

# Die Methode der Korrelationsfunktion in der Theorie der Supraleitung

## VI. Berücksichtigung des Kristallgitters \*

GERHART LÜDERS

Institut für Theoretische Physik der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 1—10 [1968] ; eingegangen am 6. Oktober 1967)

The formulations developed in previous papers are approximately extended to more realistic models of a metal. After a number of approximations and simplifications earlier results are obtained, but with the electronic mass replaced by the effective mass of the conduction electrons. Boundary conditions at the interface between two metals in electric contact are formulated and discussed with respect to their consequences.

Die mikroskopische Theorie der Supraleitung wird zur Vereinfachung der Rechnung meist für freie Elektronen formuliert. Die periodische Struktur des Kristallgitters und die daraus folgenden Energiebänder der Elektronen werden dann nicht beachtet. Lediglich die Elektronenmasse wird in den physikalischen Aussagen als effektive Masse umgedeutet. Auch die vorangehenden Arbeiten dieser Reihe<sup>1</sup> gingen von freien Elektronen aus; nur in V (S. 846) wurde schon einmal ohne Rechtfertigung die effektive Masse der Elektronen eingeführt.

In der jetzigen Arbeit soll versucht werden, Gitterstruktur und Energiebänder näherungsweise zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sind wegen der benutzten Näherungen nicht in jeder Hinsicht befriedigend; wir glauben dennoch, daß sie ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

Die Fermi-Fläche ist in einem Metall häufig kompliziert gebaut. Vielfach erstreckt sie sich über mehrere Energiebänder. Gitterbaufehler stören den regelmäßigen Aufbau eines wirklichen Metallkristalls. Außerdem besteht ein Metall, das nicht gerade als Einkristall vorliegt, aus Körnern mit verschiedener Orientierung des Kristallgitters. Eine Berücksichtigung aller dieser Züge hätte aber wohl nur Sinn, wenn auch die durch Phononen vermittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung realistischer und nicht in der üblichen Stilisierung (punktförmig und retardiert) eingeführt würde.

In der folgenden Arbeit wird angenommen, daß die Fermi-Fläche in einem einzigen Leitungsband liegt. Außerdem soll sie, ebenso wie die benach-

barten Energieflächen, kugelförmig sein. Wesentlicher Parameter zur Beschreibung der Leitungselektronen ist dann, außer der (von der Richtung des Wellenzahlvektors unabhängigen) Fermi-Geschwindigkeit  $v$ , die effektive Masse  $m^*$  [Gl. (33)]. Bei kugelförmigen Energieflächen braucht die Orientierung der verschiedenen Körner nicht beachtet zu werden. Unter diesen Voraussetzungen erweisen sich die früher für freie Elektronen gewonnenen Ergebnisse im wesentlichen (bis auf die Ersetzung der Masse durch die effektive Masse) als brauchbar. Da die hauptsächlichsten Erscheinungen der Supraleitung von den feineren Zügen der Fermi-Fläche, von Gitterfehlern und körniger Struktur der Metalle nicht entscheidend abzuhängen scheinen, bestehen gegen die Anwendung der früher gewonnenen Beziehungen auf wirkliche Metalle also keine wesentlichen Bedenken. Man sollte die Resultate, die hieraus etwa für den Proximity Effekt gewonnen werden, in ihrer numerischen Genauigkeit allerdings nicht überbewerten.

Im wirklichen Metall schwankt das Paarpotential  $\Delta(\mathbf{r})$ , wenn es in üblicher Weise definiert wird, mehr oder weniger ausgeprägt mit der periodischen Struktur des Kristallgitters. Physikalisch von Interesse ist aber nur das über diese regelmäßige Schwankungen gemittelte Paarpotential  $\bar{\Delta}(\mathbf{r})$ . In der Integralgleichung für  $\bar{\Delta}(\mathbf{r})$  bei einem Übergang zweiter Ordnung tritt daher auch nicht der Integralkern  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  auf, der unmittelbar aus der Greenschen Funktion der Elektronen berechnet wird, sondern ein entsprechend geglätteter Kern  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  (Abschnitt 3). Die näherungsweise Berechnung der Greenschen Funktion der Elektronen im normalleitenden Zustand, die in Abschnitt 1 mit der Einband-Näherung ihren Ausgang nimmt, führt im weiteren Verlauf unmittelbar zu diesem geglätteten

\* Herrn P. JORDAN zum 65. Geburtstag.

<sup>1</sup> G. LÜDERS, Z. Naturforsch. 21a, 680 (I), 1415 (II), 1425 (III), 1842 (IV) [1966]; 22a, 845 (V) [1967]. Diese Arbeiten werden als I usw., Gleichungen in ihnen als Gl. (I. 1) usw. zitiert.



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

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

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

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

Kern. Zunächst aber geht die Greensche Funktion  $G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  über in eine Funktion  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , der die schnellen Schwankungen infolge der Gitterstruktur fehlen. Die Funktion  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  wird dann in Abschnitt 2 bei fehlenden Fremdatomen und fehlendem Magnetfeld mittels der quasiklassischen Näherung aus III berechnet. Obwohl das Ergebnis einfach ist und sich vermutlich überzeugender rechtfertigen ließe, sind die benutzten Näherungen unbefriedigend. Das Resultat enthält den sog. Massentensor; für kugelförmige Fermi-Fläche tritt im Resultat außer der Fermi-Geschwindigkeit nur die effektive Masse auf, und zwar an genau der gleichen Stelle, an der bei freien Elektronen die wirkliche Masse erschien. Der Vergleich mit III erlaubt daher in Abschnitt 3, wenigstens für Leiter ohne Fremdatome und ohne Magnetfeld, den Kern  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  durch eine Verteilungsfunktion im Phasenraum auszudrücken, die einer Laplace-transformierten Boltzmann-Gleichung gehorcht. Die Einführung von Fremdatomen und von einem Magnetfeld wird zwar plausibel gemacht, aber nicht im einzelnen durchgeführt. In Abschnitt 4 wird dann untersucht, ob allgemeine Eigenschaften (Symmetrieeigenschaften und Summenregel) von  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  in unserer Formulierung gültig bleiben. In Abschnitt 5 werden schließlich halbpänomenologische Grenzbedingungen an der Kontaktfläche zwischen zwei Metallen formuliert. Eine derartige Formulierung wird erst jetzt sinnvoll, nachdem einige Züge wirklicher Metalle berücksichtigt werden können. Es werden allgemeine Bedingungen aufgestellt, denen die Integralkerne, die in den Grenzbedingungen auftreten, zu gehorchen haben, damit die allgemeinen Eigenschaften von  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  auch in Gegenwart von Kontaktflächen richtig bleiben.

In den Abschnitten 1 und 2 werden bekannte Begriffe und Ergebnisse aus der Theorie der idealen Kristalle und der Elektronen in derartigen Kristallen benutzt. Damit bei den Bezeichnungen, Normierungen usw. keine Mißverständnisse auftreten können, wird dabei eine Reihe bekannter Formeln explizit angegeben.

### 1. Ein-Band-Näherung

Ein unendlich ausgedehnter idealer Kristall besitzt die Symmetrie eines Translationsgitters, das von drei linear unabhängigen Basisvektoren  $\mathbf{e}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) erzeugt wird. Es besteht aus der Ge-

samtheit der Gittervektoren

$$\mathbf{n} = \sum_j n_j \mathbf{e}_j \quad (1)$$

mit ganzzahligen Koeffizienten  $n_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ). Die Basisvektoren spannen die Elementarzelle des Gitters auf, deren Volumen mit  $V_e$  bereichert werden soll. Man führt in bekannter Weise eine Basis  $\hat{\mathbf{e}}_k$  des reziproken Gitters ein durch

$$\mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{e}}_k = 2\pi \delta_{jk} \quad (2)$$

mit  $j, k = 1, 2, 3$ . Diese Basisvektoren spannen die Elementarzelle des reziproken Gitters auf.

Die Eigenfunktionen  $\psi(\mathbf{r})$  der Elektronen im Kristall gehorchen der Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})\right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

wobei das Potential  $V(\mathbf{r})$  im unendlichen idealen Kristall die strenge Periodizität des Gitters

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r}) \quad (4)$$

besitzt. Nach BLOCH können die Lösungen in der Form

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (5)$$

geschrieben werden, wobei  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  selbst im Gitter periodisch ist. Der Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$  kann auf eine Elementarzelle des reziproken Gitters beschränkt werden. Die Energien  $E$  hängen von  $\mathbf{k}$  ab, müssen wegen des Auftretens von Energiebändern aber ebenso wie die Funktionen  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  auch durch das jeweilige Band gekennzeichnet werden.

Zu jedem Band gehört eine Wannier-Funktion  $\varphi(\mathbf{r})$ , d.h. es gilt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (6)$$

wobei die Summe über alle Gittervektoren  $\mathbf{n}$  erstreckt ist. Multipliziert man  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  mit einem von  $\mathbf{k}$  abhängigen Phasenfaktor, so ändert sich  $\varphi(\mathbf{r})$ . Im weiteren soll angenommen werden, daß  $\varphi(\mathbf{r})$  um den Ursprung herum lokalisiert ist. Die formalen Schlüsse sind von dieser Annahme allerdings unabhängig. Die Wannier-Funktionen verschiedener Bänder sind orthogonal aufeinander. Außerdem gilt für die Wannier-Funktion eines einzelnen Bandes

$$\int \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}') d^3\mathbf{r} = 0 \quad (\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'). \quad (7)$$

Es erweist sich schließlich als zweckmäßig, Wannier-Funktionen folgendermaßen zu normieren

$$\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} = V_e. \quad (8)$$

Aus der Vollständigkeit der Eigenfunktionen  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  von Gl. (3) und den genannten Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen ergibt sich eine Vollständigkeitsrelation in der Form

$$\frac{1}{V_e} \sum_{j\mathbf{n}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \varphi_j^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (9)$$

wobei nicht nur über alle Gitterpunkte  $\mathbf{n}$ , sondern auch über alle Bänder  $j$  zu summieren ist. — Aus Gl. (3) folgt für die Wannier-Funktion eines Bandes die Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})\right) \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} E_{\mathbf{n}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}); \quad (10)$$

dabei sind die  $E_{\mathbf{n}}$  implizit durch die Beziehung

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}) E_{\mathbf{n}} \quad (11)$$

erklärt, die sich nach Fourier leicht umkehren läßt.  $E(\mathbf{k})$  ist die  $\mathbf{k}$ -abhängige Energie [Eigenwert in Gl. (3)] für das betreffende Band.

Nach diesen Vorbereitungen soll die Differentialgleichung

$$\left(i\omega + \frac{1}{2m} \Delta - V(\mathbf{r}) + \mu\right) G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

(mit  $\mu$  als chemischem Potential = Fermi-Energie) für die Greensche Funktion der Elektronen zunächst näherungsweise umgeformt werden. Wir nehmen an, daß die Leitungselektronen einem einzelnen Band angehören, und machen den Näherungsansatz

$$G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}') \quad (13)$$

mit der Wannier-Funktion  $\varphi(\mathbf{r})$  des Leitungsbandes. Gl. (13) würde wegen der Vollständigkeit dieser Funktionen streng gelten, wenn beide Wannier-Funktionen außerdem unabhängig voneinander sämtliche Bänder durchlaufen würden. Eine Rechtfertigung des Ansatzes Gl. (13) wird am Anfang von Abschnitt 4 gegeben. Es soll zunächst eine Gleichung für die Funktion  $\mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  gewonnen werden. Ist  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n})$  um den Gitterpunkt  $\mathbf{n}$  lokalisiert, so können hierbei  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}'$  näherungsweise als die Gitterzellen gedeutet werden, in denen sich das Elektron befindet. Um Gl. (12) mit dem Näherungsansatz Gl. (13) befriedigen zu können, ist außerdem die  $\delta$ -Funktion auf der rechten Seite durch die  $\delta$ -Funktion im Leitungsband

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow \frac{1}{V_e} \sum_{\mathbf{n}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}) \quad (14)$$

zu ersetzen. Diese Ersetzung folgt aus der Vollständigkeitsrelation Gl. (9). Die bisher verwendete Näherung (Ein-Band-Näherung) ist ebenso wie der weitere Rechengang bis zum Ende dieses Abschnitts aus der Theorie der Elektronen im idealen Gitter bekannt<sup>2</sup>.

Setzt man die Gln. (13) und (14) in Gl. (12) ein, so ergibt sich unter Benutzung von Gl. (10) und Beachtung der linearen Unabhängigkeit von Wannier-Funktionen mit verschiedenen Zentren [Gl. (7)] sofort das unendliche Gleichungssystem

$$\begin{aligned} (i\omega + \mu) \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') - \sum_{\mathbf{m}} E_{\mathbf{n}-\mathbf{m}} \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{m}, \mathbf{n}') \\ = \frac{1}{V_e} \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} \end{aligned} \quad (15)$$

Hieraus folgt übrigens, daß  $\mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  nur von der Differenz  $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$  abhängt, doch soll davon kein Gebrauch gemacht werden. Man interpoliert jetzt die nur für diskrete Argumente definierte Funktion  $\mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  durch eine Funktion  $\mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , die für alle  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  erklärt ist. Nach einer bekannten Schlußweise<sup>2</sup> ergibt sich dann aus Gl. (15) für  $\mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  die Gleichung

$$(i\omega + \mu - E(-i\partial)) \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (16)$$

die im nächsten Abschnitt weiter untersucht werden soll. Der Operator  $E(-i\partial)$  geht aus  $E(\mathbf{k})$  [Gl. (11)] hervor durch die Ersetzung

$$\mathbf{k} \rightarrow -i\partial = -i\partial/\partial\mathbf{r}. \quad (17)$$

Der Leser möge sich davon überzeugen, daß der Übergang von Gl. (15) nach Gl. (16) auch für deren rechte Seiten korrekt durchgeführt wurde.

## 2. Quasiklassische Näherung

Bei einer klassisch-mechanischen Behandlung der Leitungselektronen würde man den Wellenzahlvektor  $\mathbf{k}$  als Impuls ansehen und  $E(\mathbf{k})$  als Hamilton-Funktion verwenden. Die zugehörige Geschwindigkeit ist dann gegeben durch

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \partial E(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k} \quad (18)$$

und besitzt i. a. nicht die Richtung von  $\mathbf{k}$ . Eine Bewegung von einem Punkt  $\mathbf{r}'$  nach einem Punkt  $\mathbf{r}$  verläuft geradlinig-gleichförmig mit

$$\mathbf{v} \parallel \mathbf{r} - \mathbf{r}'. \quad (19)$$

<sup>2</sup> Vgl. etwa J. M. ZIMAN, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press 1965, Kap. 6.

Die Bewegung möge mit Fermi-Energie erfolgen, d.h. es gelte

$$E(\mathbf{k}) = \mu. \quad (20)$$

Es sei angenommen, daß die Gln. (19) und (20) für gegebenes  $\mathbf{r}'$  und  $\mathbf{r}$  nach dem Impuls  $\mathbf{k}$  eindeutig aufgelöst werden können; dieser Impuls werde mit  $\mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bezeichnet. Die Geschwindigkeit, mit der nach Gl. (18) die Bahn durchlaufen wird, werde  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  genannt. Schließlich möge die Funktion

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (21)$$

eingeführt werden für die

$$\partial S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \partial \mathbf{r} = \mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (22)$$

gilt.

Um jetzt Gl. (16) zu lösen, wird die quasiklassische Näherung für Greensche Funktionen aus dem Anhang von III verwendet. Man setzt also (genau genommen für  $\omega > 0$ )

$$\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp[i S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')], \quad (23)$$

wobei für  $f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  eine Differentialgleichung zu gewinnen und diese dann näherungsweise zu lösen ist. Wenn man daran denkt, daß  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  durch Interpolation aus  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  erhalten wurde, scheint die Exponentialfunktion reichlich schnell veränderlich; das ist ein allgemeiner Mangel der Ein-Band-Näherung, den wir hinnehmen. Zunächst bestätigt man jetzt wegen Gl. (22)

$$-i \partial \exp[i S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \exp[i S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] (\mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - i \partial) f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (24)$$

Hieraus folgt sofort

$$E(-i \partial) \exp[i S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \exp[i S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] E(\mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - i \partial) f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (25)$$

Wir betrachten den Gradienten als kleine Größe und entwickeln

$$E(\mathbf{k}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - i \partial) = E - \frac{i}{2} \left\{ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \cdot \partial + \partial \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right\} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \partial_i \partial_j + \dots \quad (26)$$

Das lineare Glied wurde symmetrisiert, obwohl diese einfache Symmetrisierung nicht aus Gl. (11) begründet werden kann; es scheint im Wesen der quasiklassischen Näherung zu liegen, daß die Nichtvertauschbarkeit von Operatoren nicht mit aller Sorgfalt beachtet werden muß. Eigentlich wäre auch das quadratische Glied, in dem über doppelt vorkommende kartesische Indizes ( $i, j = 1, 2, 3$ ) zu summieren ist, zu symmetrisieren; auf diesen Punkt kommen wir zurück. Die Entwicklung wird nicht weiter fortgesetzt, als in Gl. (26) angegeben ist.

Man setzt jetzt die Entwicklung Gl. (26) in Gl. (16) ein und erhält zunächst Gl. (20). Die klassische Teilchenbahn, mittels derer  $S(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  berechnet wurde, wird also tatsächlich mit Fermi-Energie durchlaufen. Führt man im linearen Glied gemäß Gl. (18) die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ein, so ist im Sinne der quasiklassischen Näherung weiter zu fordern

$$\left[ \mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} + \omega \right] f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0. \quad (27)$$

Die Lösung ist (für  $\omega > 0$ ) gegeben durch

$$f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\text{const}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp\left(-\frac{\omega |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}\right); \quad (28)$$

wegen der Einzelheiten vgl. man III, Anhang. Die noch offene Konstante, die i. a. von der Richtung des Vektors  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  abhängt, ist schließlich aus

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \partial_i \partial_j f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (29)$$

zu gewinnen.

Die Koeffizienten in Gl. (29), die i. a. noch von der Richtung des Vektors  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  abhängen, haben die Dimension einer reziproken Masse. Man führt einen

symmetrischen Tensor ein durch

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (30)$$

Der inverse Tensor werde mit  $m_{ij}$  (= Massentensor), seine Determinante mit  $\det(m)$  bezeichnet. Bekanntlich ist  $\det(m)$  gleich dem Produkt der drei Eigenwerte von  $m_{jk}$ . Der Massentensor ist besonders einfach gebaut für kugelförmige Energieflächen, d.h. für

$$E(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}^2/2). \quad (31)$$

Nach Gl. (18) gilt dann zunächst  $v_i = f' k_i$ , (32)

was dazu führt,  $m^* = 1/f'$  (33)



als effektive Masse zu bezeichnen. Weiter folgt

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{ij} = f' \delta_{ij} + f'' k_i k_j \quad (34)$$

und hieraus

$$m_{ij} = m^* \delta_{ij} - \frac{m^{*2} f''}{1 + k^2 m^* f''} k_i k_j. \quad (35)$$

Schließlich ergibt sich

$$\det(m) = m^{*3} / (1 + k^2 m^* f''). \quad (36)$$

Für die weiteren Rechnungen muß vorausgesetzt werden, daß der Massentensor positiv-definit (oder negativ-definit) ist. Für kugelförmige Energieflächen bedeutet das (außer  $m^* \neq 0$ )

$$1 + k^2 m^* f'' > 0. \quad (37)$$

Es bleibt noch die Aufgabe, Gl. (29), d.h.

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{ij} \partial_i \partial_j f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (38)$$

zu lösen. Wir machen die scheinbar grobe Näherung, daß wir die  $\mathbf{r}$ -Abhängigkeit des Tensors  $(1/m)_{ij}$  vernachlässigen; dann ist auch keine Symmetrisierung erforderlich. Unter dieser Voraussetzung kann Gl. (38) für definiten Massentensor durch eine affine Transformation (neue Koordinaten  $\mathbf{s}$  und  $\mathbf{s}'$ ) in die Gleichung

$$\Delta_{\mathbf{s}} h_\omega(\mathbf{s}, \mathbf{s}') = \delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}') \quad (39)$$

übergeführt werden, deren Lösung durch

$$h_\omega(\mathbf{s}, \mathbf{s}') = -1/4\pi |\mathbf{s} - \mathbf{s}'| \quad (40)$$

gegeben ist. Damit folgt als Lösung von Gl. (38)

$$f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mp \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\det(m)}{m_{jk}(x_j - x'_j)(x_k - x'_k)}}, \quad (41)$$

wobei das obere Vorzeichen für positiv-definiten, das untere für negativ-definiten Massentensor gilt. Beachtet man noch Gl. (28), so erhält man schließlich (für  $\omega > 0$ )

$$f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mp \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\det(m)}{m_{jk}(x_j - x'_j)(x_k - x'_k)}} \exp\left(-\frac{\omega |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{|v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|}\right). \quad (42)$$

Mit der Näherung Gl. (13) ergibt sich hieraus

$$K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx \sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}' \\ \mathbf{m}\mathbf{m}'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{n}) \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \mathcal{G}_\omega(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \mathcal{G}_\omega^*(\mathbf{m}', \mathbf{m}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}') \varphi(\mathbf{r}' - \mathbf{m}'). \quad (46)$$

Wegen Gl. (44) zeigt das Paarpotential also schnelle Schwankungen mit der Periode des Gitters, die physikalisch nicht interessant sind. Wegen der Gln. (7) und (8) kann man aber in Gl. (44) bezüglich der Variablen  $\mathbf{r}$  leicht über einige Gitterperioden mitteln und erhält

$$\bar{\Delta}(\mathbf{r}) = g T \int \sum_{\omega} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{m}'} \mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{n}') \mathcal{G}_\omega^*(\mathbf{m}', \mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}' - \mathbf{n}') \varphi(\mathbf{r}' - \mathbf{m}') \Delta(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'. \quad (47)$$

Hier muß die Abhängigkeit des Massentensors von der Richtung der Bahn natürlich beachtet werden. Für kugelförmige Energieflächen ergibt sich wegen der Gln. (35) und (36) einfach

$$f_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{m^*}{2\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \exp\left(-\frac{\omega |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{v}\right). \quad (43)$$

Es tritt nur noch die effektive Masse  $m^*$ , aber nicht mehr die Größe  $f''$  auf; allerdings wurde bei der Ableitung eigentlich Gl. (37) vorausgesetzt. Gl. (43) unterscheidet sich von der für freie Elektronen gültigen nur durch die Ersetzung der Elektronenmasse  $m$  durch die effektive Elektronenmasse  $m^*$ . Obwohl die Energieflächen in der Umgebung der Fermi-Fläche i.a. nicht Kugeln sind, soll nur dieser Fall weiter verfolgt werden.

Den Massentensor bei der Lösung von Gl. (38) konstant zu setzen, scheint eine grobe Näherung zu sein. Eine genauere Rechnung wird nicht nur komplizierter; sie führt auch (etwa für kugelförmige Energieflächen) zu einem Ergebnis, das sich zur Festlegung der Konstanten in Gl. (28) nicht verwenden läßt. Obwohl unsere Ableitung zugegebenermaßen Lücken enthält, glauben wir, daß Gl. (42) im Sinne der quasiklassischen Näherung korrekt ist.

### 3. Integralkern und Verteilungsfunktion

Bei einem Übergang zweiter Ordnung zwischen normalleitendem und supraleitendem Zustand existiert eine Lösung der linearen Integralgleichung

$$\Delta(\mathbf{r}) = g T \int_{\omega} K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (44)$$

für das Paarpotential  $\Delta(\mathbf{r})$ . Die Bezeichnungen wurden in den vorangehenden Arbeiten mehrfach erläutert. Es gilt insbesondere im sauberen Leiter, d.h. ohne Fremdatome,

$$K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') G_\omega^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (45)$$

Das ist keine Integralgleichung mehr. Würde man auch unter dem Integral das geglättete  $\bar{A}(\mathbf{r})$  einsetzen, so würde sich nach derselben Schlußweise

$$\bar{A}(\mathbf{r}) = g T \int_{\omega} \sum_{\mathbf{r}'} \mathcal{K}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{A}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (48)$$

$$\text{mit} \quad \mathcal{K}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{G}_{\omega}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (49)$$

ergeben. Diese Ersetzung ist jedoch nicht zulässig, da nicht nur  $A(\mathbf{r})$ , sondern auch  $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bezüglich der Variablen  $\mathbf{r}'$  mit der Gitterperiode schwankt. Die rechten Seiten der Gln. (47) und (48) unterscheiden sich aber nur durch einen konstanten Faktor, der im wesentlichen durch den Verlauf von  $\varphi(\mathbf{r})$  bestimmt ist. Er kann in eine Umnormierung der Kopplungskonstanten  $g$  aufgenommen werden. Von nun an sei Gl. (48) in diesem Sinne verstanden.

Für Metalle ohne Fremdatome, ohne Magnetfeld und mit einem einzigen Leitungsband mit kugelförmiger Fermi-Fläche folgt aus den Gln. (23) und (43), wenn man III, Abschnitt 1 heranzieht und hierbei

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}), \quad S(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = S(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (50)$$

beachtet, die folgende Aussage:  $\mathcal{K}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  kann aus einer Verteilungsfunktion  $g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  im Phasenraum der Variablen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{v}$  gemäß

$$\mathcal{K}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = m^{*2} v \oint g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') d\Omega \quad (51)$$

gewonnen werden, wobei  $g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  der Differentialgleichung (Laplace-Transformierte einer Boltzmann-Gleichung ohne Streuterm)

$$(2|\omega| + \mathbf{v} \cdot \partial) g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') = (2\pi)^{-2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (52)$$

gehört. Damit ist ein wesentliches Teilziel der Arbeit erreicht. Es sei noch daran erinnert, daß die Zustandsdichte  $N$  mit der effektiven Masse gemäß

$$N = (2\pi)^{-3} \int \delta[E(\mathbf{k}) - \mu] d^3 k = m^{*2} v / 2\pi^2 \quad (53)$$

zusammenhängt.

Es soll nicht versucht werden, im Sinne von III die verschiedenen weiteren Formen der Boltzmann-Gleichung abzuleiten. In Gegenwart von Fremdatomen ist Gl. (49) zu ersetzen durch

$$\mathcal{K}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathcal{G}_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{G}_{\omega}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \rangle, \quad (54)$$

wobei die spitzen Klammern eine Mittelung über die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Orte der Fremdatome bedeuten. Nach den Erörterungen von III, Abschnitt 2 leuchtet wohl ein, daß für Metalle mit

Fremdatomen auch jetzt gilt

$$(2|\omega| + \mathbf{v} \cdot \partial + n v \sigma(\mathbf{v})) g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') - n v \oint \frac{d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')}{d\Omega} g_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{v}'; \mathbf{r}') d\Omega' = (2\pi)^{-2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (55)$$

Da die Impulsabhängigkeit der Energie  $E(\mathbf{k})$  gegenüber dem Fall freier Elektronen abgeändert ist, wird die anschauliche Deutung der neu eingeführten Größen  $d\sigma/d\Omega$  und  $\sigma$  als differentieller und integrierter Streuquerschnitt etwas problematisch. Im Prinzip kann  $\sigma$  jetzt von der Richtung des Geschwindigkeitsvektors  $\mathbf{v}$  und  $d\sigma/d\Omega$  von den Richtungen von  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{v}'$  einzeln abhängen. Der Einfachheit halber wird man aber wohl mit richtungsunabhängigem  $\sigma$  und mit einem  $d\sigma/d\Omega$  rechnen, das nur von dem Winkel zwischen  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{v}'$  abhängt. Für kugelförmige Fermi-Flächen ist diese Annahme überdies physikalisch plausibel. Daß für nichtmagnetische Fremdatome auch jetzt

$$\sigma(\mathbf{v}) = \oint [d\sigma(\mathbf{v}', \mathbf{v})/d\Omega] d\Omega' \quad (56)$$

gilt, wird in Abschnitt 4 begründet.

Die Ersetzung

$$\partial \rightarrow \tilde{\partial} = \partial + 2ieA(\mathbf{r}) \quad (57)$$

in Gegenwart eines Magnetfeldes läßt sich offenbar hier im Gegensatz zum Fall freier Elektronen nur schwer gut rechtfertigen. Diese Ersetzung wird durch das Eichverhalten der Funktion  $K_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  zwar nahegelegt (vgl. II, Anhang 1), aber natürlich nicht bewiesen. Sie dürfte mit der Peierlsschen Näherung in der Theorie der Metallelektronen verwandt sein. Trotz deutlicher Mängel in der Begründung schlagen wir vor, Gl. (57) zu verwenden.

#### 4. Allgemeine Eigenschaften des Integralkerns

Die Greensche Funktion  $G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  kann in der hier stets verwendeten Näherung unabhängiger Teilchen in der Form

$$G_{\omega}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_m \frac{w_m(\mathbf{r}) w_m^*(\mathbf{r}')}{i\omega - \eta_m} \quad (58)$$

geschrieben werden; vgl. auch Gl. (I.4). Die  $w_m(\mathbf{r})$  sind normierte Ein-Teilchen-Funktionen; die  $\eta_m$  bedeuten um das chemische Potential (Fermi-Energie) verringerte Ein-Teilchen-Energien. Wegen des Nenners tragen im wesentlichen Zustände in der Umgebung der Fermi-Kante ( $\eta \approx 0$ ) bei. Dies ist, wenig

stens bei fehlendem Magnetfeld und fehlenden Fremdatomen, die Rechtfertigung des Näherungsansatzes Gl. (13).

Falls Fremdatome vorhanden sind, gilt Gl. (58) für eine feste räumliche Verteilung dieser Atome. Bei Berechnung von  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist entsprechend Gl. (54) im Prinzip über alle möglichen räumlichen Verteilungen der Fremdatome zu mitteln. Da aber die Gln. (64) bis (68) von den Orten der Fremdatome nicht abhängen, braucht die Mittelung tatsächlich gar nicht ausgeführt zu werden.

Aus Gl. (58) folgt sofort

$$G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_\omega^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (59)$$

Bei Invarianz gegen Zeitumkehr (kein Magnetfeld, keine magnetischen Fremdatome) gilt sogar

$$G_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}); \quad (60)$$

vgl. I, Abschn. 1. Aus den Gln. (13) und (59) ergibt sich die entsprechende Beziehung

$$\mathcal{G}_\omega(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \mathcal{G}_\omega^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}) \quad (61)$$

für  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$  sowie

$$\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{G}_\omega^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (62)$$

für das interpolierte  $\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Es ist mit der Zeitumkehr-Invarianz von Gl. (3) verträglich, die Wannier-Funktion  $\varphi(\mathbf{r})$  reell zu wählen. Ob  $\varphi(\mathbf{r})$  dann allerdings noch um  $\mathbf{r}=0$  lokalisiert werden kann, soll nicht untersucht werden. Für reelles  $\varphi(\mathbf{r})$  folgt aus Gl. (60)

$$\mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{G}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (63)$$

Der Kern  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  [Gln. (49) und (58)] ist bei Invarianz gegen Zeitumkehr [Gl. (63)] reell und nicht negativ,

$$\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \geq 0. \quad (64)$$

Ferner folgt in diesem Fall die Symmetriebeziehung

$$\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (65)$$

Unter allgemeineren Bedingungen ergibt sich aus Gl. (62) lediglich die Hermitezität

$$\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathcal{K}_\omega^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (66)$$

Bei Invarianz gegen Zeitumkehr gewinnt man aus den Gln. (45) und (58) ferner

$$\int K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} = \sum_m \frac{|w_m(\mathbf{r}')|^2}{\eta_m^2 + \omega^2}; \quad (67)$$

vgl. Gl. (I.11). Führt man wie in I die Summe auf der rechten Seite näherungsweise aus und mittelt

überdies beide Seiten bezüglich  $\mathbf{r}'$  über einige Gitterperioden wie am Anfang von Abschn. 3, so ergibt sich schließlich die Summenregel von DE GENNES

$$\int \mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} = \pi N(\mathbf{r}')/|\omega|. \quad (68)$$

Hier ist  $N(\mathbf{r}')$  die Zustandsdichte gemäß Gl. (53), in der die effektive Masse  $m^*$  und die Fermi-Geschwindigkeit  $v$  vom Ort  $\mathbf{r}'$  abhängen können. Gl. (68) ist mindestens richtig bei fehlendem Magnetfeld und fehlenden Fremdatomen. Es leuchtet aber ein, daß sie allgemeiner gilt.

Es soll jetzt geprüft werden, ob die Methode der Korrelationsfunktion, d. h. die Gln. (51), (52), (55) und (57), wirklich zu den abgeleiteten allgemeinen Beziehungen führt. Damit Oberflächen und Grenzflächen keine Rolle spielen, sei zunächst ein unendlich ausgedehntes homogenes Metall angenommen. Wir können uns weitgehend auf I, Abschn. 4 berufen. Nur Gl. (64) wurde dort weder aufgestellt noch untersucht. Wie im Anhang genauer ausgeführt wird, ist Gl. (64) bei fehlendem Magnetfeld und fehlenden Fremdatomen stets, bei Anwesenheit von Fremdatomen aber für

$$d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')/d\Omega \geq 0 \quad (69)$$

gültig. Gl. (68) folgt nach der Methode von I, Abschn. 4, falls Gl. (56) erfüllt ist. Gl. (65) ergibt sich bei fehlendem Magnetfeld, falls

$$\sigma(\mathbf{v}) = \sigma(-\mathbf{v}), \quad d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')/d\Omega = d\sigma(-\mathbf{v}', -\mathbf{v})/d\Omega$$

gilt. Wird das Magnetfeld durch Gl. (57) eingeführt, so folgt entsprechend Gl. (66).

In I, Abschn. 4 wurde eine halbphänomenologische Randbewegung auf der Oberfläche von Metallen formuliert [Gl. (I.53)]. In ihr trat ein Reflexionskern auf, für den einige allgemeine Bedingungen [Gln. (I.55) bis (I.58)] angegeben wurden, aus denen die allgemeinen Eigenschaften von  $K_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  folgten. Man überzeugt sich leicht davon, daß sich hieran nichts ändert.

Die Formulierungen des Abschn. 3 sind allgemein genug, daß es sinnvoll wird, auch Grenzbedingungen auf der Kontaktfläche zwischen verschiedenen Metallen aufzustellen. Hiervon handelt der nächste Abschnitt.

## 5. Kontaktflächen

Wie bereits in Abschn. 3 soll angenommen werden, daß die betrachteten Metalle ein einziges Leitungsband mit kugelförmiger Fermi-Fläche (oder

genauer: kugelförmigen Energieflächen in der Nähe der Fermi-Kante) besitzen. Diese Annahme stellt natürlich eine Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse dar. Die elektronischen Eigenschaften derartig idealisierter Metalle werden weitgehend durch irgend zwei der folgenden Größen beschrieben: Zustandsdichte  $N$ , Fermi-Geschwindigkeit  $v$ , effektive Elektronenmasse  $m^*$ . Zwar wird auch die auf einen gemeinsamen Nullpunkt bezogene Fermi-Energie verschiedener Metalle, etwa in Form der Austrittsarbeit angegeben, i. a. verschieden sein. Bringt man jedoch zwei Metalle an einer gemeinsamen Grenzfläche in Kontakt, so bildet sich durch den Zu- und Abfluß von Elektronen an der Kontaktfläche eine elektrische Doppelschicht aus. Sie ruft ein elektrisches Potential hervor, welches eine zusätzliche potentielle Energie der Elektronen bewirkt. Die Gesamtenergie der Elektronen an der Fermi-Kante wird hierdurch in beiden miteinander in Kontakt befindlichen Metallen gleich groß. Sie stimmt überein mit dem (elektro-)chemischen Potential, das gemäß der Thermodynamik in beiden Leitern den gleichen Wert haben muß. Wenn man sich für die Verhältnisse in der dünnen Übergangsschicht nicht interessiert, wird eine zusätzliche Charakterisierung der beiden Metalle durch ihre jeweilige Fermi-Energie also überflüssig.

Für die Theorie der Supraleitung sind auch die Kopplungskonstanten  $g$  und die Abschneidefrequenzen der  $\omega$ -Summen (Debye-Frequenzen) in den verschiedenen Metallen wichtig. Sie treten aber erst bei der Formulierung und Lösung von Gl. (44) bzw. Gl. (48) auf, während wir uns hier auf die Gewinnung des Kernes  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  bzw. der Verteilungsfunktion  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  beschränken.

Wir sind jetzt in der Lage, halbphänomenologische Grenzbedingungen für die Verteilungsfunktion  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  auf der Kontaktfläche zweier Metalle zu formulieren. Wir gehen dabei entsprechend vor wie in I bei Aufstellung von Randbedingungen auf Oberflächen. Es sei eine Grenzfläche zwischen zwei Metallen 1 und 2 gegeben;  $\mathbf{r}$  sei ein Punkt auf der Grenzfläche (Abb. 1). Die Verteilungsfunktionen auf beiden Seiten der Grenzfläche sind im Punkt  $\mathbf{r}$  für beliebiges  $\mathbf{r}'$  miteinander zu verknüpfen.  $\mathbf{v}_{e1}$  und  $\mathbf{v}_{a1}$  seien Geschwindigkeitsvektoren, deren Länge durch die Fermi-Geschwindigkeit im Metall 1 gegeben ist; sie treten auf in der Verteilungsfunktion für diesen Leiter. Der Vektor  $\mathbf{v}_{e1}$  weise im Metall 1 auf die Grenzfläche hin (e = einlaufend), der Vek-

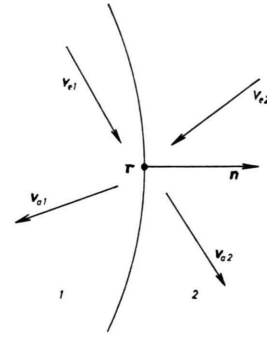


Abb. 1. Kontaktfläche zwischen zwei Metallen.

tor  $\mathbf{v}_{a1}$  von ihr fort (a = auslaufend). Entsprechend seien die Vektoren  $\mathbf{v}_{e2}$  und  $\mathbf{v}_{a2}$  erklärt. Dann soll gelten

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{a1}; \mathbf{r}') = \int R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1}) g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{e1}; \mathbf{r}') d\Omega_{e1} + \int D_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e2}) g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}_{e2}; \mathbf{r}') d\Omega_{e2} \quad (71)$$

mit Integration über die jeweiligen Halbkugeln der Geschwindigkeitsrichtungen. Eine entsprechende Beziehung soll gelten bei Vertauschung der Metalle 1 und 2.

Der (i. a. noch von  $\mathbf{r}$  abhängige) Reflexionskern  $R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1})$  beschreibt die Umkehr von Elektronen, die im Metall 1 auf die Grenzfläche auftreffen, während der Transmissionskern  $D_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e2})$  den Durchschnitt von Elektronen aus dem Metall 2 in das Metall 1 wiedergibt. Die vier Integralkerne, die die Kontaktfläche kennzeichnen, haben einige allgemeine Bedingungen zu erfüllen

$$R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1}), D_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e2}) \geq 0, \quad (72)$$

$$N_1 \{ \mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{e1} + \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{a1}) R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1}) d\Omega_{a1} \} = N_2 \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{a2}) D_2(\mathbf{v}_{a2}, \mathbf{v}_{e1}) d\Omega_{a2}, \quad (73)$$

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{a1}) R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1}) = -(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{e1}) R_1(-\mathbf{v}_{e1}, -\mathbf{v}_{a1}), \quad (74)$$

$$N_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{a1}) D_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e2}) = N_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_{e2}) D_2(-\mathbf{v}_{e2}, -\mathbf{v}_{a1}), \quad (75)$$

$$\int R_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e1}) d\Omega_{e1} + \int D_1(\mathbf{v}_{a1}, \mathbf{v}_{e2}) d\Omega_{e2} = 1. \quad (76)$$

Gl. (73) kann aus den übrigen abgeleitet werden. Wegen ihrer einfachen physikalischen Bedeutung und wegen der aus ihr zu ziehenden Folgerungen wird sie jedoch ebenfalls angegeben.  $\mathbf{n}$  stellt die Normale auf der Grenzfläche im Punkte  $\mathbf{r}$  dar. Außer den angeschriebenen Gleichungen (bzw. Ungleichungen) (72), (73), (74) und (76) sind auch die entsprechenden mit Vertauschung der Metalle 1



und 2 zu fordern. Es ist bemerkenswert, daß in den vorstehenden Bedingungen die Zustandsdichten  $N_1$  und  $N_2$  und die Fermi-Geschwindigkeiten in den beiden Leitern auftreten. Daß beide Reflexionskerne identisch verschwinden, ist nur für  $N_1 v_1 = N_2 v_2$  möglich; dies folgt sofort, wenn man Gl. (73) für  $R_1 = 0$  über alle Richtungen von  $\mathbf{v}_{e1}$  integriert und hierbei Gl. (76) (mit Ersetzung von 1 durch 2) für  $R_2 = 0$  beachtet. Für identisch verschwindende Transmissionskerne besteht kein elektrischer Kontakt zwischen den beiden Metallen; Gl. (71) und die Gln. (72) bis (76) gehen in die aus I bekannten für die Reflexion an einer Oberfläche über.

Bei fehlendem Magnetfeld und fehlenden magnetischen Zusätzen kann  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  (oder besser:  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{k}; \mathbf{r}')$  mit Ersetzung der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  durch den Impuls  $\mathbf{k}$ ) als Verteilungsfunktion im Phasenraum im Sinne der statistischen Mechanik angesehen werden. Allerdings ist der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls i. a. komplizierter als für freie Teilchen. In der statistischen Mechanik gilt  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') \geq 0$ ; Gl. (72) sorgt dafür, daß diese Aussage auch in Gegenwart von Grenzflächen richtig bleibt. In der Theorie der Supraleitung folgt aus ihr Gl. (64). Gl. (73) bedeutet im Sinne der statistischen Mechanik, daß sich die Zahl der Bildpunkte im Phasenraum beim Durchtritt durch die Grenzfläche nicht ändert. Aus ihr folgt die Summenregel Gl. (68), wie gleich gezeigt werden soll. Es

sei betont, daß die Kontinuität der elektrischen Stromdichte im Sinne von V nicht eine Folge der Gl. (73), sondern der Gln. (74) und (75) ist. Gl. (76) bedeutet, daß die mikrokanonische Gesamtheit stationäre Lösung der zeitabhängigen Boltzmann-Gleichung [Gl. (A.2)] ist; vgl. I, Abschn. 4. Die Gln. (74) und (75) hängen mit der Invarianz gegen Zeitumkehr zusammen; aus ihnen folgt die Symmetrie Gl. (65) bzw. die Hermitezität Gl. (66).

Es soll jetzt gezeigt werden, daß Gl. (68) in der Tat eine Folge der Gl. (73) und der Gln. (56) und (I.56) ist. Hierzu braucht man nur Gl. (55) mit der Zustandsdichte desjenigen Metalls zu multiplizieren, in dem der Punkt  $\mathbf{r}$  liegt. Dann wird über alle Richtungen des Vektors  $\mathbf{v}$  und über alle  $\mathbf{r}$  integriert. Wenn man dann noch die Gln. (51) und (53) beachtet, ergibt sich sofort Gl. (68). Der Beweis von Gl. (65) bzw. Gl. (66) aus den Gln. (74) und (75) sowie den Gln. (70) und (I.57) läßt sich nach dem Muster von I, Anh. 4 ebenfalls leicht führen.

Die halbphänomenologischen Grenzbedingungen Gl. (71) können u. a. dazu benutzt werden, Grenzbedingungen für  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  im Rahmen von DE GENNES Diffusionsnäherung zu gewinnen<sup>3</sup>. Da die allgemeinen Bedingungen Gl. (72) bis (76) die Zustandsdichten und Fermi-Geschwindigkeiten in den aneinander grenzenden Metallen enthalten, treten diese Größen auch in den Grenzbedingungen für  $\mathcal{K}_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  auf.

### Anhang: Diskussion von Gl. (64)

Es ist zweckmäßig, eine zeitabhängige Verteilungsfunktion  $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{v}')$  zu betrachten, aus der  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  durch eine Laplace-Transformation

$$g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}') = \int_0^\infty \exp(-2|\omega|t) g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}') dt \quad (\text{A.1})$$

hervorgeht. Für sie gilt statt Gl. (55) die Integro-Differential-Gleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\partial} + n v \sigma(\mathbf{v}) \right) g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}') - n v \oint \frac{d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')}{d\Omega} g(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t; \mathbf{r}') d\Omega' = 0 \quad (\text{A.2})$$

mit der Anfangsbedingung

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0; \mathbf{r}') = (2\pi)^{-2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{A.3})$$

Im unendlich ausgedehnten homogenen Metall kann Gl. (A.2) mit Gl. (A.3) in eine Integralgleichung

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}') = (2\pi)^{-2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{v}t) \exp[-n\sigma(\mathbf{v})|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|] + \int_{\mathbf{r}-\mathbf{v}t}^{\mathbf{r}} ds \exp[-n\sigma(\mathbf{v})|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|] \oint d\Omega' \frac{d\sigma(\mathbf{v}, \mathbf{v}')}{d\Omega} g(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t'; \mathbf{r}') \quad (\text{A.4})$$

umgewandelt werden, die nahezu unmittelbar einsichtig ist. Das Integral wird von  $\mathbf{r} - \mathbf{v}t$  nach  $\mathbf{r}$  über die Verbindungsgerade mit dem Linienelement  $ds$  erstreckt. Die Punkte auf dieser Geraden tragen die laufende Koordinate  $\mathbf{r}''$ ; ein Teilchen, das zur Zeit  $t$  mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  in  $\mathbf{r}$  eintrifft, war zur Zeit  $t'$  in  $\mathbf{r}''$ .

<sup>3</sup> K. USADEL, Göttinger Dissertation, 1967.

Aus Gl. (A.4) liest man jetzt ab: Bei Voraussetzung von Gl. (69) ist  $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}') < 0$  nur möglich, falls dies auch schon zu einem früheren Zeitpunkt  $t''$  (für  $\mathbf{r}''$  und gewisse  $\mathbf{v}'$ ) galt. Für  $t = 0$  war  $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}')$  gemäß Gl. (A.3) aber sicher nicht-negativ. Wir vermuten, daß sich dieser Gedanke zu einem vollständigen Beweis dafür ausbauen läßt, daß  $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}')$  und damit nach Gl. (A.1) auch  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  nicht negativ sein können.

In Gegenwart von Oberflächen und Grenzflächen kann eine Verallgemeinerung der Integralgleichung (A.4) angegeben werden, aus der man bei Voraussetzung von Gl. (I.55) und Gl. (72) genauso schließen kann.

Falls sich der Beweisgedanke zu einem vollständigen Beweis ausbauen läßt, kann auch leicht ein

Eindeutigkeitssatz bewiesen werden:  $g_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{v}; \mathbf{r}')$  ist durch Gl. (55) (auch mit der Ersetzung Gl. (57)) und die Rand- und Grenzbedingungen Gln. (I.53) und (71) eindeutig gegeben. Man hat nur zu zeigen, daß die Differenz zweier Lösungen verschwindet. Sie gehorcht Gl. (55) mit verschwindender rechter Seite. Die gemäß Gl. (A.1) zugeordnete zeitabhängige Verteilungsfunktion verschwindet für  $t = 0$ . In Gl. (A.4), in der der Integralkern in Gegenwart eines Magnetfeldes durch einen Phasenfaktor zu ergänzen ist, verschwindet daher der inhomogene Anteil. Aus der Integralgleichung liest man jetzt ab: Falls  $g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t; \mathbf{r}') \neq 0$  zu einer Zeit  $t$  gilt, muß dieselbe Ungleichung auch schon zu früheren Zeiten bestanden haben. Sicher war sie aber bei  $t = 0$  nicht erfüllt.