

Eine Sternstunde der modernen Physik

Vor 50 Jahren lösten Bardeen, Cooper und Schrieffer das Rätsel der Supraleitung.

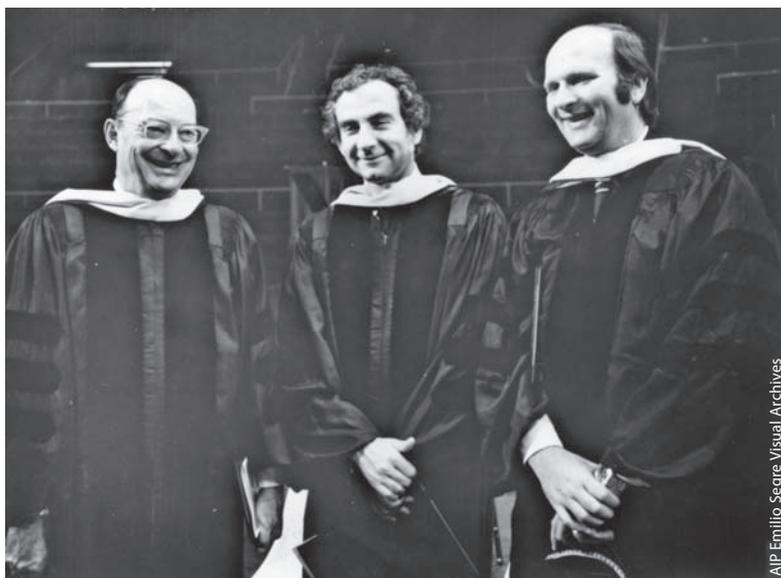
Dieter Vollhardt und Peter Wölfle

Im Dezember 1957 erschien in der Zeitschrift *Physical Review* eine Veröffentlichung mit dem Titel „Theory of Superconductivity“. Auf 30 Seiten enthielt diese Arbeit eine umfassende mikroskopische Theorie der „Supraleitung“ – der bekannten Eigenschaft vieler Metalle, den elektrischen Strom verlustfrei zu leiten [1]. Den Autoren dieses Artikels, John Bardeen, Leon Cooper und Robert Schrieffer, später mit dem Kürzel BCS zusammengefasst, gelang es damit, ein Phänomen zu erklären, das jahrzehntelang ein Rätsel geblieben war.

Im Jahre 1911 hatte der holländische Physiker Heike Kamerlingh Onnes in seinem Tieftemperaturlabor in Leiden die Eigenschaften vieler Materialien bei Temperaturen von einigen Kelvin untersucht. Dazu verwendete er eine neue Kryotechnik mit flüssigem Helium als Kühlmittel. Zu seiner Überraschung verschwand der elektrische Widerstand mancher Metalle unterhalb einer „Sprungtemperatur“ T_c abrupt, d. h. er wurde unmessbar klein. In den folgenden Jahren zeigte sich, dass dieses von Kamerlingh Onnes „Supraleitung“ genannte Phänomen auch in vielen weiteren Materialien auftritt [2].

Im Rahmen der klassischen Physik war es nicht möglich, die Supraleitung zu erklären. Erst mit der Quantenmechanik waren in den 1920er-Jahren die begrifflichen Voraussetzungen gegeben, um eine Theorie der Supraleitung zu formulieren. Viele prominente Theoretiker versuchten sich daran, aber zunächst ohne Erfolg. Richard Feynman sagte später rückblickend [3]: „I spent an awful lot of time in trying to understand it. [...] I developed an emotional block against the problem of superconductivity, so that when I learned about the BCS paper I could not bring myself to read it for a long time.“ Auch in Deutschland gab es große Anstrengungen, eine Theorie der Supraleitung zu entwickeln, insbesondere in der Gruppe um Werner Heisenberg [4].

Auf experimentellem Gebiet kam es im Jahre 1933 zu einem wesentlichen Fortschritt, als Walther Meißner und sein Doktorand Robert Ochsenfeld entdeckten, dass Supraleiter ein Magnetfeld aus ihrem Volumen verdrängen [5]. Dies ermöglicht u. a. die magnetische Levitation eines Supraleiters in einem Magnetfeld. Vom theoretischen Standpunkt aus bedeutet dies, dass ein Supraleiter nicht nur ein idealer (d. h. verlustfreier) Leiter, sondern auch ein perfekter Diamagnet ist.



John Bardeen, Leon Neil Cooper und John Robert Schrieffer (von links) erhielten für ihre Theorie der Supraleitung 1972 den Nobelpreis. Bardeen hatte

bereits 1956 zusammen mit William Shockley und Walter Brattain einen Nobelpreis für die Entdeckung des Transistors erhalten.

Etwas später postulierten die Brüder Fritz und Heinz London, dass sich ein Supraleiter ähnlich wie ein Bose-Einstein-Kondensat durch eine makroskopische quantenmechanische Wellenfunktion beschreiben lässt [6]. Auf dieser Grundlage formulierten sie eine phänomenologische Theorie, die es erlaubte, viele elektromagnetische Eigenschaften von Supraleitern zu beschreiben. In einem weiteren wichtigen Schritt schlugen Vitali Ginzburg und Lev Landau eine inzwischen nach ihnen benannte Entwicklung der freien

KOMPAKT

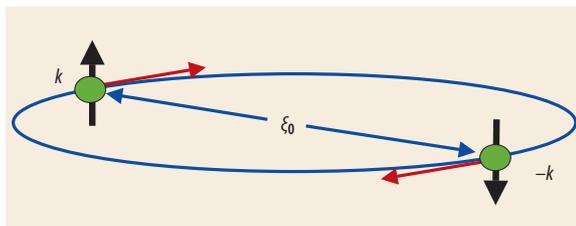
- Die BCS-Theorie der Supraleitung erklärt den Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand als Kondensation von Cooper-Paaren in einen makroskopischen, quantenmechanischen Zustand.
- Ein Cooper-Paar besteht dabei aus zwei Elektronen, die aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung und trotz der Coulomb-Abstoßung gebunden sind und einen Boson-artigen Zustand bilden.
- Erweiterungen der BCS-Theorie erlauben es, auch unkonventionelle Supraleiter und suprafluides Helium-3 zu erklären. In den elektronisch korrelierten Hochtemperatur-Supraleitern existieren zwar ebenfalls Cooper-Paare, die Ursache der anziehenden Wechselwirkung wird aber immer noch kontrovers diskutiert.

Prof. Dr. Dieter Vollhardt, Theoretische Physik III, Center for Electronic Correlations and Magnetism, Universität Augsburg, 86135 Augsburg und Prof. Dr. Peter Wölfle, Institut für Theorie der Kondensierten Materie, Universität Karlsruhe, 76128 Karlsruhe

Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters, d. h. der makroskopischen Wellenfunktion, vor [7]. Die daraus abgeleiteten thermodynamischen und elektromagnetischen Eigenschaften stimmten sehr gut mit dem Experiment überein. Damit war bereits ein wichtiges Element einer Theorie der Supraleitung etabliert: die offensichtliche Existenz eines quantenkohärenten „Kondensats“, das durch eine komplexwertige Wellenfunktion beschrieben wird und das bei Annäherung an den Phasenübergang kontinuierlich verschwindet. Auch deutete der Erfolg der Ginzburg-Landau-Theorie darauf hin, dass eine Molekularfeldtheorie eine gute Beschreibung der Supraleitung liefern könnte. Aber woraus sollte das Kondensat bestehen? Elektronen sind Fermionen und bilden deshalb kein Kondensat. Offenbar ist dazu eine „Transmutation“ der Elektronen in ein Boson-artiges Objekt erforderlich, z. B. durch Bildung gebundener Zustände. Dazu wäre jedoch eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Elektronen erforderlich, die stark genug sein müsste, um deren Coulomb-Abstoßung zu überwinden.

Gitterschwingungen als Leim

Hier half wieder eine experimentelle Entdeckung, nämlich der Isotopeneffekt. Darunter versteht man die Abhängigkeit z. B. der Sprungtemperatur T_c von der Isotopenmasse der Atome des Materials. Bardeen schloss daraus, dass Supraleitung etwas mit der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen, den quantisierten Schwingungen des Kristallgitters, zu tun haben musste [8]. Unabhängig davon und ohne die experimentellen Ergebnisse zum Isotopeneffekt zu kennen, schlug Herbert Fröhlich eine Theorie der Supraleitung auf der Grundlage der Elektron-Phonon-Wechselwirkung vor [9]. Der nach ihm benannte Modell-Hamilton-Operator ist der Ausgangspunkt für die Ableitung einer von den Phononen vermittelten, effektiv anziehenden Wechselwirkung zwischen den Elektronen. In der Folge zeigten John Bardeen und David Pines, dass Abschirmungseffekte im Festkörper die Coulomb-Wechselwirkung bei niedrigen Anregungsenergien der Elektronen hinreichend abschwächen, sodass die phononen-vermittelte Wechselwirkung dominiert und die effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung insgesamt tatsächlich schwach anziehend sein kann [10]. Entscheidend dafür ist die Tatsache, dass



Cooper-Paar aus zwei Elektronen in den Zuständen (k, \uparrow) und $(-k, \downarrow)$, wobei k der Wellenvektor ist und ξ_0 die Kohärenzlänge des Kondensats bei Temperatur $T = 0$, also gewissermaßen der „Durchmesser“ des Cooper-Paars.

die effektive phononen-vermittelte Elektron-Elektron-Kopplung während des Wechselwirkungsprozesses um Größenordnungen länger wirkt als die abgeschirmte, kurzreichweitige, aber viel stärkere Coulomb-Wechselwirkung („Retardierung“).

Mit einer einfachen Modellrechnung, die zeigte, dass zwei Elektronen über dem Fermi-See selbst für beliebig schwache Anziehung einen gebundenen Zustand bilden – später Cooper-Paar genannt –, gelang Cooper ein weiterer fundamentaler Schritt zur Erklärung der Supraleitung als Quantenkondensation [11]. Die Blockade der Zustände im Fermi-See schränkt den Phasenraum der verfügbaren freien Zustände ein und verstärkt damit die Bindungstendenz. Der Fermi-See wird also im Fall anziehender Wechselwirkung instabil bezüglich der Bildung von Cooper-Paaren (Abb. unten), deren Ausdehnung ξ_0 mit abnehmender Anziehung exponentiell groß wird. Ein Cooper-Paar kann daher mit Millionen anderen Cooper-Paaren überlappen.

An diesem Punkt fehlte noch ein Konzept für die Verallgemeinerung auf das elektronische Vielteilchensystem, d. h. für den Fall vieler, sich überlappender Cooper-Paare und dessen mathematische Formulierung. Den letzten Mosaikstein dazu lieferte Robert Schrieffer, damals Doktorand bei Bardeen an der University of Illinois. Schrieffer erzählte später, dass er den entscheidenden Einfall während einer Fahrt in der U-Bahn in New York hatte – die Idee der BCS-Paarwellenfunktion. Kernpunkt dieser Idee ist, dass zwei Elektronen mit entgegengesetztem Impuls und antiparalleler Spineinstellung nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein Cooper-Paar bilden. Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der Differenz der Energie der beiden Elektronen zur Fermi-Energie ab und lässt sich durch ein Variationsverfahren, in dem das Minimum der freien Energie gesucht wird, bestimmen. Bei endlichen Temperaturen wird ein Teil der Cooper-Paare aufgebrochen, und bei Temperaturen von der Größenordnung der Paarbindungsenergie kehrt das System schließlich in den Normalzustand zurück.

Schon nach einigen Wochen [12] hatten Bardeen, Cooper und Schrieffer die Eigenschaften der BCS-Variationswellenfunktion und ihre Konsequenzen verstanden [13]. Innerhalb weniger Monate gelang es ihnen, eine vollständige mikroskopische Theorie der Supraleitung im Rahmen eines Modells mit schwach anziehender Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufzustellen. Diese wirkt dabei mit konstanter Stärke V in einem engen Energiebereich der Breite $\hbar\omega_D$ um die Fermi-Energie, wobei ω_D die Debye-Frequenz der Gitterschwingungen ist [1]. In den Worten Bardeens: „All of the hitherto puzzling features of superconductors fitted neatly together like the pieces of a jigsaw puzzle.“ [3] Die Sprungtemperatur ergab sich als

$$T_c = 1,13 (\hbar\omega_D/k_B) \exp[-1/VN(0)]$$

Dabei bezeichnet $N(0)$ die Zustandsdichte der Elektronen einer Spinorientierung an der Fermi-Kante. Weiterhin zeigte die spezifische Wärme einen Sprung bei T_c und bei tiefen Temperaturen thermisch aktiviertes Ver-

halten über eine isotrope Energielücke Δ , wie es einem Zustand mit Cooper-Paaren ohne relativen Drehimpuls der Elektronen ($L = 0$, d. h. „s-Wellen-Zustand“) entspricht. Aus dem Pauli-Prinzip folgt dann, dass die Elektronen in einem Spin-Singulett-Zustand sind. Tatsächlich geht die Spinsuszeptibilität entsprechend mit abnehmender Temperatur monoton gegen Null.

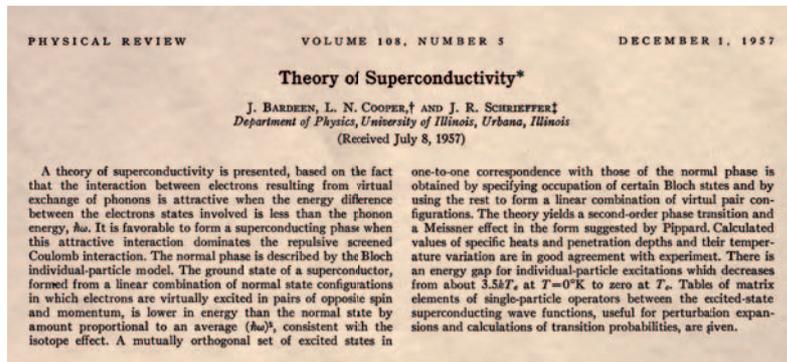
Universelles Verhalten

Die obige T_c -Relation ist außerordentlich bemerkenswert, da sie drei völlig unabhängige mikroskopische Energieskalen miteinander verknüpft:

- die Fermi-Energie E_F in $N(0)$ mit $E_F/k_B \sim O(10^4 \text{ K})$, die charakteristische Energie der Gitterschwingungen
- $\hbar\omega_D$ mit $\hbar\omega_D/k_B \sim O(10^2 \text{ K})$ und schließlich
- die Sprungtemperatur $T_c \sim O(10 \text{ K})$.

Somit liefert die BCS-Theorie eine quantitative, nicht-perturbative Lösung eines faszinierenden Energie-Hierarchie-Problems. Tatsächlich ist die BCS-Theorie durch eine einzige dynamisch erzeugte Energieskala, die Sprungtemperatur T_c , charakterisiert und hat damit universelle Eigenschaften. Daher beschreiben universelle Funktionen der reduzierten Variablen T/T_c und H/T_c die Abhängigkeiten physikalischer Messgrößen von der Temperatur T oder dem Magnetfeld H . So findet man für den auf den Wert bei T_c normierten Sprung der spezifischen Wärme den Zahlenwert 1,43 und für die auf $k_B T_c$ bezogene Energielücke $\Delta(T=0)$ den Wert 1,76. Dieses Skalenverhalten wird in Supraleitern mit schwacher Elektron-Phonon-Wechselwirkung tatsächlich beobachtet. Vom Standpunkt der Theorie überrascht dies nicht, da die BCS-Theorie im Grenzfall schwacher Kopplung exakt wird. Dann geht nämlich die Ausdehnung der Cooper-Paare im Vergleich zum Teilchenabstand gegen unendlich, und die Molekularfeld-Näherung der BCS-Theorie ist korrekt bis auf Beiträge der Ordnung $k_B T_c/E_F$. Dies wird besonders deutlich in der quantenfeldtheoretischen Formulierung der BCS-Theorie, die auf Lev Gorkov zurückgeht und inzwischen zur Standardformulierung geworden ist [14]. Gerasim Eliashberg erweiterte die BCS-Theorie 1963 auf stark koppelnde Supraleiter [15]. Diese Theorie berücksichtigt die führenden Fluktuationsbeiträge, in denen die Energieabhängigkeit der phononen-induzierten Wechselwirkung eingeht, selbstkonsistent. Die Eliashberg-Theorie liefert in vielen Fällen gute und sogar quantitative Ergebnisse. Allerdings erlaubt auch sie es nicht, die Hochtemperatur-Supraleitung der Kupratverbindungen zu beschreiben, da sie wesentliche Elemente der Physik dieser elektronisch stark korrelierten Systeme wie den „Mott-Hubbard“-Metall-Isolator oder die Nähe zu einem antiferromagnetischen Zustand (und möglicherweise einem weiteren Zustand mit „verborgener Ordnung“) nicht erfasst.

Für die BCS-Theorie ist es gleichgültig, woher die Anziehung rührt, d. h. ob sie durch Phononen oder andere bosonische Anregungen vermittelt wird – vo-



rausgesetzt, die resultierende effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist schwach genug. Aus diesem Grund fand und findet die BCS-Theorie in vielen anderen Bereichen der Physik Anwendung. So wurde schon kurz nach ihrer Einführung vorgeschlagen, dass auch die (elektrisch neutrale) Fermi-Flüssigkeit Helium-3 in eine BCS-artige, suprafluide Phase aus Paaren von Helium-3-Atomen kondensieren sollte. Im Jahre 1971 fanden dann David Lee, Douglas Osheroff und Robert Richardson tatsächlich sogar gleich mehrere suprafluide Phasen bei Temperaturen unterhalb 2,6 mK. In diesem Fall besitzen die Cooper-Paare den inneren Drehimpuls $L = 1$ (p-Wellen-Zustand) und sind damit wegen des Pauli-Prinzips in einem Spin-Triplett-Zustand [16].

Einige Jahre später, 1979, entdeckte Frank Steglich mit der Schwere-Fermionen-Verbindung CeCu_2Si_2 den ersten „unkonventionellen“ Supraleiter, in dem die Cooper-Paare wie in suprafluidem Helium-3 einen inneren Drehimpuls haben [17]. Als Schwere-Fermionen-Systeme bezeichnet man solche metallischen Verbindungen, in denen die effektive Masse der Leitungselektronen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung stark erhöht ist – ein Effekt, der besonders gut in der spezifischen Wärme zu beobachten ist. Die Energielücke derartiger Supraleiter ist stark anisotrop und weist sogar Nullstellen an bestimmten Punkten oder entlang von Linien auf der Fermi-Fläche auf. Damit unterscheiden sich ihre Tieftemperatur-Eigenschaften erheblich von denen der s-Wellen-Supraleiter. Inzwischen ist eine Reihe weiterer unkonventioneller Supraleiter bekannt, deren Sprungtemperatur jedoch ausnahmslos im Kelvin-Bereich oder darunter liegt. Auch der für die Supraleitung verantwortliche Paarungsmechanismus ist in diesen Systemen unkonventionell. Die anziehende Wechselwirkung entsteht nämlich z. B. durch Austausch von Spinfluktuationen im System der schweren (Leitungs-) Elektronen, die die Supraleitung tragen, ähnlich wie im suprafluiden Helium-3.

Gelöstes Rätsel, offene Fragen

Auch die Fermi-Flüssigkeit der Nukleonen im Atomkern oder der Neutronen in Neutronensternen kann Paarkorrelationen besitzen, die von der BCS-Theorie beschrieben werden. In jüngster Zeit wird eine Realisierung des BCS-Zustands in ultrakalten fermionischen Gasen in Atomfallen untersucht, wobei

Der Abstract der bahnbrechenden Veröffentlichung von Bardeen, Cooper und Schrieffer.

Die Supraleitung hat wichtige Anwendungen in Technik und Forschung gefunden, z. B. in Form der hier gezeigten supraleitenden Niob-Resonatoren, die am DESY entwickelt wurden. Sie sollen beim Freie-Elektronen-Röntgenlaser XFEL und dem International Linear Collider Einsatz finden.



die Wechselwirkung über ein Magnetfeld und unter Verwendung von Feshbach-Resonanzen in einem weiten Bereich von abstoßend bis hin zu anziehend durchstimmbare ist. Auf diese Weise lässt sich sogar der Übergang von schwach gebundenen Paaren (BCS) zu stark gebundenen und daher bosonischen Paaren mit Bose-Einstein-Kondensation untersuchen [18].

Die BCS-Theorie ist für die Erklärung des Phänomens der Supraleitung von fundamentaler Bedeutung – insbesondere auch deshalb, weil sie wesentliche Parameter, die T_c und das kritische Magnetfeld H_c bestimmen, identifiziert hatte und damit der Weg für eine systematische Suche nach besseren Supraleitern konventioneller Art vorgezeichnet schien. So wurde nach Materialien mit hoher elektronischer Zustandsdichte an der Fermi-Energie, $N(0)$, und hoher Debye-Frequenz ω_D der Gitterschwingungen gesucht, da die bereits erwähnte T_c -Formel und ihre Erweiterungen im Rahmen der Eliashberg-Theorie unter diesen Umständen eine höhere Sprungtemperatur vorhersagt. Allerdings stellte sich heraus, dass ein solcher Ansatz nicht zu sehr hohen Werten von T_c führt. Deshalb kam die Entdeckung der Supraleitung in den keramischen Kupratverbindungen durch J. Georg Bednorz und K. Alexander Müller mit T_c -Werten von bis zu 160 K völlig überraschend [19, 20]. Nach heutigem Stand lässt sich Supraleitung bei derart hohen Temperaturen nicht im Rahmen einer Theorie schwacher Kopplung wie der BCS-Theorie erklären. Bisher gelang es nicht, eine konsensfähige Theorie für den Mechanismus der Hochtemperatur-Supraleitung zu formulieren. Allerdings beschreibt eine BCS-Theorie mit d-Wellen-Paarung die Eigenschaften des supraleitenden Zustands sehr gut.

Die BCS-Theorie hat auch unser Verständnis des kollektiven Verhaltens quantenmechanischer Vielteilchensysteme und von Quantenfeldtheorien grundlegend erweitert. Insbesondere hat sie bei der Entwicklung bahnbrechender neuer theoretischer Konzepte Hilfe geleistet wie z. B. bei der spontanen Brechung von Symmetrien, die oft kein klassisches Analogon haben. Ein weiteres Beispiel ist die Erzeugung von Massen. Wie Philip W. Anderson zeigte, lässt sich nämlich der Meißner-Ochsenfeld-Effekt, d. h. die Verdrängung eines äußeren magnetischen Feldes aus dem Supra-

leiter, als Konsequenz einer durch die Kondensation von Cooper-Paaren erzeugten Masse der Photonen des elektromagnetischen Feldes verstehen [21]. In der Teilchenphysik schlug Higgs ein ganz ähnliches Konzept vor [22]. Der „Anderson-Higgs-Mechanismus“ zur Erzeugung von Massen von Teilchen, die meist masselos sind, ist dort von größter Bedeutung. Die Entwicklung der BCS-Theorie vor 50 Jahren war somit ohne Zweifel eine Sternstunde der modernen Physik.

Literatur

[1] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
 [2] W. Buckel und R. Kleiner, Supraleitung. Grundlagen und Anwendungen, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
 [3] APS News, **16**, Nr. 7 (2007), S. 2
 [4] W. Heisenberg, Z. Naturforsch. **2a**, 185 (1947); *ibid.* **3a**, 65 (1948); H. Koppe, Ann. Phys., Leipzig (6), 1, 405 (1947)
 [5] W. Meißner und R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787 (1933)
 [6] F. London und H. London, Proc. Roy. Soc. (London) **149**, 71 (1935); F. London, Proc. Roy. Soc. (London) **152**, 24 (1935)
 [7] V. L. Ginzburg und L. D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950)
 [8] J. Bardeen, Phys. Rev. **79**, 167 (1950)
 [9] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950)
 [10] J. Bardeen und D. Pines, Phys. Rev. **99**, 1140 (1955)
 [11] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956)
 [12] J. R. Schrieffer, Physics Today, April 1992, S. 46
 [13] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957)
 [14] L. P. Gor'kov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **36**, 1918 (1959)
 [15] G. M. Eliashberg, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **38**, 966 (1960)
 [16] D. Vollhardt und P. Wölfle, The Superfluid Phases of Helium 3, Taylor and Francis, London (1990); D. Vollhardt, Phys. Bl. **39**, 41 (1983), *ibid.* 120 (1983), *ibid.* 151 (1983)
 [17] F. Steglich et al., Phys. Rev. Lett. **43** 1892 (1979); F. Steglich, Physik Journal, August 2004, S. 61
 [18] I. Bloch, J. Dalibard und W. Zwerger, arXiv:0704.3011 (Rev. Mod. Phys. im Druck); J. H. Denschlag, H.-C. Nägerl und R. Grimm, Physik Journal, März 2004, S. 33
 [19] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Z. Phys. **B64**, 189 (1986)
 [20] H. Eschrig, J. Fink und L. Schultz, Physik Journal, Januar 2002, S. 45
 [21] P. W. Anderson, Phys. Rev. **130**, 439 (1963)
 [22] P. W. Higgs, Phys. Rev. Lett. **12**, 132 (1964)

DIE AUTOREN

Dieter Vollhardt (FV Tiefe Temperaturen) und **Peter Wölfle** (FV Tiefe Temperaturen) beschäftigen sich seit vielen Jahren mit der Theorie elektronisch korrelierter Materialien, ungeordneter Systeme sowie von normal- und supraflüssigem Helium-3, über das sie gemeinsam eine umfassende Monographie geschrieben haben. Dieter Vollhardt studierte in Hamburg sowie Los Angeles (University of Southern California) und promovierte in Hamburg. Nach einem längeren Aufenthalt am MPI für Physik in München war er ab 1987 Professor an der RWTH Aachen, bevor er 1996 einem Ruf nach Augsburg folgte. Peter Wölfle studierte und promovierte an der TU München, wo er nach Aufhalten am MPI für Physik sowie an der Cornell University ab 1975 auch Professor war. 1986 wechselte er an die University of Florida in Gainesville, 1989 kehrte er zurück nach Deutschland und wurde Professor an der Universität Karlsruhe.

