

**Rechnungen über das magnetische Verhalten  
von kleinen Metallstücken bei tiefen Temperaturen**

**Von E. Hund**

(Mit 4 Abbildungen)

**1. Fragestellung**

Durch eine Rechnung von Landau<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß in der magnetischen Suszeptibilität der Metalle neben dem vom Elektronenspin herrührenden Paramagnetismus noch ein diamagnetisches Glied vorhanden ist. Für den Diamagnetismus war wesentlich die Quantelung der Elektronenbahnen im Magnetfeld. Die Folgen dieser Quantelung sind besonders drastisch bei sehr tiefen Temperaturen, wenn die Energie  $kT$  zur Überbrückung der bei der Quantelung auftretenden Termabstände  $\frac{e\hbar}{mc} B$  nicht ausreicht. Die Theorie ergibt nach Peierls<sup>2)</sup> plötzliche Schwankungen der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes. Der Betrag der Magnetisierung ist aber nicht von anderer Größenordnung als bei höheren Temperaturen.

Die Entdeckung von Meissner und Ochsenfeld<sup>3)</sup>, daß ein Supraleiter diamagnetisches Verhalten zeigt, vielmal stärker als der gewohnte Diamagnetismus von Metallen, warf die Frage auf, wie man solchen starken Diamagnetismus modellmäßig verstehen könnte und legte die andere Frage nahe, ob die aufregende Tatsache des Suprastromes (ohne Joulesche Wärme) vielleicht irgendwie zusammenhinge mit dem Strom, der bei der Erklärung der Magnetisierung durch Ströme in dem magnetischen Metall zu fließen hätte. Nun hat in der Tat ein solcher „Ampère-Weberscher“ Strom keine Joulesche Wärme; aber nach gewöhnlicher Anschauung fließt er im magnetisierten Körper in geschlossenen Bahnen, so daß durch einen ganzen Querschnitt, dessen Rand auf oder außerhalb der Grenzfläche des magnetisierten Körpers verläuft, keine Ladung

---

1) L. Landau, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 629. 1930; E. Teller, ebenda **67**. S. 311. 1931; R. Peierls, ebenda **80**. S. 763. 1933; Handb. d. Phys. Bd. 24/2, Beitrag Sommerfeld u. Bethe, S. 477.

2) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. **81**. S. 186. 1933.

3) W. Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturw. **21**. S. 787. 1933.

fließt. Die zweite uns gestellte Frage ist damit die, ob dieses Verschwinden des Gesamtstromes wirklich notwendig mit der Tatsache eines reibungsfrei laufenden (Ampère-Weberschen) Stromes, der einer Magnetisierung entspricht, verknüpft ist.

Zur Verschärfung der zweiten Frage bedienen wir uns der in den Maxwell'schen Gleichungen gefaßten Begriffe. Die Gleichungen<sup>1)</sup>

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{B} = - \operatorname{rot} \mathfrak{C} \\ \mathfrak{C} = \operatorname{rot} \mathfrak{B} - \mathfrak{s} \\ \operatorname{div} \mathfrak{C} = \rho \\ \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0 \\ \mathfrak{s} = \mathfrak{i} + \operatorname{rot} \mathfrak{M} + \mathfrak{P}. \end{array} \right.$$

(im leeren Raum sind  $\mathfrak{M}$  und  $\mathfrak{P}$  Null) stimmen inhaltlich mit der üblichen Fassung überein; die Abweichung in der Form rührt daher, daß wir bei der Stromdichte  $\mathfrak{s}$  den der Magnetisierung entsprechenden Strom  $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$  mitzählen (und die die Polarisierung ändernde Ladungsverschiebung, die im folgenden nicht betrachtet wird). Der Anteil  $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$  hat die Eigenschaft, für einen ganzen Querschnitt des magnetisierten Körpers den Gesamtstrom Null zu geben, denn in

$$\iint d\vec{\tau} \operatorname{rot} \mathfrak{M} = \oint \mathfrak{M} d\vec{r}$$

verläuft dann das Linienintegral in einem Gebiet mit  $\mathfrak{M} = 0$ . Die fünfte der Gl. (1) ist nur angegeben, um die Beziehung zur gewöhnlichen Ausdrucksweise zu zeigen. Will man Felder ausrechnen, so hat man die vier „Grundgleichungen“ durch eine „Materialgleichung“ für  $\mathfrak{s}$  zu ergänzen; für viele Körper gilt z. B. genähert

$$\mathfrak{s} = \sigma \mathfrak{C} + \operatorname{rot} \chi \mathfrak{B} + \kappa \mathfrak{C};$$

Die zweite Frage ist jetzt die, ob aus dem quantentheoretischen Modell eines Metalls irgendwie folgt, daß der Anteil in der Materialgleichung für  $\mathfrak{s}$ , der einen reibungsfreien Strom bedeutet, die Form  $\operatorname{rot} \mathfrak{M}$  hat.

Auf die eine der gestellten Fragen, ob es Modelle gibt, die starken Diamagnetismus liefern, liegt insofern eine Antwort vor, als verschiedentlich bemerkt wurde<sup>2)</sup>, daß ein begrenztes quantenmechanisches System nicht zu großer Ausdehnung mit beweglichen

1) Faktoren  $\epsilon_0$  und  $\mu_0$  bzw.  $c$  und  $4\pi$  sind weggelassen.

2) F. u. H. London, *Physica* 2. S. 341. 1935; *Proc. Roy. Soc. (A)* 149. S. 71. 1935 und weitere Arbeiten; J. C. Slater, *Phys. Rev.* 52. S. 214. 1937.

Elektronen darin wegen der Diskretheit seiner Energiezustände solchen starken Diamagnetismus zeigen kann. Auf die zweite Frage, ob die Abwesenheit der Jouleschen Wärme notwendig die Unmöglichkeit eines von Null verschiedenen Gesamtstromes durch einen ganzen Querschnitt des Körpers zur Folge hat, antwortet eine Untersuchung von F. London<sup>1)</sup> über das magnetische Verhalten aromatischer Ringe, worin er zeigt, daß im Temperaturgleichgewicht ein Strom um das Loch eines solchen Ringes fließen kann; allerdings ist die Kleinheit dieses Ringes Voraussetzung.

Im folgenden seien einige ganz einfache Rechnungen solcher Fälle angegeben. Dabei ergibt sich, daß das Zustandsgebiet, in dem kleine Metallstücke stark diamagnetisch sind, zum Teil eine Begrenzung hat, auf der die Magnetisierung sich unstetig ändert.

## 2. Allgemeines

Vernachlässigen wir die Wechselwirkung der Elektronen, soweit sie sich nicht durch ein statisches Kraftfeld für jedes einzelne Elektron darstellen läßt, so gilt für die einzelnen Elektronen die Schrödingersche Gleichung (Ladung  $-e$ )

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + \frac{\hbar e}{i m c} \mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi + \left( \frac{e^2}{2m c^2} \mathfrak{A}^2 + V - E \right) \psi = 0;$$

dabei wird für das Vektorpotential  $\mathfrak{A}$

$$\mathfrak{B} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}; \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0$$

vorausgesetzt;  $V$  enthält den Einfluß der Begrenzung des Metallstückes (bei einer Berücksichtigung des Gitters der Atomreste enthielte es auch den Einfluß dieser). Ein Elektron gibt zur Stromdichte den Beitrag

$$\mathfrak{s} = \frac{i \hbar e}{2m} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) - \frac{e^2}{m c} \mathfrak{A} \psi^* \psi.$$

Ein homogenes Feld in der  $z$ -Richtung kann u. a. durch das Vektorpotential mit den Komponenten

$$-B y; \quad 0; \quad 0$$

oder durch das Vektorpotential mit den Komponenten

$$-\frac{1}{2} B y; \quad \frac{1}{2} B x; \quad 0$$

dargestellt werden; die erste Wahl ist zweckmäßig, wenn  $V$  nicht von  $x$  abhängt (in der  $x$ -Richtung unbegrenzter Draht); die zweite

1) F. London, Journ. de phys. (7) 8. S. 397. 1937.

Wahl ist zweckmäßig, wenn  $V$  in Zylinderkoordinaten  $z r \varphi$  nicht von  $\varphi$  abhängt. Im ersten Fall erhält man mit

$$\psi = e^{i\kappa x} f(yz)$$

die Gleichungen

$$(2) \quad \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta f + \left[ \frac{1}{2m} \left( \hbar \kappa - \frac{e}{c} B y \right)^2 + V - E \right] f = 0 \\ \hat{s}_x = -\frac{e}{m} \left( \hbar \kappa - \frac{e}{c} B y \right) f^* f. \end{cases}$$

Im zweiten Fall erhält man mit

$$\psi = e^{i\lambda \varphi} f(z r)$$

die Gleichungen

$$(3) \quad \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar \lambda}{r} + \frac{e B r}{2c} \right)^2 + V - E \right] f = 0 \\ \hat{s}_\varphi = -\frac{e}{m} \left( \frac{\hbar \lambda}{r} + \frac{e B r}{2c} \right) f^* f, \end{cases}$$

wo  $\hat{s}_\varphi$  die Komponente senkrecht zur Ebene  $\varphi = \text{const}$  in der Richtung wachsender  $\varphi$  ist. Wenn der entstehende Gesamtstrom (aller Elektronen) die Form  $\text{rot } \mathfrak{M}$  hat, so kann man die Magnetisierung leicht aus der Gesamtenergie ( $E = \sum E_n$  aller Elektronen) finden. Entsprechend der Beziehung für die Energiedichte (in bestimmten Einheiten)

$$\eta = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{B}^2 - \int \mathfrak{M} d\mathfrak{B},$$

von der die quantentheoretische Rechnung nur das zweite Glied liefert, gewinnen wir die Magnetisierung ( $M = \int \mathfrak{M} d\tau$ ) eines Körpers im homogenen Feld mit

$$M = -\frac{dE}{dB}.$$

Da wir hier Elektronentheorie treiben, rechnen wir nur mit einer der beiden Feldgrößen  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{B}$ . Da wir die Ströme, die Magnetisierung bedeuten, mitzählen, ist die grundlegende Beziehung

$$\text{rot } \mathfrak{B} = \frac{4\pi}{c} \mathfrak{s};$$

wir kennzeichnen darum das Feld durch  $\mathfrak{B}$ .

### 3. Einzelnes kleines Metallstück

Wir betrachten ein allseitig begrenztes Metallstück von Rotations-symmetrie in einem homogenen Magnetfeld ( $B = \text{const}$ ) in der Richtung der Symmetrieachse und idealisieren das Metallstück durch ein Potential  $V(z r)$ . Nach (3) wird die Energie der einzelnen Elektronen

$$(4) \quad E(\lambda n_z n_r; B) = \frac{e\hbar}{2mc} \cdot \lambda B + F(|\lambda| n_z n_r; B^2),$$

wo  $F$  nicht mehr vom Vorzeichen von  $\lambda$  abhängt; für kleine  $B$  wird

$$E = \frac{e \hbar}{2m c} \lambda B + F(|\lambda| n_z n_r; 0) + \frac{e^2}{8m c^2} \bar{r}^2 B^2.$$

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur sind im Minimum der Gesamtenergie diese Zustände bis zu einer scharfen Grenze besetzt; die Anzahl der Elektronen sei derart, daß für  $B = 0$  im obersten besetzten Zustand (es sei dort nicht gerade  $\lambda = 0$ ) die Komponenten  $\lambda = |\lambda|$  und  $\lambda = -|\lambda|$  beide besetzt sind. Für ganz kleine  $B$  fällt dann in der Gesamtenergie  $E$  aller Elektronen das von  $\lambda B$  herrührende Glied weg und die Magnetisierung

$$M = - \frac{dE}{dB}$$

ist diamagnetisch. Wegen des  $8c^2$  im Nenner wird die Suszeptibilität von der Größenordnung  $10^{-5}$ , wenn das Metallstück die Ausdehnung eines Atoms und wenige Elektronen hat. Die Suszeptibilität wird größer in dem Maße, in dem die Ausdehnung (und  $\bar{r}^2$ ) zunimmt, wenn man die Zahl der Elektronen in der Raumeinheit festhält; beim Querschnitt  $10^5$  Atomquerschnitte wird sie von der Größenordnung 1. Dies gilt nur für ganz kleine Felder. Von einem gewissen  $B$  ab erhalten wir zwei Elektronen mehr mit negativem  $\lambda$  als mit positivem; es tritt zu der negativen (diamagnetischen) Magnetisierung plötzlich eine konstante positive Magnetisierung hinzu, und dies wiederholt sich nach einem gewissen Zuwachs von  $B$ . Abb. 1 a stellt eine mögliche Termverteilung dar, die dick gezeichneten Zustände sind bei  $T = 0$  besetzt, die dicke Linie in Abb. 1 b gibt die Gesamtenergie als Funktion von  $B$  und die dicke Linie in Abb. 1 c die Magnetisierung.

Die Einzelheiten dieser Ergebnisse hängen von den besonderen zufälligen Eigenschaften der Terme (Abstände und  $\lambda$ ) in der Nähe der Besetzungsgrenze ab. Der Größenordnung nach ist aber der Sprung in  $M$  dem Wert von  $|M|$  gleich.

Sind  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die  $|\lambda|$ -Werte der Terme, die sich beim ersten  $M$ -Sprung überschneiden, so ist die Gesamtenergie bis auf eine gleichgültige Konstante

$$E = \frac{e^2}{8m c^2} \sum \bar{r}^2 \cdot B^2 + \begin{cases} 0 \\ D - \frac{e \hbar}{2m c} B (\lambda_1 + \lambda_2), \end{cases}$$

die Magnetisierung

$$M = - \frac{e^2}{4m c^2} \sum \bar{r}^2 \cdot B + \begin{cases} 0 \\ \frac{e \hbar}{2m c} (\lambda_1 + \lambda_2). \end{cases}$$

Ist  $R$  der Radius,  $L$  die Länge unseres Rotationskörpers, so hat die Zahl der Elektronen die Größenordnung  $R^2 L / a^3$  ( $a$  atomare Längeneinheit  $\hbar^2 / m e^2$ ); die Größenordnungen der Glieder unserer Gleichungen sind durch

$$\sum \bar{r}^2 = 4\alpha \frac{R^4 L}{a^3}; \quad \lambda_1 + \lambda_2 = 2\beta \frac{R}{a}; \quad D = \gamma \frac{a^3}{R^2 L} \frac{m e^4}{\hbar^2}$$

gegeben, wo  $\alpha, \beta, \gamma$  die Größenordnung 1 haben. Das gibt

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = -\alpha \cdot \frac{R^4 L}{a^5} \cdot \frac{B}{c m^2 e^3 / \hbar^3} + \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ \beta \frac{R}{a} \end{array} \right.$$

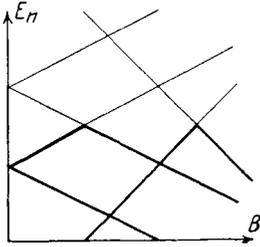


Abb. 1a. Beispiel eines Termeschemas der einzelnen Elektronen

Die Magnetisierung springt bei

$$\frac{B}{c m^2 e^3 / \hbar^3} = \frac{\gamma}{\beta} \frac{a^4}{R^3 L}$$

von

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = -\frac{\alpha \gamma}{\beta} \frac{R}{a}$$

auf

$$\frac{M}{e \hbar / m c} = \left( -\frac{\alpha \gamma}{\beta} + \beta \right) \frac{R}{a}$$

Die atomare Feldeinheit

$$c m^2 e^3 / \hbar^3 \text{ ist } 2,35 \cdot 10^9 \text{ Gauss.}$$

Um z. B. eine Magnetisierung zu erhalten, die  $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{B}} = -1$  entspricht, ferner einen Termabstand  $D$  von etwa  $10^{-5}$  atomaren Energieeinheiten oder  $3k$  Grad ( $k$  Boltzmannsche Konstante) und ein kritisches Magnetfeld von etwa  $10^{-7}$  atomaren Feldeinheiten oder 200 Gauss, muß man  $R$  etwa 100,  $L$  etwa 10 Atomradien groß wählen.

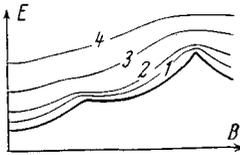


Abb. 1b. Gesamtenergie

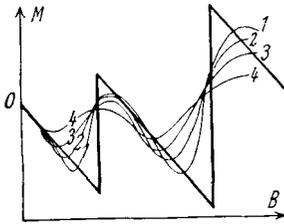


Abb. 1c. Magnetisches Moment

Wir haben nun zu beachten, daß man bei einer Messung des magnetischen Verhaltens nicht die Abhängigkeit des Momentes  $M$  vom „inneren“ Feld  $\mathfrak{B}$  mißt, sondern die Abhängigkeit der Größe  $M$ ,  $\mathfrak{M}$  oder  $\mathfrak{B}$  von einem außen angelegten Feld, das wir  $\mathfrak{H}_1$  nennen wollen. Bei

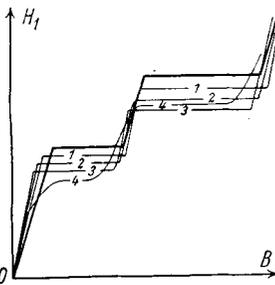


Abb. 1d. Beziehung zwischen magnetischer Induktion und äußerem Feld

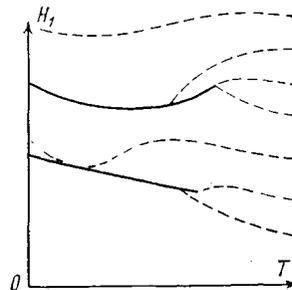


Abb. 1e. Zustandsdiagramm

einem langgestreckten Körper ist innen und außen  $\mathfrak{S}$  praktisch gleich diesem  $\mathfrak{S}_1$  und infolgedessen

$$(5) \quad \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{B} - 4\pi \mathfrak{M}(\mathfrak{B});$$

bei einer anderen Form des Körpers ist an  $\mathfrak{S}_1$  noch ein Zahlenfaktor anzubringen. Wenn z. B.  $\mathfrak{M}/\mathfrak{B}$  sehr stark negativ ist, so bedeutet das sehr kleines  $\mathfrak{B}/\mathfrak{S}_1$ . Der Grenzfall des starken Diamagnetismus ist  $\mathfrak{B} = 0$ ). Schon  $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{B}} = -1$  bedeutet  $\mathfrak{B} = \frac{1}{1 + 4\pi} \mathfrak{S}_1$ , also „fast  $\mathfrak{B} = 0$ “.

Um  $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$  zu erhalten, haben wir das  $\mathfrak{M}(\mathfrak{B})$ -Diagramm der Gl. (5) entsprechend affin zu transformieren. Streng genommen ist

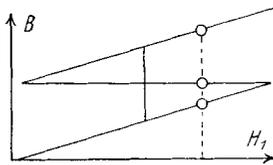


Abb. 2.  
Mehrdeutiges  $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$

bei uns (wie etwa aus einer Berechnung des Stromes folgt)  $\mathfrak{M}$  nicht konstant; der Fehler, den wir machen, wenn wir für  $\mathfrak{M}$  unser durch das Volumen dividiertes Moment  $M$  setzen, ist belanglos, solange die Suszeptibilität klein gegen 1 ist; unsere Abbildungen gelten aber nur qualitativ, wenn sie mit 1 vergleichbar wird. Da aber eine Rechnung mit nicht gleichförmigem  $\mathfrak{B}$  unbequem ist, wollen wir es dabei lassen. Die  $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$ -Kurve für  $T = 0$  erhält dann die Form der Abb. 2. Für gewisse  $\mathfrak{S}_1$ -Werte gibt es drei Lösungen für  $\mathfrak{B}$ , und eine thermodynamische Überlegung, wie sie bei der van der Waalschen Zustandsgleichung und bei Betrachtungen über den Ferromagnetismus vorkommt, zeigt, daß die wahrscheinlichen Werte einer  $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$ -Kurve angehören, die ein Stück parallel der  $\mathfrak{B}$ -Achse läuft und von der ursprünglichen Kurve zwei gleichgroße Flächenstücke abschneidet.

Wenn wir für einen Augenblick die Bedingung  $T = 0$  aufgeben, und  $T$  und  $H_1$  als Zustandsvariable annehmen, so wird das Verhalten durch

$$dS = \frac{dE - H_1 dM}{T}$$

bestimmt; bei festgehaltenen Werten von  $T$  und  $H_1$  ist der wahrscheinlichste Wert der mit kleinstem

$$Z = E - TS - MH_1$$

und das führt auf die genannte senkrechte Verbindung. Für kleinere  $H_1$  kann ein (irreversibler) Übergang vom größten zum kleinsten der drei  $B$ -Werte eintreten, für größere  $H_1$  ein (irre-

1) Vgl. G. C. Wick, Phys. Rev. 52. S. 526. 1937.

versibler) Übergang vom kleinsten zum größten; auf der senkrechten Verbindung ist der Übergang reversibel.

Unter bestimmten Verhältnissen im Termschema (Abb. 1a) kann es auch vorkommen, daß der größte  $B$ -Wert bereits bei  $\mathfrak{H}_1 = 0$  der wahrscheinlichere ist.

Wenn der Körper (er sei wesentlich größer als ein Atom) bei  $T = 0$  starken Diamagnetismus zeigt, so ist *das Gebiet dieses Diamagnetismus durch einen Schwellenwert des äußeren Magnetfeldes begrenzt, bei dem  $\mathfrak{B}$  von einem sehr kleinen auf einen größeren Wert springt.*

Um den *Einfluß der Temperatur* zu untersuchen, nehmen wir unser quantenmechanisches System in Berührung mit einem Wärmebehälter gegebener Temperatur an und betrachten die zeitlichen Mittelwerte der Magnetisierung, schärfer gesagt: wir nehmen für die Besetzung der einzelnen Elektronen die der Fermistatistik entsprechenden Wahrscheinlichkeiten

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E - \zeta}{kT}}}$$

an, bilden damit die Gesamtenergie als Funktion von  $B$  und  $T$ , die Magnetisierung und schließlich  $B(T, H_1)$ . In Abb. 1b, 1c, 1d ist das graphisch ausgeführt; die dünnen Kurven 1, 2, 3, 4 entsprechen Temperaturen größer als Null. Je nach den zufälligen Eigenschaften der Terme in Abb. 1a nimmt der Schwellenwert des Feldes  $H_1$  mit  $T$  zu oder ab. Es kommt vor, daß die Grenzkurve  $H_1(T)$  bei einem  $H_1 \neq 0$  aufhört und dann ein stetiger, wenn auch rascher Übergang von kleinen zu größeren  $\mathfrak{B}$ -Werten einsetzt. Es kommt auch vor, daß die Unstetigkeitskurve bis  $H_1 = 0$  geht. Die Größenordnung der Temperatur, bei der  $\mathfrak{B}$  zu größeren Werten übergeht, ist natürlich durch  $\Delta E/k$  gegeben, wo  $\Delta E$  der Termabstand für  $B = 0$  an der Besetzungsgrenze ist. In Abb. 1e ist die Sprungkurve und noch eine bei höheren  $H_1$  eingezeichnet; die gestrichelten Kurven sind Kurven  $\mathfrak{B} = \text{const.}$

Wir haben bisher Rotationssymmetrie des Metallstückes angenommen, weil da die Rechnung ganz einfach war. Die wesentlichen qualitativen Züge bleiben aber auch im allgemeinen Fall eines kleinen Metallstückes. Bei  $T = 0$  und kleinem  $B$  haben wir zunächst das Überwiegen des diamagnetischen Effektes. In dem Maße, in dem sich die Eigenfunktionen der Elektronen mit zunehmendem  $B$  verändern, finden sich unter den besetzten mehr mit einem negativen Mittelwert des Drehimpulses um die Feldachse und damit stellt sich auch ein paramagnetischer Effekt ein.  $M(B)$

wird dabei keine Zacken zeigen, da der Mittelwert des Gesamtdrehimpulses um die Feldachse sich stetig ändert.

Der Einfluß des Elektronenspins läßt sich leicht hinzufügen und ändert nichts Wesentliches.

#### 4. Gemische kleiner Metallstücke

Wenn wir ein Gemisch von solchen Metallstücken annehmen, wie wir sie eben betrachteten, so sind natürlich die Ausdehnungen der Stücke und die Termschemata etwas verschieden. Wenn keine besondere Auswahl getroffen wird, kommen alle  $\Delta E$  unterhalb einer durch eine Mindestgröße gegebenen oberen Grenze gleichmäßig vor (da  $E$  von drei Quantenzahlen in verschiedener Weise abhängt). Für  $T = 0$  sind also die Stellen von  $B$ , wo die Magnetisierung springt, gleichmäßig verteilt, die Größe des Sprunges hängt von den  $\lambda$ -Werten ab, ist also mit der Lage der Sprungstelle nicht systematisch gekoppelt. Diamagnetische und paramagnetische Glieder mitteln sich dann weg.

Anders ist es, wenn wir Gemische mit bestimmter Auswahl herstellen, etwa das magnetische Verhalten der beweglich angenommenen Stücke dazu benutzen, Gemische aus Teilchen herzustellen, die in einem gewissen Bereich tiefer Temperaturen stark diamagnetisch sind<sup>1)</sup>. Legen wir die Termschemata (Abb. 1a entsprechend) dieser Metallstückchen aufeinander, so bleibt für kleine  $B$  ein Gebiet frei, während darum herum ziemlich gleichmäßige Termdichte herrscht. Bilden wir  $\mathfrak{B}(\mathfrak{S}_1)$ , so erhalten wir bei tiefen Temperaturen ähnliches wie bei einem einzigen Stück, die Sprünge bei höheren Temperaturen fallen aber weg, dort erhalten wir ungefähr  $\mathfrak{B} = \mathfrak{S}_1$ ; in Abb. 3a bis 3e ist ein solches Beispiel durchgeführt. Durch Abänderung der Begrenzung der Termlücke in Abb. 3 kann man das Ergebnis etwas abändern.

#### 5. Ströme ohne Energiezerstreuung

Wie London<sup>2)</sup> bemerkt hat, ist der Diamagnetismus der aromatischen Ringmolekeln mit einem Strom um das Ringloch herum verbunden; dieser Strom erfährt keine Energiezerstreuung, denn er gehört zum tiefsten Zustand der Energie.

1) „Man nehme“ ein lockeres Pulver sehr kleiner Metallteilchen und sondere sie mit einem inhomogenen Magnetfeld bei sehr tiefen Temperaturen (zu der Frage der technischen Möglichkeit einer experimentellen Verwirklichung möchte ich natürlich keine Stellung nehmen).

2) F. London, Journ. de phys. (7) 8. S. 379. 1937.

Unsere Rechnung über das rotationssymmetrische kleine Metallstück besagt dasselbe, wenn wir dafür einen *Ring* annehmen. Für die Energie der einzelnen Elektronen gilt auch hier der Ausdruck (4). Für jedes Elektron bedeutet

$$\bar{\varepsilon}_\varphi = -\frac{e}{m} \left( \frac{\hbar\lambda}{r} + \frac{eBr}{2c} \right) f^* f$$

einen Beitrag

$$\int \bar{\varepsilon}_\varphi \cdot dr dz = -\frac{e}{2\pi m} \left( \hbar\lambda \frac{1}{r^2} + \frac{eB}{2c} \right)$$

zum Strom durch einen vom Ringloch nach außen gehenden Querschnitt. Bei  $T = 0$  und hinreichend schwachem  $B$ -Feld sind  $\lambda = |\lambda|$  und  $\lambda = -|\lambda|$  gleichstark vertreten, so daß sich der Strom

$$= -\frac{e^2 B}{4\pi m c} n$$

ergibt, wo  $n$  die Zahl der Elektronen ist; er fließt um das Loch herum. Er stellt für  $T = 0$  einen Zustand des Gleichgewichtes dar. Ein gewöhnlicher Leitungsstrom hätte zwar im Grenzfall  $T = 0$  im idealen Gitter auch keinen Widerstand; aber da es kein Zustand des Gleichgewichts wäre, genügen geringe Störungen, um die Energie zu zerstreuen. Sobald bei unserem kleinen Ring bei  $T = 0$  das Magnetfeld so stark wird, daß der Sprung in der Magnetisierung eintritt, tritt im Strom wegen der Bevorzugung negativer  $\lambda$  zu dem bisherigen Strom ein ihm entgegengesetzter Strom um das

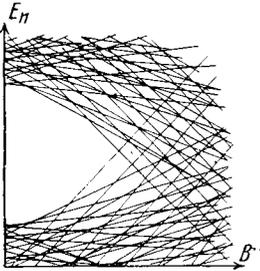


Abb. 3a. Beispiel der Termstruktur für die Elektronen eines Gemisches

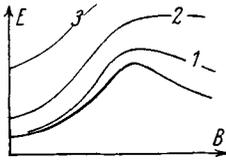


Abb. 3b. Gesamtenergie

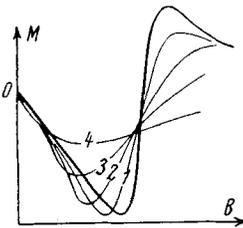


Abb. 3c. Magnetisches Moment

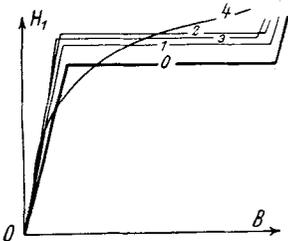


Abb. 3d. Beziehung zwischen magnetischer Induktion und äußerem Feld

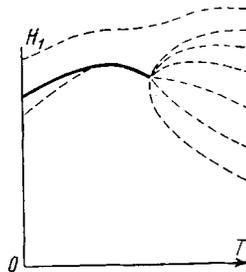


Abb. 3e. Zustandsdiagramm

Loch auf, der mehr am inneren Rand fließt; der Gesamtstrom um das Loch ist im allgemeinen nicht Null, sondern hängt von den zufälligen Größenverhältnissen des Ringes ab. Dieser Gesamtstrom um das Loch als Funktion von  $B$  sieht etwa so aus, wie Abb. 4 angibt.

Für  $T > 0$  findet auch für kleine  $B$  eine Bevorzugung der negativen  $\lambda$  im Temperaturgleichgewicht statt, doch macht dies für kleine  $T$  zunächst nicht viel aus, so daß ein wesentlicher Teil des der diamagnetischen Magnetisierung entsprechenden Stromes um das Loch herumfließt; dieser Strom hat keine Joulesche Wärme, da die Besetzung der Zustände dem Temperaturgleichgewicht entspricht. Natürlich kann um das Loch auch ein anderer Strom fließen, dann sind aber die Zustände anders besetzt und jede Störung (wie die Wechselwirkung mit dem Metallgitter) zerstreut die Energie.

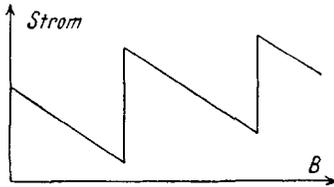


Abb. 4. Strom um das Loch im Ring

Bei diesen kleinen Ringen auf tiefen Temperaturen kann die Dichte des die Magnetisierung bildenden Stromes also nicht in der Form  $\text{rot } \mathfrak{M}$  dargestellt werden. Wollte man formal an der Darstellung  $\mathfrak{s} = \mathfrak{i} + \text{rot } \mathfrak{M}$  der Stromdichte festhalten, so müßte man diesen Strom, trotz seines „Ampère-Weberschen Charakters“, zu  $\mathfrak{i}$  rechnen.

Bei größeren Ringen erhalten wir wegen der kleinen Termabstände schon bei schwachen Feldern praktisch keine Magnetisierung mehr. Der Strom um das Loch nimmt noch schneller ab als der Magnetisierung entspricht, da diese durch einen Strom gebildet wird, der zum Teil außen in der einen Richtung, innen in der anderen Richtung um das Loch fließt.

Das eine betrachtete Beispiel zeigt schon, daß die Zweiteilung des Stromes in

$$\mathfrak{i} + \text{rot } \mathfrak{M},$$

wo  $\mathfrak{i}$  eine Energiezerstreuung erfährt, nicht streng gültig ist, sondern eine den praktischen Zwecken genügende Näherung darstellt.

Betrachten wir z. B. einen geraden Draht mit gleichbleibendem Querschnitt in einem homogenen Magnetfeld, das auf dem Draht senkrecht steht. Wir haben den Fall der Gl. (2), wobei  $V(y, z)$  die Begrenzung des Drahtes angibt. In genügendem Abstand von dieser Begrenzung ist die Eigenfunktion  $f$  außer durch  $E$  nur durch das Glied  $\frac{1}{2m} \left( \hbar \kappa - \frac{e}{c} B y \right)^2$  bestimmt, insbesondere ist  $f^* f$  sym-

metrisch zu der Ebene  $\hbar \kappa - \frac{e}{c} B y = 0$ . Der Ausdruck für  $\xi_x$  zeigt dann, daß schon in diesem einen Elektronenzustand ebensoviel Strom in der einen Richtung hin, wie in der anderen Richtung zurückfließt. Schon für das einzelne Elektron ist hier der Strom durch  $\text{rot } \mathfrak{M}$  darstellbar. In der Nähe der Drahtoberfläche ist das anders. Ein in der  $y$ -Richtung ansteigendes  $V$  verlagert  $f^* f$  mehr nach Stellen, wo  $\hbar \kappa - \frac{e}{c} B y > 0$ ; solche Zustände haben also einen Gesamtstrom in der  $-x$ -Richtung<sup>1</sup>). An der gegenüberliegenden Drahtoberfläche gibt es einen Strom in der  $+x$ -Richtung. Wenn  $V(y)$  sich symmetrisch verhält, heben sich diese Ströme im Gesamtstrom genau auf (nicht im magnetischen Moment, wie Landaus Rechnung zeigt).

Die Erschütterung der Gleichung  $\xi = i + \text{rot } \mathfrak{M}$ , wo nur das zweite Glied einen reibungsfreien Strom darstellt, durch das Gegenbeispiel des kleinen Ringes bei tiefen Temperaturen ist (eben wegen der notwendigen Kleinheit des Ringes) noch geringfügig. Allerdings haben wir für größere Körper die Gleichung nicht allgemein begründen können, sie dürfte auch streng gar nicht gelten. Trotz der Ähnlichkeiten, die die betrachteten Beispiele mit dem Verhalten von Supraleitern haben, ist noch nicht zu sehen, ob sie zu deren Erklärung etwas beitragen können. Es sind zu einer modellmäßigen Erklärung dieses Verhaltens immer noch zwei wesentliche Schwierigkeiten zu überwinden. Man muß verstehen, wie das diamagnetische Verhalten eines ausgedehnten Körpers zustande kommt. Auch wenn man dieses vielleicht durch einen irgendwie durch die Wechselwirkung der Elektronen bedingten Zerfall in einzelne kleine diamagnetische Bezirke erklären könnte, so bleibt als zweite Schwierigkeit das Verständnis eines Stromes, der Ladung durch einen ganzen Querschnitt eines ausgedehnten Leiters trägt<sup>2</sup>).

## 6. Zusammenfassung

Überlegungen mit kleinen Metallstücken geeigneter Ausdehnung ergeben bei tiefen Temperaturen und schwachen Magnetfeldern ein

1) Wie auch bei §. Тіґеіса, Ann. d. Phys. [5] 22. S. 129. 1935, die Zustände der Elektronen in einem elektrischen Feld.

2) Bei Zugrundelegung der Londonschen Fassung der phänomenologischen Beschreibung sehen die beiden Schwierigkeiten so aus: es ist erstens zu erklären, daß bei einfach zusammenhängenden Körpern bei geeigneter Wahl von  $\mathfrak{A}$  die Beziehung  $\Delta i = -\mathfrak{A}$  gilt („Diamagnetismus“), zweitens, daß bei mehrfach zusammenhängenden Bereichen die Londonsche Ausnützung der Mehrdeutigkeit der Gleichung  $\Delta \text{rot } i = -\text{rot } \mathfrak{A} = -\mathfrak{B}$  gerade der Wirklichkeit entspricht („Supraleitung“).

Zustandsgebiet mit starkem Diamagnetismus. Dieses Gebiet ist zum Teil durch Unstetigkeitsstellen der Magnetisierung begrenzt. Diese Metallstücke ähneln darin den Supraleitern.

Bei ringförmigen Metallstücken ergibt sich wie in einer Untersuchung von London gleichzeitig mit dem starken Diamagnetismus ein Strom um das Loch herum. Die gewöhnlich gemachte Trennung des elektrischen Stromes in einen Leitungsstrom mit Energiezerstreuung und einen Ampère-Weberschen Strom ohne Energiezerstreuung, aber auch ohne Gesamtstrom durch einen ganzen Querschnitt hat die Bedeutung einer für praktische Fälle sehr genau gültigen Näherung.

Leipzig S 3, Lerchenrain 41.

(Eingegangen 24. Januar 1938)

---