle Materialgrößen räumlich konstant) kann man aus der Diffusionsnäherung eine Differentialgleichung

$$\tilde{\partial} \cdot \tilde{\partial} \mathcal{A}(\mathbf{r}) = -\lambda \mathcal{A}(\mathbf{r}) \quad (35)$$

für $\mathcal{A}(\mathbf{r})$ gewinnen¹⁴, die formal mit der linearisierten GINZBURG-LANDAU-Gleichung übereinstimmt; als Randbedingung ist wieder Gl. (28) zu fordern. In diesem Fall gilt

$$\mathcal{A}_{\omega}(\mathbf{r}) = \pi^{-1} (2 |\omega| + \frac{1}{3} v l_{tr} \lambda)^{-1} \mathcal{A}(\mathbf{r}); \quad (36)$$

vgl. Gl. (II. 70) und beachte dabei Gl. (A. 11). Aus Gl. (34) folgt dann mit

$$\begin{aligned} \mathbf{i}(\mathbf{r}) &= \frac{2 i e m^2 v^2 l_{tr}}{3 \pi} [\mathcal{A}^*(\mathbf{r}) \tilde{\partial} \mathcal{A}(\mathbf{r}) - \mathcal{A}(\mathbf{r}) \tilde{\partial}^* \mathcal{A}^*(\mathbf{r})] \\ &\cdot T \sum (2 |\omega| + \frac{1}{3} v l_{tr} \lambda)^{-2} \end{aligned} \quad (37)$$

^{13a} Zusatz bei der Korrektur: Herr W. Moermann machte mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß die Gln. (34) und (37) im wesentlichen von K. MAKI, Physics 1, 21 [1964], mitgeteilt worden sind.

^{13b} Zusatz bei der Korrektur: Es gelang kürzlich K. USADEL, diese Randbedingung im Rahmen der Methode der Korrelationsfunktion allgemein zu beweisen.

¹⁴ P. G. DE GENNES¹²; vgl. auch II, Abschn. 5.

ein Stromausdruck, der dem Stromausdruck der GINZBURG-LANDAU-Näherung [Gl. (26)] ähnlich sieht und im gemeinsamen Gültigkeitsbereich beider Näherungen mit ihm übereinstimmt. Gl. (22) ist eine Folge von Gl. (35), während sich Gl. (23) wieder aus Gl. (28) ergibt. Aus Gl. (37) folgt natürlich sofort ein Gl. (29) entsprechendes Fluxoid-Theorem.

4. Spezielle Probleme: H_{c3} und H_{c2}

Der Halbraum $x > 0$ sei mit einem homogenen leitenden Material erfüllt; die Reflexionseigenschaften der Oberfläche ($x = 0$) für Elektronen seien in allen Oberflächenpunkten dieselben. Parallel zur z -Achse werde ein homogenes Magnetfeld \mathbf{H} angelegt. Mit SAINT-JAMES und DE GENNES¹⁵ fragen wir nach der Stromverteilung bei dem oberen kritischen Feld H_{c3} der Oberflächen-Supraleitung.

Wählt man das Vektorpotential in der Form

$$A_x = A_z = 0, \quad A_y = H x, \quad (38)$$

so folgt aus Gl. (10) und der Randbedingung Gl. (12) (mit von y' und z' unabhängigem Reflexionskern), daß $g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'')$ außer von \mathbf{v} nur von x' , x'' , $y' - y''$, $z' - z''$ abhängt. Definiert man nun

$$g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'') \exp[i(k_y(y'' - y') + k_z(z'' - z'))] dy'' dz'', \quad (39)$$

so ergibt sich für diese Funktion die Gleichung

$$\begin{aligned} & \left[2 |\omega| + v_x \frac{\partial}{\partial x'} + i v_y (k_y + 2 e H x') + i v_z k_z + n v \sigma \right] g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z) \\ & - n v \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} g_\omega(x', \mathbf{v}'; x''; k_y, k_z) d\Omega' = (2\pi)^{-2} \delta(x - x'). \end{aligned} \quad (40)$$

Die zugehörige GREENSche Funktion $e_\omega(x', \mathbf{v}'; x'', \mathbf{v}''; k_y, k_z)$ erhält man, indem man die rechte Seite der Gl. (40) durch $\delta(x - x') \delta(\mathbf{v}, \mathbf{v}'')$ ersetzt [vgl. Gl. (13)]. $g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z)$ kann aus $e_\omega(x', \mathbf{v}; x'', \mathbf{v}''; k_y, k_z)$ sofort berechnet werden; vgl. Gl. (14). Es gilt die Symmetrierelation

$$e_\omega(x', \mathbf{v}'; x'', \mathbf{v}''; k_y, k_z) = e_\omega^*(x'', -\mathbf{v}''; x', -\mathbf{v}'; k_y, k_z), \quad (41)$$

die Gl. (15) entspricht. Wir definieren schließlich

$$K_\omega(x', x''; k_y, k_z) = m^2 v \oint g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z) d\Omega. \quad (42)$$

Wir werden die Ableitung von $K_\omega(x', x''; k_y, k_z)$ nach k_y bzw. k_z benötigen und berechnen zunächst diese Funktionen. Aus Gl. (40) folgt

$$\begin{aligned} & \left[2 |\omega| + v_x \frac{\partial}{\partial x'} + i v_y (k_y + 2 e H x') + i v_z k_z + n v \sigma \right] \frac{\partial g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z)}{\partial k_y} - \\ & - n v \oint \frac{d\sigma(\vartheta)}{d\Omega} \frac{\partial g_\omega(x', \mathbf{v}'; x''; k_y, k_z)}{\partial k_y} d\Omega' = -i v_y g_\omega(x', \mathbf{v}; x''; k_y, k_z), \end{aligned} \quad (43)$$

was sich unter Benutzung der GREENSchen Funktion $e_\omega(x', \mathbf{v}'; x, \mathbf{v}; k_y, k_z)$ sofort integrieren lässt zu

$$\frac{\partial g_\omega(x', \mathbf{v}'; x''; k_y, k_z)}{\partial k_y} = \int_0^\infty dx \oint d\Omega e_\omega(x', \mathbf{v}'; x, \mathbf{v}; k_y, k_z) (-i v_y) g_\omega(x, \mathbf{v}; x''; k_y, k_z). \quad (44)$$

Aus Gl. (42) erhält man dann die Ableitung von $K_\omega(x', x''; k_y, k_z)$ nach k_y ; zieht man noch Gl. (41) heran und führt die Integration über \mathbf{v} aus, so ergibt sich

$$\frac{\partial K_\omega(x', x''; k_y, k_z)}{\partial k_y} = -(2\pi)^2 i m^2 v \int_0^\infty dx \oint d\Omega g_\omega^*(x, -\mathbf{v}; x'; k_y, k_z) v_y g_\omega(x, \mathbf{v}; x''; k_y, k_z). \quad (45)$$

¹⁵ D. SAINT-JAMES u. P. G. DE GENNES, Phys. Letters 7, 306 [1963].

Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Ableitung nach k_z . Das Rechenverfahren entspricht offenbar dem in Abschn. 2 verwendeten.

Jetzt machen wir für das Paarpotential den Ansatz

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}) = f(x) \exp[i(k_y y + k_z z)] \quad (46)$$

Aus Gl. (7) ergibt sich die Integralgleichung

$$f(x) = g T \int_0^\infty \sum_{\omega} K_{\omega}(x, x'; k_y, k_z) f(x') dx' \quad (47)$$

für $f(x)$. Die Stromdichte Gl. (21) hängt mit dem Ansatz Gl. (46) nur von x ab. Aus den Gln. (22) und (23) folgt dann übrigens sofort, daß die x -Komponente der Stromdichte überall verschwindet. Explizit findet man aus Gl. (21)

$$\mathbf{i}(x) = -8 \pi^2 i e m^2 v T \sum_{\omega} \oint d\Omega \mathcal{A}_{\omega}^*(x, -\mathbf{v}) \mathbf{v} \mathcal{A}_{\omega}(x, \mathbf{v}), \quad (48)$$

wobei die Abkürzung

$$\mathcal{A}_{\omega}(x, \mathbf{v}) = \int_0^\infty g_{\omega}(x, \mathbf{v}; x'; k_y, k_z) \mathcal{A}(x') dx' \quad (49)$$

verwendet wurde. Damit das thermodynamische Potential $\varphi^{(2)}$ [Gl. (6)] für die Vergleichsfunktionen endlich bleibt, integrieren wir den ersten Summanden nur über x , setzen im zweiten Integral $y' = z' = 0$ und integrieren über x' , x'' , y'' und z'' . Dieses thermodynamische Potential pro Flächeneinheit der Oberfläche werde $\varphi^{(2)}$ genannt; es gilt

$$\varphi^{(2)} = \frac{1}{g} \int_0^\infty |f(x)|^2 dx - T \int_0^\infty f^*(x') \sum_{\omega} K_{\omega}(x', x''; k_y, k_z) f(x'') dx' dx''. \quad (50)$$

Setzt man die Variationsableitung nach $f^*(x)$ gleich Null, so folgt Gl. (47).

Die Parameter k_y und k_z in dem Ansatz Gl. (46) sind so zu bestimmen, daß $\varphi^{(2)}$ minimal wird. Setzt man die Ableitung von $\varphi^{(2)}$ nach k_y gleich Null, so folgt aus Gl. (45) die Beziehung

$$\int_0^\infty dx \oint d\Omega \mathcal{A}_{\omega}^*(x, -\mathbf{v}) v_y \mathcal{A}_{\omega}(x, \mathbf{v}) = 0. \quad (51)$$

Wegen Gl. (48) bedeutet das ersichtlich

$$\int_0^\infty i_y(x) dx = 0. \quad (52)$$

Im Gültigkeitsbereich der GINZBURG-LANDAU-Näherung bzw. der Diffusionsnäherung ist diese Aussage bekannt¹⁵; wir haben sie hier allgemein bewiesen. Da auch die Ableitung von $\varphi^{(2)}$ nach k_z verschwinden muß, gilt Gl. (51) auch, wenn v_y dort durch v_z ersetzt wird. Falls sich der Reflexionskern $w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_0)$ nicht ändert bei Ersetzung von v_{1z} durch $-v_{1z}$ und von v_{0z} durch $-v_{0z}$, so gehorcht die Lösung von Gl. (40) für $k_z = 0$ der Beziehung

$$\begin{aligned} g_{\omega}(x', v_x, v_y, v_z; x''; k_y, k_z = 0) \\ = g_{\omega}(x', v_x, v_y, -v_z; x''; k_y, k_z = 0). \end{aligned} \quad (53)$$

Gl. (51) (mit v_z statt v_y) wird also durch $k_z = 0$ gelöst. Ob damit tatsächlich das Minimum von $\varphi^{(2)}$ angenommen wird, läßt sich nicht so leicht prüfen;

es ist aber wohl physikalisch plausibel. In diesem Fall folgt aus Gl. (48), daß bereits die z -Komponente der Stromdichte selbst und nicht erst ihr Integral über alle x verschwindet.

Die Stromdichte hat demnach überall y -Richtung, wobei überdies Gl. (52) gilt. Im Gültigkeitsbereich der GINZBURG-LANDAU-Näherung bzw. der Diffusionsnäherung treten bekanntlich zwei entgegengesetzte gerichtete Stromsysteme auf, wobei der Strom unmittelbar hinter der Oberfläche ein Abschirmstrom ist. Ob man auch im allgemeinen Fall zwei derartige Stromsysteme findet, läßt sich ohne einen gewissen Rechenaufwand sicher nicht prüfen.

Nunmehr sei der ganze Raum homogen mit leitendem Material erfüllt; gefragt wird nach der Stromverteilung bei dem oberen kritischen Feld H_{c2} . Nach HELFAND und WERTHAMER¹⁶ ist das Paarpoten-

¹⁶ E. HELFAND u. N. R. WERTHAMER, Phys. Rev. Letters **13**, 686 [1964]; Phys. Rev. **147**, 288 [1966].

tial eine überall beschränkte, simultane Eigenfunktion der beiden dreh- und eichinvarianten Differentialoperatoren

$$D_1 = \tilde{\partial} \cdot \tilde{\partial}, \quad D_2 = \mathbf{H} \cdot \tilde{\partial}; \quad (54)$$

es muß also gelten

$$D_1 \Delta(\mathbf{r}) = -\lambda \Delta(\mathbf{r}), \quad D_2 \Delta(\mathbf{r}) = i \mu \Delta(\mathbf{r}) \quad (55)$$

mit reelem λ (≥ 0) und μ . Man kann $\Delta(\mathbf{r})$ (bis auf Eichfaktoren) periodisch in der $x-y$ -Ebene wählen. Die Form des Gitters der Punkte $\Delta(\mathbf{r}) = 0$ läßt sich aus der linearen Integralgleichung (7) für $\Delta(\mathbf{r})$ allerdings nicht bestimmen. Die Eigenwerte λ und μ sind so zu wählen, daß $\Phi^{(2)}$ (bei Beschränkung jeweils einer Integration auf eine Elementarzelle des Δ -Gitters) minimal wird. Ob das genau für $\lambda = 2eH$ und $\mu = 0$ der Fall ist, läßt sich nicht einfach prüfen. Wir wollen hier nur zeigen, daß für die Stromdichte (bis auf Faktoren) stets der Ausdruck (26) der GINZBURG-LANDAU-Näherung gilt, obwohl die Stromdichte nach Gl. (21) zunächst in einer ganz nichtlokalen Weise von $\Delta(\mathbf{r})$ abhängt.

Dieselben Symmetrieverlegungen¹⁶, die dazu führen, daß Gl. (7) gelöst werden kann durch ein $\Delta(\mathbf{r})$, das Gl. (55) gehorcht, führen auch zu der Aussage

$$\Delta_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = F_\omega(D_1, D_2, D_3, \mathcal{J}) \Delta(\mathbf{r}) \quad (56)$$

mit

$$D_3 = \mathbf{v} \cdot \tilde{\partial}, \quad \mathcal{J} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{H}. \quad (57)$$

Wir merken an, daß der Differentialoperator D_3 nicht mit den untereinander kommutierenden Operatoren D_1 und D_2 vertauschbar ist. Integriert man jetzt bei Berechnung der Stromdichte nach Gl. (21) über alle Richtungen von \mathbf{v} , so muß ein eichinvarianter Vektor entstehen und die Abhängigkeit von D_3 und \mathcal{J} fortfallen. Man findet also

$$\begin{aligned} \mathbf{i}(\mathbf{r}) &= 8 \pi^2 i e m^2 v T \sum_\omega [a_\omega \Delta^*(\mathbf{r}) \tilde{\partial} \Delta(\mathbf{r}) \\ &\quad + b_\omega \Delta(\mathbf{r}) \tilde{\partial}^* \Delta^*(\mathbf{r}) + c_\omega \mathbf{H} \cdot \Delta(\mathbf{r})^2], \end{aligned} \quad (58)$$

wobei a_ω , b_ω und c_ω i. a. noch abhängen von H , v , λ und μ . Wir machen zunächst Gebrauch davon, daß jeder einzelne ω -Summand in Gl. (58) der Kontinuitätsgleichung (22) zu gehorchen hat. Aus der zweiten Gl. (55) (μ reell!) folgt sofort

$$\mathbf{H} \cdot \tilde{\partial} |\Delta(\mathbf{r})|^2 = 0, \quad (59)$$

während die erste Gl. (55) zu

$$b_\omega = -a_\omega \quad (60)$$

führt. Der Koeffizient c_ω verschwindet. Um das zu zeigen, verwendet man wieder die Eichung Gl. (38). In $\Delta(\mathbf{r})$ kann dann ein Faktor $\exp(i \mu z)$ abgespalten werden; nach derselben Schlußweise wie im Zusammenhang mit $H_{\text{c}3}$ muß der Strom in Feldrichtung verschwinden. Beachtet man noch, daß jeder ω -Summand in Gl. (58) reell sein muß, so folgt schließlich

$$\begin{aligned} \mathbf{i}(\mathbf{r}) &= 8 \pi^2 i e m^2 v [\Delta^*(\mathbf{r}) \tilde{\partial} \Delta(\mathbf{r}) \\ &\quad - \Delta(\mathbf{r}) \tilde{\partial}^* \Delta^*(\mathbf{r})] T \sum_\omega a_\omega \end{aligned} \quad (61)$$

mit reellen a_ω .

Die Anwendung thermodynamischer Variationsprinzipien in der Theorie der Supraleitung habe ich vor einigen Jahren von Herrn G. EILENBERGER gelernt.

Anhang 1: Kompensation der Divergenz

Die Elektronenpaare im Supraleiter werden zusammengehalten durch eine anziehende Wechselwirkung, die beim Austausch von Phononen zwischen den beiden Partnern des Paares entsteht. Da die Wechselwirkung retardiert ist, sind die ω -Summen in den Gln. (6), (7) und an anderen Stellen oben und unten bei einer festen, von der Temperatur unabhängigen Frequenz (von der Größenordnung der DEBYE-Frequenz) abzuschneiden. Üblich und bequemer ist ein anderes Rechenverfahren, bei dem die ω -Summen von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden und der dann divergente Anteil prop. $|\omega|^{-1}$ in den Summanden kompensiert wird. Dieses Verfahren läßt sich mit der Methode der Korrelationsfunktion leicht formulieren.

Man führt neben der Teilchendichte $K_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ [Gl. (9)] der Elektronen (oder Informationsträger), die sich von \mathbf{r}'' nach \mathbf{r}' ausbreiten, die zugehörige Teilchenstromdichte

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = m^2 v \oint \mathbf{v} g_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{v}; \mathbf{r}'') d\Omega \quad (A.1)$$

am Ort \mathbf{r}' ein. Sie darf nicht mit der elektrischen Stromdichte $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ aus dem Hauptteil der Arbeit verwechselt werden. Wenn man die BOLTZMANN-Gleichung (10) über alle Richtungen integriert, so folgt

$$\begin{aligned} 2 |\omega| K_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') &+ \tilde{\partial}' \cdot \mathbf{I}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \\ &= \frac{m^2 v}{\pi} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''). \end{aligned} \quad (A.2)$$

Für $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv 0$ ist das einfach die LAPLACE-transformierte Kontinuitätsgleichung der Teilchendichte, wo-

bei die Anfangsbedingung der zeitlichen Entwicklung auf der rechten Seite steht. An der Oberfläche gilt

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{I}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = 0, \quad (\text{A. 3})$$

wie aus der Randbedingung Gl. (12) unter Beachtung von Gl. (I. 56) folgt. Wegen

$$K_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = K_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad (\text{A. 4})$$

Durch Bildung der Variationsableitung nach $A_k(\mathbf{r})$ folgt aus Gl. (A. 5) mit

$$2|\omega| \frac{\delta K_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')}{\delta A_k(\mathbf{r})} + \tilde{\partial}''^* \cdot \frac{\delta \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')}{\delta A_k(\mathbf{r})} - 2ie\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') I_{k\omega}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad (\text{A. 7})$$

eine Beziehung, die wir bald benutzen werden.

Das Funktional $\Phi^{(2)}$ [Gl. (6)] läßt sich umschreiben zu

$$\Phi^{(2)} = \int \left(\frac{1}{g} - \frac{m^2 v}{\pi} T \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \right) |\mathcal{A}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} - T \int \mathcal{A}^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \tilde{\partial}'' \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'', \quad (\text{A. 8})$$

wenn man Gl. (A. 5) heranzieht und unter Beachtung von Gl. (A. 3) partiell integriert. Daß das zweite Integral reell ist, folgt leicht aus Gl. (A. 6). Die ω -Summe im zweiten Integral konvergiert jetzt. Die divergente ω -Summe im ersten Integral kompensiert man, indem man die Bestimmungsgleichung für die Sprungtemperatur T_c

$$\frac{1}{g} - \frac{m^2 v}{\pi} T_c \sum_{\omega_c} \frac{1}{2|\omega_c|} = 0 \quad (\text{A. 9})$$

im homogenen Leiter ohne Magnetfeld heranzieht; ω_c durchläuft dabei die ungeradzahligen Vielfachen von πT_c . Die formale Ersetzungsregel lautet einfach

$$\frac{1}{g} - \frac{m^2 v}{\pi} T \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \rightarrow -N(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{T_c(\mathbf{r})}{T} \right), \quad (\text{A. 10})$$

wobei die u. U. ortsabhängige Sprungtemperatur $T_c(\mathbf{r})$ und die ebenfalls u. U. ortsabhängige Zustandsdichte $N(\mathbf{r})$ mit

$$N = m^2 v / 2 \pi^2 \quad (\text{A. 11})$$

eingeführt wurde. Damit erhält man schließlich

$$\Phi^{(2)} = - \int N(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{T_c(\mathbf{r})}{T} \right) |\mathcal{A}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} - T \int \mathcal{A}^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \cdot \tilde{\partial}'' \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}''. \quad (\text{A. 12})$$

Durch Bildung der Variationsableitung nach $\mathcal{A}^*(\mathbf{r})$ gemäß Gl. (3) folgt jetzt statt Gl. (7)

$$N(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{T_c(\mathbf{r})}{T} \right) \mathcal{A}(\mathbf{r}) = -T \int \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \cdot \tilde{\partial}'' \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}''. \quad (\text{A. 13})$$

Die elektrische Stromdichte ergibt sich nach Gl. (5) zu

$$\begin{aligned} i_k(\mathbf{r}) &= T \int \mathcal{A}^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} \frac{\delta \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')}{\delta A_k(\mathbf{r})} \cdot \tilde{\partial}'' \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \\ &+ T \int \mathcal{A}^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} \frac{1}{2|\omega|} I_{k\omega}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') 2ie \mathcal{A}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{A. 14})$$

Wegen Gl. (A. 7) kann die rechte Seite aber durch partielle Integration in die rechte Seite von Gl. (8) umgewandelt werden. Divergenzen treten hierbei nicht auf.

Zusatz bei der Korrektur: Es scheint, daß die Behauptungen über Konvergenz, die in diesem Anhang aufgestellt wurden, nicht allgemein zutreffen; vgl. insbesondere den „nichtergodischen“ Fall I bei DE GENNES und TINKHAM¹⁷.

¹⁷ P. G. DE GENNES u. M. TINKHAM, Physics 1, 107 [1964].

$$\begin{aligned} [\text{vgl. Gl. (II. A. 3)}] \text{ ergibt sich aus Gl. (A. 2) auch} \\ 2|\omega| K_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') + \tilde{\partial}''^* \cdot \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \\ = \frac{m^2 v}{\pi} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \end{aligned} \quad (\text{A. 5})$$

und damit

$$\tilde{\partial}'' \cdot \mathbf{I}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \tilde{\partial}''^* \cdot \mathbf{I}_\omega^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'). \quad (\text{A. 6})$$

Anhang 2. Elektrische Stromdichte im sauberen Leiter

Im sauberen Leiter gilt nach Gln. (III.59), (III. 58) und (III. 44)

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}'') = \frac{1}{(2\pi^2) v(\mathbf{r}'')} \frac{d\Omega}{dq(\mathbf{r}'')} \exp\{-2|\omega|T(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\} \exp\{-2i e \int_{\mathbf{r}''}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{t}) \cdot d\mathbf{t}\} \hat{\delta}(\mathbf{v}, \mathbf{e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')). \quad (\text{A.15})$$

Es wird eine klassische Bahn betrachtet, die von \mathbf{r}'' nach \mathbf{r} führt. Die Funktion $T(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$ in der ersten Exponentialfunktion bedeutet die Zeit, die zur Durchlaufung dieser Bahn mit FERMI-Geschwindigkeit benötigt wird; in der zweiten Exponentialfunktion wird das Vektorpotential entlang der Bahn integriert. $\mathbf{e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$ ist die Tangentenrichtung an die Bahn im Punkt \mathbf{r} ; dieser Vektor steht in einer schon im Zusammenhang mit Gl. (13) eingeführten δ -Funktion von Richtungen. Der Differentialquotient $d\Omega/dq(\mathbf{r}'')$ wird erklärt, indem man die betrachtete Bahn einbettet in ein Bündel von Bahnen durch \mathbf{r} , die dort den infinitesimalen räumlichen Winkel $d\Omega$ erfüllen; $dq(\mathbf{r}'')$ ist der Querschnitt dieses Bündels im Punkt \mathbf{r}'' . $v(\mathbf{r}'')$ schließlich ist die (u. U. ortsabhängige) FERMI-Geschwindigkeit im Punkt \mathbf{r}'' . Führen mehrere Bahnen von \mathbf{r}'' nach \mathbf{r} , so ist auf der rechten Seite von Gl. (A.15) eine Summe über diese Bahnen zu schreiben. Im Falle der Reflexion an Oberflächen erhält man, außer bei spiegelnder Reflexion, ein Integral. Da es uns hier nur auf grundsätzliche Gesichtspunkte ankommt, soll von diesen Komplikationen abgesehen werden.

Unter erneuter Heranziehung des Bündels von Bahnen durch \mathbf{r} kann man das Volumenelement $d^3\mathbf{r}''$ in Gl. (20) in der Form

$$d^3\mathbf{r}'' = dq \, ds \quad (\text{A.16})$$

schreiben, wobei dq der schon genannte Bündelquerschnitt und ds das Linienelement entlang der Bahn ist. Aus Gl. (20) ergibt sich dann

$$\mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \oint d\Omega \int \frac{ds}{v(\mathbf{r}'')} \exp\{-2|\omega|T(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\} \exp\{-2i e \int_{\mathbf{r}''}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{t}) \cdot d\mathbf{t}\} \hat{\delta}(\mathbf{v}, \mathbf{e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')) \mathcal{A}(\mathbf{r}'') \quad (\text{A.17})$$

Die $d\Omega$ -Integration erfolgt über alle Richtungen des Vektors $\mathbf{e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$; die ds -Integration wird über alle früher durchlaufenen Punkte derjenigen Bahn erstreckt, die in \mathbf{r} mit der Richtung $\mathbf{e}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$ endet. Führt man die Winkelintegration aus und beachtet dabei die Bedeutung der δ -Funktion, so folgt

$$\mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \frac{ds}{v(\mathbf{r}'')} \exp\{-2|\omega|T(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')\} \exp\{-2i e \int_{\mathbf{r}''}^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{t}) \cdot d\mathbf{t}\} \mathcal{A}(\mathbf{r}''), \quad (\text{A.18})$$

wobei entlang derjenigen Bahn zu integrieren ist, die in \mathbf{r} mit der Richtung des Vektors \mathbf{v} endet. Ein Teilchen, das diese Bahn mit FERMI-Geschwindigkeit durchläuft, hat an der Stelle \mathbf{r} genau die Geschwindigkeit \mathbf{v} . Gl. (A.18) wird noch etwas vereinfacht, wenn man beachtet, daß $ds/v(\mathbf{r}'') = dt$ das Zeitelement auf der Bahn ist.

Bei Berechnung der Stromdichte nach Gl. (21) benötigt man außer $\mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ auch $\mathcal{A}_\omega^*(\mathbf{r}, -\mathbf{v})$. Diese zweite Größe lässt sich durch ein Gl. (A.18) entsprechendes Integral längs derjenigen Bahn ausdrücken, die in \mathbf{r} mit der Geschwindigkeit $-\mathbf{v}$ endet. Diese Bahn kann man in Gedanken umkehren; die Anfangsgeschwindigkeit in \mathbf{r} ist dann gleich \mathbf{v} . Die jetzige Bahn stellt also einfach die Fortsetzung der in Gl. (A.18) auftretenden Bahn dar. In Gl. (21) ist $\mathcal{A}_\omega^*(\mathbf{r}, -\mathbf{v}) \mathbf{v} \mathcal{A}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ daher eine Größe, die sich auf eine einzige Bahn bezieht. Die Exponentialfunktionen, die in den beiden Integralen nach Gl. (A.18) auftreten, lassen sich dabei übrigens zusammenfassen; doch soll auf diese weniger wichtigen rechnerischen Einzelheiten nicht eingegangen werden. Um die Stromdichte $\mathbf{i}(\mathbf{r})$ nach Gl. (21) zu gewinnen, hat man schließlich noch über alle Bahnen zu integrieren, die durch den Punkt \mathbf{r} laufen.

Anhang 3: Vollständige Ginzburg–Landau–Näherung

Die vollständige GINZBURG–LANDAU–Gleichung⁸ unterscheidet sich von der linearisierten GINZBURG–LANDAU–Gleichung durch einen additiven nichtlinearen Term. Entsprechend kann das Funktional Φ in Gl. (1) nicht mehr durch $\Phi^{(2)}$ gemäß Gl. (6) angenähert werden. Es tritt vielmehr ein Anteil vierter Ordnung

$$\Phi^{(4)} = \frac{1}{2} T \int \mathcal{A}^*(\mathbf{r}) \mathcal{A}^*(\mathbf{r}') \sum_{\omega} K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \mathcal{A}(\mathbf{r}'') \mathcal{A}(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''' \quad (\text{A. 19})$$

mit $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''') = \langle G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G_{\omega}^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') G_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''') G_{\omega}^*(\mathbf{r}''', \mathbf{r}) \rangle$ (A. 20)

hinzu, der dann allerdings nur näherungsweise ausgewertet wird. In Gl. (A. 20) ist $G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die GREENsche Funktion der normalleitenden Elektronen; die spitzen Klammern deuten die Mittelbildung über die räumliche Verteilung etwaiger Fremdatome an. Im Sinne der GINZBURG–LANDAU–Näherung wird nicht nur $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ nach eichinvarianten Ableitungen der Funktion $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ entwickelt [vgl. etwa Gl. (II. 22)]. Auch $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''')$ wird entsprechend entwickelt

$$K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''') = B_{\omega}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}''') + \text{eichinvariante Ableitungen}, \quad (\text{A. 21})$$

wobei allein das angeschriebene Glied ohne Ableitungen beibehalten wird. Mit

$$B(\mathbf{r}) = T \sum_{\omega} B_{\omega}(\mathbf{r}) \quad (\text{A. 22})$$

wird dann aus Gl. (A. 19) einfach

$$\Phi^{(4)} = \frac{1}{2} \int B(\mathbf{r}) |\mathcal{A}(\mathbf{r})|^4 d^3\mathbf{r} + \dots \quad (\text{A. 23})$$

Auf der linken Seite von Gl. (II. 11) tritt zusätzlich der Summand $-B(\mathbf{r}) |\mathcal{A}(\mathbf{r})|^2 \mathcal{A}(\mathbf{r})$ auf.

Es scheint nicht möglich zu sein, die Methode der Korrelationsfunktion auf die Berechnung des vollständigen Integralkerns $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''')$ auszudehnen. Nach einem Verfahren, das schon in I, Abschn. 1, angewandt wurde, gelingt jedoch ohne Mühe die Berechnung von $B_{\omega}(\mathbf{r})$. Offenbar gilt einfach

$$B_{\omega}(\mathbf{r}) = \int K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \mathcal{A} = 0 d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''', \quad (\text{A. 24})$$

wobei der Integralkern für verschwindendes Vektorpotential einzusetzen ist. Mit der Darstellung Gl. (I. 4) der GREENschen Funktion folgt zunächst

$$\begin{aligned} G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G_{\omega}^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') G_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''') G_{\omega}^*(\mathbf{r}''', \mathbf{r}) \\ = \sum_{klmn} \frac{w_k(\mathbf{r}) w_k^*(\mathbf{r}'')}{i\omega - \eta_k} \frac{w_l^*(\mathbf{r}'') w_l(\mathbf{r}')}{-i\omega - \eta_l} \frac{w_m(\mathbf{r}') w_m^*(\mathbf{r}''')}{i\omega - \eta_m} \frac{w_n^*(\mathbf{r}''') w_n(\mathbf{r})}{-i\omega - \eta_n}. \end{aligned} \quad (\text{A. 25})$$

Dabei sind Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $w_k(\mathbf{r})$ für eine feste räumliche Anordnung von Fremdatomen einzusetzen; die Mittelung über alle Anordnungen wird am Schluß der Rechnung ausgeführt.

Ohne Magnetfeld und ohne paramagnetische Fremdatome, also bei Invarianz gegen Zeitumkehr, kann man im zweiten und vierten Bruch w_i durch w_i^* ersetzen und umgekehrt. Die Integration in Gl. (A. 24) und die Summationen über l, m und n in Gl. (A. 25) lassen sich dann ausführen und man erhält

$$\int G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') G_{\omega}^*(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') G_{\omega}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''') G_{\omega}^*(\mathbf{r}''', \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''' = \sum_k \frac{|w_k(\mathbf{r})|^2}{(\omega^2 + \eta_k)^2}. \quad (\text{A. 26})$$

Dieser Ausdruck wird näherungsweise ausgewertet, indem man die Summe durch ein Integral ersetzt (die linearen Abmessungen des Leiters müssen hierfür groß sein gegen $m v$), für genügend kleine $|\omega|$ die mit η langsam veränderlichen Größen aus dem In-

tegral herauszieht und schließlich die η -Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt. Mit N_0 als Zustandsdichte an der FERMI-Kante ergibt sich so

$$\sum_k \frac{|w_k(\mathbf{r})|^2}{(\omega^2 + \eta_k)^2} \approx \frac{\pi N_0 |w_k(\mathbf{r})|^2}{2\omega^3}, \quad (\text{A. 27})$$

wobei der Querstrich eine Mittelbildung über die Zustände an der FERMI-Kante bedeutet. Hier ist noch über die möglichen räumlichen Verteilungen der Fremdatome zu mitteln. Wenn die Konzentration der Fremdatome nicht zu groß ist, erhält man offenbar mit

$$\overline{N_0 |w_k(\mathbf{r})|^2} = N(\mathbf{r}) \quad (A.28)$$

dieselbe u. U. ortsabhängige Zustandsdichte wie im sauberen Leiter [vgl. Gl. (A.11)].

Schließlich lässt sich die ω -Summe in Gl. (A.22) ausführen; man erhält

$$B(\mathbf{r}) = \frac{7 \zeta(3) N(\mathbf{r})}{8(\pi T)^2} \quad (A.29)$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat von GORKOV⁹. Aus Gl. (5) folgt, daß $\mathcal{P}^{(4)}$ in der Näherung Gl. (A.23) zur elektrischen Stromdichte nicht beiträgt; diese ist also auch in der vollständigen GINZBURG-LANDAU-Näherung durch Gl. (26) gegeben.

Überlegungen zum verallgemeinerten Heisenberg—Diracschen Austauschoperator (Anwendung auf Nickel)

U. LINDNER, R. GRUNER und G. HEBER

Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 22 a, 856—859 [1967]; eingegangen am 20. Februar 1967)

By comparing theory and experiment we try to find out, if the effective Spin-HAMILTONIAN (2) is applicable for a metal like Nickel. We get no contradictions.

Es ist schon sehr viel darüber diskutiert worden, ob der HEISENBERG-DIRACSche Austauschoperator

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{(i,j)} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

\mathbf{S}_i = Spinoperator des i -ten Atoms,

J_{ij} = Austauschintegral,

\sum = Summe über alle Paare von Atomen,

(i,j)

auf ferromagnetische Metalle anwendbar ist. In den letzten Jahren sind die Voraussetzungen, unter denen (1) gilt, genauer untersucht worden¹. Dabei wurde folgende Verallgemeinerung von (1) gefunden:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{(i,j)} K_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} \sum_{(i,j)} \sum_{(k,l)} K_{ijkl} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j) (\mathbf{S}_k \mathbf{S}_l) + \dots . \quad (2)$$

Die Summe in (2) läuft in einem Kristall praktisch bis unendlich; es treten also immer höhere Spinoperator-Produkte auf; die Koeffizienten K_{ij} , K_{ijkl} usw. sind selbst wieder unendliche Reihen, deren einzelne Summanden als Integrale über die (exakte) Bahneigenfunktion aller Elektronen des Kristalls formal dargestellt werden können [K_{ij} z. B. ist also nicht identisch mit dem 2-Elektronen-Austauschintegral J_{ij} aus (1)!].

Durch den Operator (2) werden einige Schwächen des Operators (1) vermieden; der Gültigkeitsbereich von (2) ist größer als der von (1). Es kann aber

auch für (2) aus rein theoretischen Überlegungen nicht geschlossen werden, ob man diesen Operator auf Metalle wie Ni anwenden darf. Deshalb erscheint es vernünftig, die Eigenschaften des Operators (2) zu untersuchen, um durch Vergleich mit den experimentellen Daten von beispielsweise Ni herausfinden zu können, ob (2) zu für Metalle brauchbaren Voraussagen führt oder nicht.

Ein solches Programm stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Erstens sind die Koeffizienten K_{ij} usw. aus (2) kaum in befriedigender Näherung zu beschaffen [sie lassen sich zwar formal auf Integrale über die räumlichen Elektronen-Eigenfunktionen zurückführen, aber diese Eigenfunktionen sind selbst viel zu wenig bekannt, und außerdem enthält jeder Koeffizient aus (2) eine unendliche Reihe solcher Integrale]. Zweitens lassen sich die Eigenschaften von (2) wegen seiner sehr komplizierten Gestalt selbst bei bekannten Koeffizienten nicht streng angeben. Wir schlagen deshalb folgenden Weg ein: Wir betrachten die K_{ij} usw. aus (2) als unbekannte Parameter und versuchen, sie wenigstens größtenteils festzulegen, indem wir mit Hilfe geeigneter Näherungen aus (2) experimentell prüfbare Folgerungen ziehen und diese mit empirischem Material für Ni vergleichen. Sollten dabei unter Verwendung verschiedener experimenteller Daten von Ni stets die gleichen Koeffizienten K_{ij} usw. auftreten, so wäre

¹ G. OBERMAIER, Z. Physik 182, 5 [1964].