

und beziehen wir uns auf einen Zeitpunkt, in dem die durch die Sedimentation entstehenden Konzentrationsgradienten praktisch noch nicht ins Gewicht fallen, dann kann für (77) näherungsweise geschrieben werden

$$\text{grad } \varphi = \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \left(-\vec{V}_k \text{grad } p + \vec{M}_k \text{grad } \vec{H} - \frac{Q_k}{T} \text{grad } T \right). \quad (79)$$

Als Elektrolytbestandteile kommen nur Nichtferromagnetika in Frage. Man kann also schreiben

$$\vec{M}_k = \mu_0 \chi_k \vec{H} \quad (80)$$

wo μ_0 die Induktionskonstante und χ_k die molare Suszeptibilität bedeutet. Außerdem soll in der Lösung hydrostatisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden:

$$\text{grad } p = \mu_0 \frac{\chi_{\text{Lös}}}{2} \text{grad } (H^2); \quad (81)$$

hier bedeutet $\chi_{\text{Lös}}$ die Suszeptibilität der Lösung. Bezieht man sich speziell auf einen Zustand ohne Temperaturgefälle, dann gewinnt man unter den obigen Voraussetzungen für die Spannungsdifferenz, die sich längs der ganzen Säule aufbaut, den Ausdruck

$$\Delta \varphi = \int \text{grad } \varphi \, d\vec{s} \quad (82)$$

$$= \sum_{k=1}^l \int \left[\frac{t_k}{z_k f} \frac{\mu_0}{2} (\chi_k - \chi_{\text{Lös}} \vec{V}_k) \text{grad } (H^2) \right] d\vec{s},$$

der mit den von Grinnell und Koenig¹⁰ auf Grund der „quasiversiblen Leitung“ gewonnenen Ergebnissen übereinstimmt. Ganz entsprechend ist die Potentialdifferenz, die bei der Sedimentation im Gravitationsfeld entsteht, zu berechnen.

Läßt man keine äußeren Felder, dafür aber Konzentrationsgradienten in der Lösung zu, dann erhält man den bereits von Haase¹¹ angegebenen Ausdruck

$$\text{grad } \varphi = - \sum_{k=1}^l \frac{t_k}{z_k f} \sum_{i=1}^l \frac{\partial \bar{g}_k'}{\partial x_i} \text{grad } x_i, \quad (83)$$

der das übliche Diffusionspotential darstellt.

Gl. (82) bildet den theoretischen Ausgangspunkt für die Untersuchungen über den Einfluß des inhomogenen Magnetfeldes auf galvanische Ketten, die auf Anregung von Herrn Dozent Dr. van Calker am Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt wurden¹² und in Kürze veröffentlicht werden sollen.

Herrn Professor Kratzer-Münster, Herrn Professor Meixner und Herrn Dozent Dr. Haase-Aachen habe ich für wertvolle theoretische Hinweise zu danken.

¹⁰ F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 101 [1940]. S. W. Grinnell u. F. O. Koenig, J. phys. Chem. **44**, 463 [1940]; **46**, 980 [1942].

¹¹ R. Haase, l. c.¹, Gl. (5, 174).

¹² K.-J. Hanßen, Diss. Münster (Westf.), 1952.

Zur feldtheoretischen Beschreibung des festen Körpers

Von HERMANN KÜMMEL

Aus dem Institut für theoretische Physik der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforschg. **9a**, 331–335 [1954]; eingegangen am 21. Dezember 1953)

Es wird die Feynman-Dysonsche Graphenmethode¹ auf die Quantenfeldtheorie des festen Körpers übertragen. Sie wird dann einfach, wenn man einerseits die Elektronen ohne Schallquanten-Wechselwirkung als frei ansieht, andererseits doch die Blochsche Näherung² berücksichtigt. Die zugehörige Bethe-Salpeter-Gleichung³ für die Wechselwirkung zweier Elektronen wird untersucht. Es ergibt sich, daß aus der „Anziehung“ im Impulsraum (s. z. B. Froehlich⁴) nicht auf die Möglichkeit der Existenz von Bindungszuständen geschlossen werden kann, weil die homogene Bethe-Salpeter-Gleichung keine Lösung besitzt.

Die Beschreibung des festen Körpers mit den Methoden der Quantentheorie der Wellenfelder hat sich in letzter Zeit immer mehr durchgesetzt (z. B. Froehlich)⁵. Es liegt daher nahe, zur Vereinfachung der Beschreibung aller Wechselwirkungs-

effekte der Elektronen und Schallquanten die von Feynman und Dyson¹ für die Quantenelektrodynamik und die Mesonentheorien entwickelte Methode der Darstellung durch Graphen zu übertragen. Man muß hier nur dem Umstand Rechnung

¹ R. P. Feynman, Phys. Rev. **76**, 749 [1949]; F. J. Dyson, Phys. Rev. **75**, 1736 [1949].

² Handbuch der Physik, Bd. XXIV, 2 S. 512 ff. Diese Näherung entspricht einer speziellen Annahme über die Eigenfunktion und die Eigenwerte im Gitter, eigentlich also über das Gitterpotential.

³ E. E. Salpeter u. H. A. Bethe, Phys. Rev. **84**, 1232 [1951].

⁴ H. Froehlich, Phys. Rev. **79**, 845 [1950].

⁵ H. Froehlich, Proc. Roy. Soc. A **215**, 291 [1952].



tragen, daß die Elektronen auch ohne Wechselwirkung durch die Schallquanten nicht frei sind. Dies ist in Strenge natürlich nicht durchführbar; wir wollen daher hier, Froehlich⁵ folgend, die Elektronen einerseits als frei behandeln, also als Eigenfunktionen $\varphi_p(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - \omega t)}$ nehmen (mit $\omega = \mathbf{p}^2/2m$), andererseits die Blochsche Näherung² einführen, die besagt:

$$e \int \varphi_p^*(\mathbf{r}) \text{grad } U e^{\pm i\mathbf{r}} \varphi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \begin{cases} \pm \frac{2}{3} i\mathbf{k} \cdot \mathbf{V} & \text{für } \mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm \mathbf{k}, e \text{ in Richtg. } \mathbf{k} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1)$$

Hierbei ist $U(\mathbf{r})$ das Feld der Gitterionen, \mathbf{k} ein Vektor im Impulsraum, e ein Einheitsvektor, V das Volumen, $k = |\mathbf{k}|$ und C die „Blochsche Konstante“. Diese Beschreibung hat zur Folge, daß wir die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen weglassen müssen, weil wir das ungestörte Potential des Gitters und die dadurch bewirkte Abschirmung der Elektronen nicht berücksichtigen können.

1. Hamilton-Funktion und Bewegungsgleichungen

Die Hamilton-Funktion lautet (im Heisenberg-Bild)⁶

$$H = \hat{H} + \hat{H}'$$

mit
$$\hat{H} = \sum_p \omega_p \mathbf{c}_p^* \mathbf{c}_p + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^* a_{\mathbf{k}}, \quad (2)$$

$$\hat{H}' = e \int \psi^* \psi (\mathcal{A}, \text{grad } U) d\mathbf{r}.$$

Hierbei sind die Elektronenoperatoren ψ nach den Eigenfunktionen entwickelt

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V^{1/2}} \sum_p e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{c}_p(t), \quad (3)$$

und ebenso der Operator der Gitterdeformation

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_0}{V 2MsVk} \mathbf{c}_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}(t) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \varepsilon_{\mathbf{k}} t)} + a_{\mathbf{k}}^* e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \varepsilon_{\mathbf{k}} t)}) \quad (4)$$

(mit M = Masse der Gitterionen, $\mathbf{c}_{\mathbf{k}}$ = Polarisationsrichtung des Schallquants, V_0 = Volumen der Elementarzelle, $e < 0$ Ladung des Elektrons). Näherungsweise (für nicht zu kurze Wellenlängen) ist dabei die Energie der Schallquanten:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = sk \text{ (mit der konstanten Schallgeschwindigkeit } s).$$

⁶ Wir setzen $\hbar = c = 1$.

Berücksichtigt man die Blochsche Näherung nach (1), so wird

$$\hat{H}' = i \sum_p \sum_{\mathbf{k}} \frac{2}{3} eC \sqrt{\frac{k V_0}{2MsV}} \cdot \{a_{\mathbf{k}}^* \mathbf{c}_p^* \mathbf{c}_{p-\mathbf{k}} - a_{\mathbf{k}}^* \mathbf{c}_{p-\mathbf{k}}^* \mathbf{c}_p\}.$$

Dieser Ausdruck steht auch bei Froehlich⁵ ($a_{\mathbf{k}}$ zu den Longitudinalwellen gehöriger Operator). Es gelten die üblichen Vertauschungsrelationen für die $a_{\mathbf{k}}$ und \mathbf{c}_p .

Aus den letzteren und aus (2) folgen die Bewegungsgleichungen:

$$\left(-\frac{1}{2m} \Delta + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi(\mathbf{r}, t) = e(\mathcal{A}, \text{grad } U) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (5)$$

$$\left(\Delta - \frac{1}{s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathcal{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{s^2 2M} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \text{grad } U(\mathbf{r}). \quad (6)$$

In dem Wechselwirkungsbild gelten die Gln. (5) und (6) mit verschwindenden Wechselwirkungsgliedern auf der rechten Seite. Die allgemeinen Vertauschungsrelationen in der Wechselwirkungsdarstellung lauten dann

$$[\mathcal{A}_i(\mathbf{r}, t), \mathcal{A}_j(\mathbf{r}', t')] = i \delta_{ik} D(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$$

$$\text{mit } D(\mathbf{r}, t) = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_0}{MV \varepsilon_{\mathbf{k}}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sin \varepsilon_{\mathbf{k}} t \quad (7)$$

und

$$[\psi(\mathbf{r}, t), \psi^*(\mathbf{r}', t')]_{+} = \frac{1}{i} S(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$$

$$\text{mit } S(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{V} \sum_p e^{i(\mathbf{p}\mathbf{r} - \omega_p t)}. \quad (8)$$

2. Entwicklung nach Graphen

Da die folgenden Rechnungen sich prinzipiell nicht von den von Dyson¹ durchgeführten unterscheiden, genügt es, im wesentlichen nur die Ergebnisse anzugeben. Für Einzelheiten sei auf diese Arbeit verwiesen.

Die S -Matrix läßt sich (die Entwickelbarkeit nach der Kopplungskonstanten vorausgesetzt, s. weiter unten) in der Form schreiben:

$$S(\infty, -\infty) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i)^k}{k!} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_k P[\overset{1}{\mathcal{H}}(1) \dots \overset{1}{\mathcal{H}}(k)], \quad (9)$$

wo $P[\overset{1}{\mathcal{H}}(1) \dots] =$ Dysonsches P -Produkt und $\overset{1}{\mathcal{H}} = e\psi^*\psi(\mathcal{A}, \text{grad } U)$. Zur Untersuchung der Streuprozesse braucht man die Matricelemente von S

$$(\Phi_E, S(\infty, -\infty) \Phi_A)$$

mit $\Phi_A = c_{p_1}^* \dots c_{p_l}^* \dots \Phi_0$ (Anfangszustand)

und $\Phi_E = c_{p_1}^* \dots c_{p_l}^* \dots \Phi_0$ (Endzustand).

In der Wickschen Bezeichnungsweise⁷ ist dann

$$\mathcal{M}_i(x_1) \mathcal{M}_k(x_2) = \frac{1}{2} \delta_{ik} D_+(x_1, x_2) \quad (10)$$

mit

$$D_+(r, t) = \frac{1}{\pi i} \cdot \frac{V_0}{MV} \sum_{\mathbf{k}} W \int d\varepsilon \frac{e^{-i(\mathbf{k}r - \varepsilon t)}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon^2};$$

und

$$\psi^*(x_1) \psi(x_2) = \frac{1}{2} \bar{S}_{\text{ret}}(x_1, x_2) \quad (11)$$

mit $\bar{S}_{\text{ret}}(r, t) = \frac{i}{\pi V} \sum_{\mathbf{p}} W' \int d\omega \frac{e^{i(\mathbf{p}r - \omega t)}}{\omega_{\mathbf{p}} - \omega}$

(die Integrationswege W und W' in der ε - bzw. ω -Ebene wie üblich: $\varepsilon = \varepsilon \pm i\delta$ bzw. $\omega = \omega + i\delta$ an den Stellen $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \pm \varepsilon_{\mathbf{k}}$, $\omega = \omega_{\mathbf{p}}$).

Dann erhält man ähnlich wie Dyson folgende Vorschriften zur Berechnung der Matrixelemente:

1. Man zeichne die Graphen in derselben Weise wie dort angegeben. Dabei ist aber Paarerzeugung auszuschließen, da alle Integrationen (Summationen) über die Impulse bei viel zu kleinen zugehörigen Energien (Austrittsarbeit der Elektronen bzw. Wellenlängen von der Größenordnung der Gitterkonstanten für die Schallquanten) abgeschnitten werden müssen.

2. Im Ortsraum:

Jeder Schallquantenlinie von Punkt 1 nach 2 ist die Funktion $e^2 \frac{1}{2} D_+(1, 2)$ ($\text{grad}_1 U(1), \text{grad}_2 U(2)$), jeder Elektronenlinie die Funktion $\frac{1}{2} \bar{S}_{\text{ret}}(1, 2)$ zuzuordnen.

Geht man zum Beweis vorübergehend in den Impulsraum über, so erkennt man fast unmittelbar, daß die Blochsche Näherung den Ersatz von $e^2 \frac{1}{2} D_+(1, 2)$ ($\text{grad}_1 U(1), \text{grad}_2 U(2)$) durch $(4C^2/9) \Delta D_+(1, 2)$ bedeutet. Daher haben wir statt 2. die Vorschrift:

2a. Jeder Schallquantenlinie ist die Funktion

$$e^2 \frac{4}{9} C^2 \Delta D_+(1, 2) \quad \left(\Delta = \sum_i^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right)$$

zuzuordnen.

Im Impulsraum ist entsprechend jedem Punkt $\delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 \pm \mathbf{k}_1)$, jeder Elektronenlinie $\frac{i}{2\pi V} \frac{1}{\omega_{\mathbf{p}} - \omega}$ und jeder Schallquantenlinie $\frac{4}{9} \frac{e^2}{2\pi i} \frac{V_0 \mathbf{k}^2}{MV(\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 - \varepsilon^2)}$ zuzuordnen.

3. Über alle inneren Punkte ist zu integrieren bzw. zu summieren. Dabei sind die Integrationswege zu beachten.

4. Ein Graph erhält den Faktor $(-1)^P (-i)^{2n} / (2n)!$, wobei P die Zahl der zur Herstellung der „richtigen“ Reihenfolge der Operatoren notwendigen Permutationen und n die Zahl der vorkommenden inneren Schallquantenlinien ist.

Damit ist die Feldtheorie des Festkörpers auf eine übersichtliche Form gebracht. Wesentlich ist hier die durch die Blochsche Näherung erreichte Vereinfachung.

Wir wollen uns mit der Auswertung hier nicht weiter beschäftigen. Der einfachste zur Streuung zweier Elektronen gehörige Graph ist in Abb. 1 aufgezeichnet; Abb. 2 zeigt den zur gleichen Ordnung gehörigen, die Selbstenergie des Elektrons darstellenden Graphen.

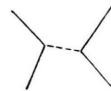


Abb. 1.



Abb. 2.



Abb. 3.

3. Wechselwirkung von 2 Elektronen

Es ist sehr zweifelhaft, ob eine Entwicklung nach der Kopplungskonstanten (= Entwicklung nach Graphen) zulässig ist. Das Versagen der Störungstheorie kann zwei Ursachen haben:

1. Die Kopplungskonstante ist zu groß.

2. Es gibt gebundene Zustände (bei diesen ist eine Entwicklung niemals möglich; vgl. zu diesem Problem z. B. Freese⁸). Der Fall 1 tritt bei vielen festen Körpern sicherlich auf (vermutlich gerade bei den Supraleitern), der zweite Fall soll hier noch besprochen werden.

Froehlich⁴ hat durch Störungsrechnung für die Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen mit den Impulsen \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 den Ausdruck

$$E_2 \sim \frac{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}{s^2 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2 - \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 - \mathbf{p}_2^2)} \quad (12)$$

erhalten. Es kommt also im Impulsraum Anziehung und Abstoßung vor, je nach der Lage von \mathbf{p}_1 zu \mathbf{p}_2 (vgl. die Abbildung bei Froehlich). Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß man die Elektronen als näherungsweise frei ansehen kann. Die Tatsache, daß man so eine Wechselwirkungsenergie erhält, die

⁷ G. C. Wick, Phys. Rev. 80, 268 [1950].

⁸ E. Freese, Dissertation Göttingen 1953.

scheinbar beliebig stark negativ werden kann, zwingt dazu, sich zu vergewissern, daß es nicht etwa Bindungszustände gibt. In Strenge müßte das mit einer Methode geschehen, die von einer Entwicklung nach der Kopplung keinen Gebrauch macht. Statt dessen soll hier nach einer Methode verfahren werden, die wenigstens überhaupt Graphen beliebig hoher Ordnung berücksichtigt. Außerdem wollen wir uns auf die Wechselwirkung von zwei Elektronen beschränken.

Mit Hilfe der Graphenmethode haben Gell-Mann und Low⁹ gezeigt, daß die Wellenfunktion $\chi(1, 2)$ für zwei Elektronen die folgende (Bethe-Salpeter-) Gleichung erfüllt:

$$\chi(1, 2) = \dot{\chi}(1, 2) + \int \bar{S}_{\text{ret}}(1, 3) \bar{S}_{\text{ret}}(2, 4) G(3, 4; 5, 6) \chi(5, 6) \quad (13)$$

$$dx_3 dx_4 dx_5 dx_6.$$

Hier ist $\dot{\chi}(1, 2)$ eine Wellenfunktion zweier Elektronen ohne Wechselwirkung, die je nach dem gestellten

Problem (z. B. Verhalten für $t = \pm \infty$) zu wählen ist. Für gebundene Zustände ist $\dot{\chi} \equiv 0$ zu setzen und die Gl. (13) gilt wenigstens für den Grundzustand in Strenge. $G(3, 4, 5, 6)$ ist eine Funktion, die alle irreduziblen Graphen¹⁰ enthält:

$$G = \Sigma G^{(i)}.$$

Z. B. ist $G^{(1)}$ der Graph der Abb. 1. Graphen vom Typ der Abb. 3 kommen nicht mehr explizit vor. Beschränken wir uns auf $G^{(1)}$ („Leiternäherung“), so sind also alle Graphen dieses Typs bis zu beliebig hoher Ordnung berücksichtigt. Wir erhalten so für Bindungszustände die Gleichung:

$$\chi(1, 2) = \frac{e^2}{18} C^2 \int \bar{S}_{\text{ret}}(1, 3) \bar{S}_{\text{ret}}(2, 4) \quad (14)$$

$$\Delta D_+(3, 4) \chi(3, 4) dx_3 dx_4.$$

Wenn (14) eine Lösung besitzt, dann hat diese die Form: $\chi(1, 2) = \tilde{\chi}_n(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathfrak{P}\mathfrak{R} - E_n T)}$ (mit $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathfrak{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$, $\mathfrak{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ usw.).

Dann reduziert sich die Integralgleichung auf

$$\tilde{\chi}_n(\mathbf{r}, t) = -\frac{A}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d\mathbf{p} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \frac{e^{i[\mathbf{p}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \varepsilon(t-t')]} \Delta' D_+(s^2 t'^2 - r'^2) \tilde{\chi}_n(\mathbf{r}', t')}{\left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - (E + \varepsilon)\right) \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - (E - \varepsilon)\right)}$$

(wobei wir die Summation durch eine Integration ersetzt haben) mit $A = e^2 C^2 / 36 \cdot 2\pi$.

Mit dem Ansatz

$$\tilde{\chi}_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{l,m} f_l(\mathbf{r}, t) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

erhält man nach einiger Rechnung (s. Hayashi und Munakata¹¹) für S -Zustände ($l=0$) im Schwerpunktsystem die Gleichung (mit $f = r f_0$)

$$f(\mathbf{r}, t) = -\frac{A}{\pi} \int_0^\infty dr' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon e^{-i\varepsilon(t-t')} \frac{\sin pr \sin pr' \Delta' D_+(s^2 t'^2 - r'^2) f(\mathbf{r}', t')}{\left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - (E + \varepsilon)\right) \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - (E - \varepsilon)\right)}.$$

Unter Beachtung der Integrationswege erhält man schließlich durch Integration über p und ε für $E < 0$:

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{i\pi A}{2} \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \int_0^\infty dr' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \left\{ e^{-\sqrt{2m|E|}(r+r')} - e^{-\sqrt{2m|E|}|r-r'|} \right\} \Delta' D_+(s^2 t'^2 - r'^2) f(\mathbf{r}', t').$$

Hieraus erkennt man, daß $f(\mathbf{r}, t)$ nicht von der Relativzeit t abhängt; daher kann die Integration [s. Gl. (11)]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt' \Delta' D_+(s^2 t'^2 - r'^2) = \frac{i2V_0}{Ms^2} \delta(\mathbf{r}')$$

ausgeführt werden. Nach kurzer Rechnung folgt schließlich:

$$f(\mathbf{r}) = \text{const} \cdot e^{-\sqrt{2m|E|}r} \lim_{r' \rightarrow 0} \frac{f(\mathbf{r}')}{r'},$$

eine Gleichung, die (nicht-trivial) offenbar unerfüllbar ist. (Der Beweis läßt sich für $E > 0$ ähnlich führen.) Die homogene Gleichung besitzt also keine Lösung. Ein Versagen der Störungsrechnung wird daher nicht von gebundenen Zuständen herrühren.

⁹ M. Gell-Mann u. F. Low, Phys. Rev. **84**, 350 [1951].

¹⁰ Wir schließen uns der Definition von Bethe u. Salpeter³ an, weil sie zu einer übersichtlicheren Form

der Integralgleichung führt. Man kann den Beweis von Gell-Mann u. Low hierfür genau so führen.

¹¹ Ch. Hayashi u. Y. Munakata, Progr. Theor. Phys. **7**, 481 [1952].

Diese Rechnung zeigt im übrigen, daß alle Ergebnisse sehr empfindlich von der Funktion G bzw. $G^{(1)}$ abhängen (D_+ hat einen ganz anderen Charakter als ΔD_+). Die durch die Blochsche Näherung gemachte Vernachlässigung kann daher eine radikale Abänderung der Folgerungen nach sich ziehen. Daher darf der Wert dieser vereinfachten Feldtheorie in ihrer Anwendung auf den Festkörper nicht überschätzt werden.

Auf das Problem der (endlichen) Selbstenergie sind wir nicht eingegangen, indem wir den Graphen der Abb. 2 wegliessen. Da diese hier aber eine reale physikalische Bedeutung haben muß und sie auch Beiträge von der gleichen Größenordnung gibt wie die anderen Anteile, darf man dies eigentlich nicht tun¹². Lediglich für unsere Betrachtung hinsichtlich gebundener Zustände spielte sie ersichtlich keine Rolle.

Es sei bemerkt, daß die (inhomogene) Bethe-Salpeter-Gleichung eine bequeme näherungsweise Berechnung der Eigenfunktionen gestattet. Unge-

eignet ist die dagegen (wegen des kontinuierlichen Energiespektrums für $E > 0$) zur Berechnung des Wechselwirkungsanteils der Energie, der ohnehin nur formale Bedeutung hat.

Es sei auf die Untersuchung von Levy¹³ hingewiesen, der zeigt, daß die Beschränkung auf die „Leiternäherung“ in den relativistischen Korrekturgliedern zu falschen Ergebnissen führt. Da wir hier z. Tl. formal „relativistisch“ rechnen (die Schallgeschwindigkeit ist ja durchaus nicht als groß gegen die auftretenden Elektronengeschwindigkeiten anzusehen!), müßte eine Überprüfung mit dem Tamm-Dancoff-Formalismus durchgeführt werden.

Herrn Prof. Dr. Ludwig habe ich für zahlreiche fördernde Diskussionen sehr zu danken.

¹² Froehlich hat in seiner ersten Arbeit zur Supraleitung⁴ diesen Term weggelassen, später⁵ qualitativ berücksichtigt.

¹³ M. M. Levy, Phys. Rev. 88, 72 [1952].

Negative Ionen bei Dissoziation von HCl und HBr durch Elektronenstoß

Von H. GUTBIER und H. NEUERT

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforsch. 9a, 335—337 [1954]; eingegangen am 26. Januar 1954)

Die durch Elektronenstoß in HCl und HBr zahlreich entstehenden Cl^- , bzw. Br^- -Ionen werden massenspektrometrisch registriert. Bei beiden Substanzen ist die Entstehung negativer Ionen durch Dissoziation in H^+ und Cl^- bzw. Br^- recht häufig. Durch Elektroneneinfangsprozesse treten im Bereich kleiner Elektronenenergien schmale ausgeprägte Intensitätsmaxima auf mit Appearance-Potentialen von $0,8 \pm 0,3$ eV für die Cl^- - und von $0,6 \pm 0,3$ eV für die Br^- -Ionen. Daneben wird bei etwas höheren Elektronenenergien noch ein zweites schwaches Intensitätsmaximum beobachtet.

In Cl_2 und Br_2 entstehen bei Elektronenstoß, wie z. B. Untersuchungen von Blewett¹ gezeigt haben, negative Ionen mit beträchtlicher Häufigkeit. In der hier vorliegenden Untersuchung wurde in HCl und HBr nach negativen Ionen gesucht. Der Nachweis derselben wurde mit Hilfe eines Massenspektrometers geführt. Dabei ließ sich in einfacher Weise die positive mit der negativen Ionenbeschleunigungsspannung vertauschen². Die Energie der stoßenden Elektronen konnte zwischen praktisch null und 135 eV variiert werden. Das Gas trat direkt in das Ionisierungskästchen ein. Eine zusätzliche Diffusionspumpe an der Ionenquelle sorgte dafür,

daß das Gas in der Umgebung der Heizfäden größtenteils eher abgesaugt wurde, bevor es in das Ionisierungskästchen gelangen konnte.

Die Ausbeute an negativen Ionen war bei beiden Gasen erheblich. Die Gesamtintensität war bei HBr noch größer als bei HCl. In beiden Fällen wurden nur die negativ geladenen Halogenionen gefunden. H^- - oder $(\text{HBr})^-$ - bzw. $(\text{HCl})^-$ -Ionen konnten mit der hier zur Verfügung stehenden Nachweisempfindlichkeit nicht beobachtet werden.

Die Bildung negativer Ionen durch Elektronenstoß kann auf zweierlei Arten erfolgen: [1]. Durch einen Elektroneneinfangsprozeß. Die zu diesem

¹ J. Blewett, Phys. Rev. 49, 900 [1936].

² H. Neuert, Z. Naturforsch. 8a, 459 [1953].