die verfügbare Gesamtenergie ist. Dieses Ergebnis dürfte also bereits aus der Lorentz-Invarianz der Theorie folgen, wenn man überhaupt Abweichungen von der kausalen Reihenfolge zuläßt.

Es soll nun noch ein Argument für die Existenz dieser Abweichungen von der normalen Zeitreihenfolge erwähnt werden, das von der Frage der Konvergenz des mathematischen Formalismus völlig unabhängig ist. Wenn man alle Elementarteilchen aus einem einheitlichen Feld erklären will, so muß dieses primäre Feld ein Spinorfeld sein; und auch das Lichtquant muß, wie schon früher von de Broglie⁶ und Jordan und Kronig⁷ vorgeschlagen, aus Paaren von Spinorteilchen gebildet sein. In einer „kausalen“ Theorie vom üblichen Hamiltonschen Typus ist dies aber unmöglich, wenn man den Lichtquanten nicht eine von Null verschiedene Ruhmasse geben will. Denn wenn das Lichtquant, das sich exakt mit Lichtgeschwindigkeit

bewegt, z. B. aus zwei Teilchen a und b bestehen soll, so kann, wenn Teilchen a auf das Teilchen b eine Kraft ausübt, nicht auch b auf a wirken. Wenn die Weltlinie von b im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von a liegt, so liegt die Weltlinie von a sicher nicht im Vergangenheitskegel der Weltpunkte von b. Eine echte Wechselwirkung, die zur Bindung führt, dürfte unter solchen Umständen nicht möglich sein. Ganz anders werden die Verhältnisse aber, wenn die genannten Abweichungen von der üblichen Zeitordnung vorkommen. Dann kann auch in einem System, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, in symmetrischer Weise a auf b und b auf a wirken. Der Ansatz $S = T(T^*T)^{-1/2}$ (und jeder andere Ansatz, der die genannten Abweichungen enthält) dürfte also die Bildung des Lichtquants aus zwei Spinorteilchen wenigstens im Prinzip möglich machen. Dabei ist dieser Ansatz sicher nicht der einzige, der die Abweichungen in der geschilderten Weise auf bestimmte Gebiete beschränkt, aber er gibt ein verhältnismäßig einfaches Beispiel dafür, wie die Forderung nach der Konvergenz des Verfahrens mit der Korrespondenzforderung in Einklang gebracht werden kann.

⁶ L. de Broglie, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **203**, 33 [1936]; **229**, 157, 269, 401 [1949].

⁷ P. Jordan u. R. de L. Kronig, Z. Physik **100**, 569 [1936] und P. Jordan, Z. Physik **102**, 243 [1936]; **105**, 114 [1937].

Zur phänomenologischen Theorie der Supraleitung

Von H. KOPPE

Department of Physics, The University of British Columbia, Vancouver (Canada)

(Z. Naturforschg. **6a**, 284–287 [1951]; eingegangen am 6. April 1951)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Abhängigkeit der Londonschen Konstante λ von der Temperatur zu sehr unplausiblen Aussagen über die Entropie eines Supraleiters im Magnetfeld führt. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wird eine Abänderung der Londonschen Theorie vorgeschlagen, bei der λ eine Veränderliche ist, die sich auf einen thermodynamischen Gleichgewichtswert einstellt. Es zeigt sich, daß man so zu einer nichtlinearen Verallgemeinerung der Londonschen Theorie geführt wird.

1.

In der freien Energie eines Supraleiters tritt ein Glied $\frac{1}{2} \lambda \mathcal{J}^2$ auf, welches allgemein als kinetische Theorie der Supraleitungselektronen gedeutet wird. Die empirisch bekannte Temperaturabhängigkeit von λ kann dann verstanden werden, indem man eine Änderung der Zahl der Supraelektronen mit der Temperatur annimmt. Diese Vorstellung führt aber zu gewissen Schwierigkeiten, die hier näher diskutiert werden sollen. Sie entspringen aus der Tatsache, daß es sich bei in Rede stehendem Term nicht um eine Energie, sondern um eine freie Energie handelt. Das führt dazu, daß bei einer thermodynamischen Inter-

pretation der bisher üblichen phänomenologischen Theorie eine sehr eigenartige und theoretisch kaum verständliche Abhängigkeit der Entropie von einem auf den Supraleiter wirkenden Magnetfeld auftritt.

Löst man die Londonschen Gleichungen für einen endlich ausgedehnten Supraleiter in einem Magnetfeld, welches in großer Entfernung die Feldstärke H_0 hat, und berechnet die gesamte freie Energie, so ergibt sich ein Ausdruck von der Form

$$F(T, H_0^2) = q(\lambda) H_0^2 + f(T). \quad (1)$$

Dabei ist das erste Glied die elektrische Feldenergie (einschließlich des Beitrages der „kinetischen

Energie“ der Supraleitungselektronen), das zweite die freie Energie der Umwandlung vom nicht-supraleitenden in den supraleitenden Zustand. Man sollte erwarten, daß bei der Zerlegung $F = U - TS$ das erste Glied in (1) nur zur inneren Energie U beiträgt, denn es ist nicht recht einzusehen, wie durch das Auftreten von Supraströmen eine Entropieänderung herbeigeführt werden soll. Das ist auch der Fall, solange λ nicht von der Temperatur abhängt. Trifft das nicht mehr zu, so bekommt man hingegen

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -H_0^2 \frac{\partial q}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\partial f}{\partial T}. \quad (2)$$

Dabei ist der zweite Term die Umwandlungsentropie, während das erste Glied die Abhängigkeit der Entropie von der äußeren Feldstärke gibt.

Um diese etwas näher zu untersuchen, betrachten wir einen dicken Supraleiter. Hier hat $q(\lambda)$ aus Dimensionsgründen die Form

$$c(\lambda) = V - A/c \sqrt{\lambda}, \quad (3)$$

wobei V die Dimension eines Volumens, und A die einer Oberfläche hat. Die Feldstärkeabhängigkeit der Entropie ist nach (2) und (3) gegeben durch

$$S_H = \frac{A H_0^2}{c} \frac{d\lambda^{-1/2}}{dT}. \quad (4)$$

Benutzt man für λ den Ausdruck

$$\lambda = \text{const.} (1 - (T/T_S)^4)^{-1},$$

so ergibt sich

$$S_H = \text{const.} \frac{(T/T_S)^3}{(1 - (T/T_S)^4)^{1/2}}. \quad (5)$$

Es ist nicht anzunehmen, daß eine Modellvorstellung gefunden werden kann, die die Gl. (5) erklären würde. Es liegt demnach ein Paradoxon vor, um dessen Aufklärung wir uns bemühen müssen.

Einen Hinweis auf eine mögliche Lösung gibt die bereits eingangs erwähnte Deutung der Temperaturabhängigkeit von λ durch eine entsprechende Veränderung der Zahl der Supraleitungselektronen. Um diese Vorstellung konsequent durchzuführen, muß man aber dann die Zahl n_s der Supraleitungselektronen als (hemmbare) thermodynamische Variable betrachten. Ohne sich auf eine bestimmte Abhängigkeit von n_s festzulegen, kann man ebensogut λ selbst benutzen. Es ist also zu untersuchen, wie sich die phänomenologische Theorie der Supraleitung gestaltet, wenn man λ nicht als gegebene Temperaturfunktion, sondern als Feldgröße behandelt.

Zunächst muß jetzt die freie Energie der Phasenumwandlung neben T auch noch von λ abhängen; sie hat demnach die Form $f(T, \lambda)$. Der Wert λ_q , der sich im feldfreien Zustand einstellt, berechnet sich aus der Gleichung

$$\frac{\partial f(T, \lambda_q)}{\partial \lambda} = 0.$$

In Gegenwart eines Feldes hat man hingegen $\lambda(T, H_0^2)$ zu eliminieren aus

$$\frac{\partial q(\lambda)}{\partial \lambda} H_0^2 + \frac{\partial f(T, \lambda)}{\partial \lambda} = 0, \quad (6)$$

und es hängt dann außer von T noch von H_0^2 ab. Mit dem Gleichgewichtswert von λ erhält man dann für die freie Energie

$$F(T, H_0^2) = q[\lambda(T, H_0^2)] H_0^2 + f[T, \lambda(T, H_0^2)]$$

und daraus

$$-S = H_0^2 \frac{dq}{d\lambda} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_{H_0} + \frac{\partial f}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial \lambda} \left(\frac{d\lambda}{dT} \right)_{H_0}.$$

Hier hebt sich wegen (6) der erste gegen den dritten Term weg, und wir erhalten

$$S = -\frac{\partial f}{\partial T}. \quad (7)$$

Die Feldenergie trägt also, wie das eigentlich sein sollte, nichts zur Entropie bei. Es ist allerdings zu beachten, daß die Entropie ihrerseits etwas von H^2 abhängt:

$$\frac{\partial S}{\partial H_0^2} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \lambda \partial T} \left(\frac{d\lambda}{dH_0^2} \right)_T. \quad (8)$$

Diese Abhängigkeit, die sich experimentell etwa an der spezifischen Wärme bemerkbar machen sollte, ist leicht zu verstehen: Sie entsteht aus der durch das Feld bedingten Verschiebung des „Dissoziationsgleichgewichtes“ zwischen Normal- und SL-Elektronen.

Bisher ist stillschweigend angenommen worden, daß sich im ganzen Supraleiter ein konstanter Wert von λ einstellt. Das wird allenfalls für sehr dünne Supraleiter zutreffen. Im dicken Supraleiter wäre durch eine Änderung von λ im Inneren keinerlei Gewinn an Feldenergie zu erzielen. λ wird sich dann nur in der Oberflächenschicht etwas ändern, indem sich die Dichte der SL-Elektronen lokal auf den günstigsten Wert einstellt. Wir werden diese Möglichkeit zunächst nur für den zylindrischen Supraleiter untersuchen.

2.

Zur Vorbereitung leiten wir die Gleichgewichtsbedingungen für den zylindrischen Supraleiter im Inneren einer Spule ab. Es sei C das Innere der Spule (die als Flächenstrom behandelt wird) und γ der Querschnitt des Supraleiters. Der Querschnitt liege in der x - y -Ebene. $\mathfrak{H}$ hat dann nur eine z -Komponente, während die z -Komponente von $\mathfrak{I}$ verschwindet. Im Raum zwischen der Spule und dem Supraleiter ist $\mathfrak{H}$ konstant und gleich $\mathfrak{H}_0$. Zwischen dem Strom I_S , der in der Längeneinheit der Spule fließt, und H_0 besteht (in Lorentz'schen Einheiten) die Beziehung:

$$H_0 = \frac{1}{c} I_S. \quad (9)$$

Die gesamte freie Energie einer Schicht von der Höhe 1 ist gegeben durch

$$F = \int_C \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 d\sigma + \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{I}^2 + f(T, \lambda) \right\} d\sigma. \quad (10)$$

Dabei gehen die Integrationen, wie angedeutet, über das gesamte Innere der Spule bzw. nur über den Querschnitt des Supraleiters. Die bei irgendwelchen reversiblen und isothermen Änderungen zu leistende Arbeit δA ist gleich δF . Wir betrachten aber Änderungen, bei denen H_0 und damit auch I_S konstant gehalten werden. Dann haben wir als Gleichgewichtsbedingung nicht $\delta A = 0$, sondern $\delta A - \delta A_c = 0$, wobei δA_c die Arbeit ist, die zu leisten ist, um den Strom in der Spule konstant zu halten. δA_c hängt nach den Induktionsgesetzen von der Änderung des magnetischen Flusses in der Spule ab, und ergibt sich zu

$$\delta A_c = \mathfrak{H}_0 \delta \int_C \mathfrak{H} d\sigma = \delta \int_C \mathfrak{H} \mathfrak{H}_0 d\sigma. \quad (11)$$

Kombiniert man das mit (10), so erhält man als Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} \delta G &= \delta A - \delta A_c \\ &= \delta \int_\gamma \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 - \mathfrak{H} \mathfrak{H}_0 + \frac{1}{2} \lambda \mathfrak{I}^2 + f(T, \lambda) \right\} d\sigma = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

wobei die Integration nur noch über den Querschnitt des Supraleiters zu erstrecken ist. (Wir benutzen den Buchstaben G , da sich (10) und (12) etwa zueinander verhalten wie freie Energie und freie Enthalpie).

Aus (12) ergibt sich zunächst, daß das absolute Minimum von G gegeben ist durch $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$, $\mathfrak{I} = 0$. Das ist das bekannte Resultat, daß die Feldverdrängung im Supraleiter nicht dem thermodynamisch

stabilsten Zustand entspricht. Wir haben deshalb zu (12) die zweite Maxwellsche und die zweite Londonsche Gleichung als Nebenbedingungen hinzuzunehmen

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \mathfrak{I}, \quad (13)$$

$$c \operatorname{rot} \lambda \mathfrak{I} = -\mathfrak{H}. \quad (14)$$

Solange λ als gegebene Temperaturfunktion betrachtet wird, bleibt dann nur noch eine Variation des Querschnittes des Supraleiters übrig, die zu den bekannten Bedingungen für den Zusammenbruch der Supraleitung führt.

Dagegen haben wir nun gemäß dem oben entwickelten Programm eine Variation von λ in Betracht zu ziehen. Um die Bedingungen (13) und (14) einzuhalten, könnte man Lagrangesche Multiplikatoren einführen; es ist indessen bequemer, zunächst $\mathfrak{H}$, λ und $\mathfrak{I}$ unabhängig voneinander zu variieren und dann die Bedingungen (13), (14) unmittelbar heranzuziehen. Man benutzt dabei zweckmäßig die Identität

$$\delta \frac{\lambda}{2} \mathfrak{I}^2 = \frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 \delta \lambda + \mathfrak{I} \lambda \delta \mathfrak{I} = -\frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 \delta \lambda + \mathfrak{I} \delta \lambda \mathfrak{I}$$

und erhält:

$$\begin{aligned} \delta G &= \int \left\{ (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \delta \mathfrak{H} + \mathfrak{I} \delta \lambda \mathfrak{I} \right\} d\sigma \\ &\quad + \int \left\{ \frac{\partial f}{\partial \lambda} - \frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 \right\} \delta \lambda d\sigma. \end{aligned} \quad (15)$$

Wir wollen zeigen, daß das erste Integral identisch verschwindet. Unter Benutzung von (14) hat man

$$\begin{aligned} &\int \left\{ \mathfrak{I} \delta \lambda \mathfrak{I} + (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \delta \mathfrak{H} \right\} d\sigma \\ &= \int \left\{ \mathfrak{I} \delta \lambda \mathfrak{I} - c (\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \operatorname{rot} \delta \lambda \mathfrak{I} \right\} d\sigma \\ &= \int (\mathfrak{I} - c \operatorname{rot} \mathfrak{H}) \delta \lambda \mathfrak{I} d\sigma + \oint_{\text{Rand}} [(\mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0) \times \delta \lambda \mathfrak{I}] ds. \end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet wegen (13), das zweite, weil an der Oberfläche des Supraleiters $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0$ ist. Aus (15) ergibt sich dann [als Verallgemeinerung von (6)] die Bedingung

$$\frac{1}{2} \mathfrak{I}^2 = \frac{\partial f}{\partial \lambda}. \quad (16)$$

3.

Die letzte Gleichung zeigt, daß man für λ nicht, wie man hätte erwarten können, eine neue Feldgleichung erhält, sondern daß λ unmittelbar mit $\mathfrak{I}^2$ verknüpft ist. Löst man (16) nach λ auf, so erhält man eine Funktion $\lambda(T, \mathfrak{I}^2)$, die in die Londonschen Gleichungen einzusetzen ist. Es ergibt sich dann eine nicht-

lineare Londonsche Theorie, die formal mit der bereits früher^{1, 2, 3} aus völlig anderem Anlaß diskutierten übereinstimmt. Man kann also die allgemeine Diskussion der experimentellen Auswirkungen² im wesentlichen übernehmen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß $\lambda(T, \mathfrak{F}^2)$ nicht notwendig die früher angenommene Gestalt hat. Insbesondere besteht kein Grund mehr, anzunehmen, daß sich die Nichtlinearität nur bei sehr tiefen Temperaturen auswirkt. Man sollte also z. B. erwarten, daß hohe magnetische Feldstärken allgemein zu einer Vergrößerung der Eindringtiefe führen, was das Experiment zu bestätigen scheint.

Die nichtlineare Verallgemeinerung der Londonschen

¹ H. K o p p e, Z. Naturforschg. **4a**, 74 [1949].

² H. K o p p e, Ergebn. exakt. Naturwiss. **23**, 335 ff. [1950].

³ M. v. L a u e, Ann. Physik (6) **197** [1949]; Theorie der Supraleitung, Göttingen 1949, S. 104 ff.

Theorie war ursprünglich entwickelt worden, um die von der Heisenbergschen Theorie geforderten Maximalstromdichten widerspruchsfrei in die phänomenologische Theorie einzubauen und dabei gleichzeitig Möglichkeiten zu einer experimentellen Prüfung zu finden. Nach den theoretischen Abschätzungen der Maximalstromstärken auf Grund der Heisenbergschen Theorie konnten dabei beobachtbare Effekte nur für sehr niedrige Temperaturen vorausgesagt werden. Es zeigt sich nun, daß die hier verfolgte Hypothese der lokalen Veränderlichkeit der Dichte der SL-Elektronen zu ganz analogen Effekten führt. Es bleibt dann die Aufgabe, eine Theorie zu entwickeln, die diese beiden Gesichtspunkte vereinigt. Man wird aber von vornherein erwarten können, daß die „thermodynamisch bedingte“ Nichtlinearität Sättigungseffekten wenig Gelegenheit zur Auswirkung geben wird, da die Stromdichten schon so klein gehalten werden.

Über die Terme der Aktivatoren im Bändermodell der Sulfidphosphore

Von MICHAEL SCHÖN

Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Zweigstelle Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6a**, 287–289 [1951]; eingegangen am 2. Mai 1951)

Bei Kristallphosphoren mit Rekombinationsleuchten läßt sich im Bändermodell der Aktivator nicht durch einen einzigen Term charakterisieren, da sowohl mit der Anregung wie mit dem Leuchtvorgang eine Ladungsänderung verbunden ist, die Gitterumlagerungen in der Umgebung des Aktivators bewirkt. Es wird gezeigt, daß man für den Aktivator drei Terme angeben muß, von denen der tiefste für den optischen Übergang eines Elektrons aus dem Aktivator ins Leitfähigkeits- oder Valenzband, der mittlere für die thermische Wechselwirkung zwischen Aktivator und den beiden Bändern, und der obere für den optischen Übergang eines Elektrons aus den Bändern in den Aktivator (z. B. Emission) maßgebend ist. Die Abstände zwischen den Termen betragen einige Zehntel eVolt.

Das Bändermodell der Kristallphosphore ist selbst in dem Fall der Phosphore noch nicht konsequent diskutiert worden, bei denen der eigentliche Leuchtvorgang auf der Rekombination von Elektronen im Leitfähigkeitsband mit ionisierten Aktivatoren beruht. In der einfachsten Form (Abb. 1) enthält es das Leitfähigkeitsband L , das Valenzband V , die im Grundzustand mit Elektronen besetzten Aktivatorterme A und die im Grundzustand unbesetzten Haftstellen H . Die räumlich ausgedehnte Darstellung der Bänder soll lediglich die freie Beweglichkeit der Elektronen in L und der Löcher in V ausdrücken. Sie enthält dagegen keine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Bändern, die periodisch mit der Gitterkonstante veränderlich sein kann und in den

Stellen des durch die Aktivatoren und die Haftstellen gestörten Gitters sicher beeinflusst ist. Dagegen enthält die lokalisierte Darstellung der Aktivatoren und der Haftstellen eine Aussage über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die nur an diesen Stellen des gestörten Gitters endliche Werte hat. Zu beachten ist die Neutralitätsbedingung, die die freie Beweglichkeit in den Bändern zwar nicht aufhebt, sie aber insofern einschränkt, als sie verlangt, daß die Konzentrationen der Leitfähigkeitslektronen und der Löcher sich so einstellen, daß unter Berücksichtigung der in den Aktivatoren und den Haftstellen lokalisierten Ladungen der Kristall an jeder Stelle neutral ist. (Bei der Photoleitung greift das angelegte Feld in diese Verteilung ein, ermöglicht die Entstehung von Raum-