

rons um einen beliebigen Vektor α verschiebt. Den gleichen Erfolg hat die Anwendung des unitären Operators $U(\alpha) = \exp(-i\alpha\mathfrak{G}/\hbar)$ auf Ψ_P . \mathfrak{G} ist definiert durch

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{p} + \sum \hbar \mathbf{k} b^+(\mathbf{k}) b(\mathbf{k})$$

und erzeugt die infinitesimale Translation, es ist jedoch *nicht* der Operator des Gesamtimpulses. U und \mathfrak{G} sind mit H vertauschbar. Es existiert daher ein vollständiges, simultanes System von Eigenzuständen, insbesondere gehört der Grundzustand zum Eigenwert $\mathfrak{G}' = 0$. Wir gewinnen nun aus dem Produktansatz (2) Eigenzustände $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ von \mathfrak{G} zum Eigenwert \mathfrak{G}' , indem wir geeignete Linearkombinationen von Lösungen Ψ_P mit verschiedenen Mittelpunkten bilden. Man kann auch leicht einen Projektionsoperator finden, der, auf Ψ_P angewandt, die gesuchten Eigenzustände von \mathfrak{G} heraussucht: $\Psi^{\mathfrak{G}'} = \int e^{i(\mathfrak{G}' - \mathfrak{G})\mathbf{R}/\hbar} d\mathbf{R} \Psi_P$. Es ist $(\Psi^0, H \Psi^0) < (\Psi_P, H \Psi_P)$. Die Berechnung des Erwartungswertes von H mit Ψ^0 (d. h. $\mathfrak{G}' = 0$) ergibt die im Bereich $g^2 = 5 \dots 10$ gültige Formel

$$E(g^2) = -0,11g^4 - 1,98 + 21,8/g^4.$$

Bei $g^2 \approx 0$ ist $E(g^2) = -0,76g^2$. — Wir haben damit Näherungen für den Grundzustand mit folgenden Eigenschaften gefunden: a) Sie sind ebenso wie die exakten Lösungen Eigenzustand von \mathfrak{G} . b) Sie liegen für $g^2 > 8$ tiefer als alle bisher bekannten Lösungen und haben für $g^2 \rightarrow \infty$ das Verhalten der exakten Lösung. c) Unsere Lösung führt über den von Lee und Pines verwendeten Produktansatz, d. h. über die Hartreesche Näherung im \mathbf{k} -Raum der Schallquanten hinaus.

Wenn man analog zu 4. einen weiteren Variationsparameter einführt und die Gauss-Funktion durch eine andere ersetzt, die als Spezialfall das von Lee, Low und Pines gefundene $f(k)$ (bei $\mathfrak{G}' = 0$) enthält, bekommt man einen Variationsansatz, der auch für $g^2 < 8$ nicht schlechter als³ und⁴ ist. Rechnungen hierüber sind im Gange.

6. Die Anwendung des geschilderten Verfahrens auf den Fall $\mathfrak{G}' \neq 0$ liefert $E(\mathfrak{G}')$ und somit die Masse des Polarons². Die numerische Auswertung ist noch nicht abgeschlossen, man wird jedoch erwarten, daß das Ergebnis nicht dem großen Wert von Pekar, sondern dem kleineren von Lee und Pines nahekommt. Pekar hat den Energiezuwachs des Systems bei der Bewegung eines lokalisierten Polarons durch das Gitter zuerst klassisch berechnet und fand dann mit der adiabatischen Methode denselben Wert. Um diese durchzuführen zu können, mußte er sich bei der Berechnung der Elektronenenergie auf Gitterkonfigurationen beschränken, die sich wenig von denjenigen Konfigurationen unterscheiden, die man klassisch erhält, wenn die Elektronenladung irgendwo im Gitter gemäß $|\psi|^2$ lokalisiert ist. Pekar berechnet also auch mit der adiabatischen Methode, um welchen Betrag sich die Energie des Systems erhöht, wenn ein Strom vorhanden ist, der in der Bewegung einer *lokalisierten* Ladung besteht. Erst dann berücksichtigt er die Translationssymmetrie des Hamilton-Operators. Er hat übersehen, daß man zu energetisch tieferen Zuständen mit Strom kommt, wenn man die Symmetrie schon vorher durch Bildung der „richtigen“ Linearkombination $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ berücksichtigt. Man vergleiche die Situation bei der Blochschen Näherung tiefer Energien für ein Elektron im periodischen Potential. Natürlich kann man durch Überlagerung von Lösungen $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ mit verschiedenen \mathfrak{G}' lokalisierte Lösungen aufbauen, sie fließen aber schnell wieder auseinander. Aus diesen Überlegungen folgt, daß für die Leitfähigkeitstheorie die Masse des Polarons nach Fröhlich, Pelzer und Zienau² berechnet werden muß und Pekars Methode¹ auch bei stärkerer Kopplung nicht zum Ziel führt.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen. Ich danke Herrn Prof. R. Becker für Diskussionen und Herrn A. Müllensiefen für Unterstützung bei den Rechnungen.

Eine massenspektrometrische Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Gasen in Festkörpern

Von W. Gentner und E. A. Trendelenburg

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 9a, 802—804 [1954]; eingeg. am 17. Juli 1954)

Bei der Altersbestimmung an Mineralien nach der Helium- oder Argonmethode ist es notwendig, die im Laufe der geologischen Zeiträume durch Diffusion entstandenen Verluste der radiogenen Edelgase Helium und Argon zu berücksichtigen. Wie schon früher mitgeteilt wurde^{1,2,3}, gelang es durch systematische Un-

tersuchungen der Zusammenhänge zwischen mittlerer Kristallgröße und gemessenem Alter an Sylvinen Abschätzungen über die Diffusionskonstanten von Helium und Argon im Temperaturbereich zwischen 40 und 80°C vorzunehmen. Es sollte nun versucht werden, unter Ausnutzung des für Diffusionsvorgänge gültigen Temperaturgesetzes

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

(D Diffusionskonstante, Q Ablöse- oder Aktivierungsenergie, R Gaskonstante, T absolute Temperatur) im Laborversuch bei höheren Temperaturen derartige Diffusionskonstanten zu messen und durch Extrapolation mit den aus der Altersbestimmung gewonnenen Werten zu vergleichen.

¹ W. Gentner, R. Präg u. F. Smits, Z. Naturforschg. 8a, 216 [1953].
² W. Gentner, R. Präg u. F. Smits, Geoch. Cosmoch. Acta 4, 11 [1953].

³ W. Gentner, K. Göbel u. R. Präg, Geoch. Cosmoch. Acta 5, 124 [1954].



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

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

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

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

Da in den betreffenden Salzen außer den interessierenden Edelgasen große Mengen an anderen Gasen enthalten sind, erschien es zweckmäßig, als Nachweisinstrument ein Massenspektrometer zu verwenden. Im folgenden soll nun berichtet werden, in welcher Weise derartige Bestimmungen der Diffusionskonstanten von Helium in NaCl durchgeführt wurden.

Bei der Messung wurde die zu untersuchende Salzprobe (etwa 50 g) zunächst in einem Helium-Luftgemisch mit 10% Helium bei einer Temperatur von 650°C und einem Druck von 500 Torr getempert. Die Temperzeit betrug jeweils zwölf Stunden. Anschließend wurde die Probe abgekühlt, kalt abgepumpt und erneut bis zur gewünschten Meßtemperatur erhitzt. Das gelöste und nun durch Diffusion austretende Gas wurde durch die Ionenquelle eines registrierenden Massenspektrometers abgepumpt und in seinem zeitlichen Verlauf quantitativ analysiert.

Nach Abklingen eines Anlaufvorganges fällt die pro Zeiteinheit die Probe verlassende Gasmenge streng exponentiell mit der Zeit ab. Aus der Halbwertszeit $t_{1/2}$ dieser zeitlichen Gasabgabe und dem mittleren Kristalldurchmesser d der Probe läßt sich die Diffusionskonstante unmittelbar zu

$$D = d^2 / 3 \pi^2 t_{1/2} \ln 2$$

in cm^2/sec bestimmen. Diese Beziehung ist eine Lösung der zweiten Fickschen Gleichung

$$\partial c / \partial t = \text{div} (D \text{ grad } c)$$

mit folgenden Randbedingungen:

1. Reine Volumdiffusion;
2. Außendruck an den Grenzen des Diffusionsmediums konstant;
3. Diffusionsmedium isotrop;
4. Temperatur während der Messung konstant;
5. Betrachteter Körper würfelförmig mit Kantenlänge d ;
6. Gasmenge vor Anlaufen des Diffusionsvorganges in Kristall homogen verteilt;
7. Diffusionskonstante D unabhängig von Konzentration c .

Es hat sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt, daß die Randbedingung 7 tatsächlich nur bei kleinen Gaskonzentrationen ($c < 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g Salz}$) mit hinreichender Genauigkeit erfüllt ist.

Ein Blockschaltbild der Apparatur zeigt Abb. 1. Das verwendete Massenspektrometer ist mit einem 180° Permanentmagnetsystem ($H = 1500$ Gauß, Radius = 60 mm, Luftspalt = 7 mm) versehen. Als Ionenquelle hat sich eine Anordnung entsprechend Abb. 2 bewährt. Die Elektronen werden von zwei im Ionsationsraum sich gegenüberstehenden Heizbändern Hb emittiert und durch eine Blende F auf den Gasaustritt fokussiert.

Die hier durch Elektronenstoß gebildeten Ionen werden durch die Ziehblende Z zwischen den Heizbändern hindurch abgesaugt und treten nach anschließender Beschleunigung durch die Blende B in das Magnetsystem ein. Zum Ionennachweis wird ein Schwingkondensatorverstärker mit einer Nachweisempfindlichkeit von

etwa $2 \cdot 10^{-15} \text{ A}$ (Ableitwiderstand = 10¹¹ Ohm) verwandt, der den direkten Anschluß eines Tintenschreibers gestattet⁴. Mit dem Tintenschreiber ist eine Kipp-einrichtung gekoppelt, die alle dreißig Sekunden unter Variation der Beschleunigungsspannung die Heliumlinie automatisch aufzeichnet. Die Nachweisgrenze der Meßanordnung liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ He/sec}$ (bezogen auf Atmosphärendruck). Allerdings ist man zur

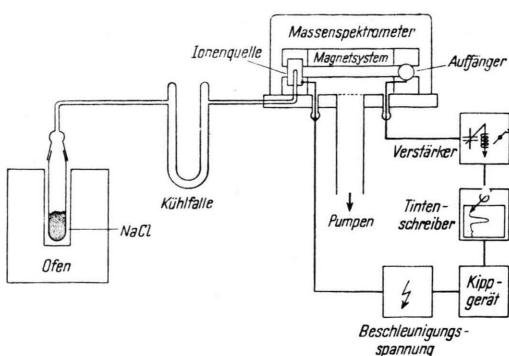


Abb. 1.

Erzielung einer derartigen Nachweisempfindlichkeit gezwungen, in der Ionenquelle mit so hohen Elektronenströmen zu arbeiten, daß das Verhältnis zwischen Ionenstrom und durchströmender Gasströme infolge Raumladungseinflüssen nicht mehr druckunabhängig ist. Um eine zeitliche und aussteuerungsunabhängige Konstanz des Massenspektrometers von besser als 1% zu erhalten, muß man sich damit begnügen, die Ionenquelle nur so weit auszusteuern, daß die Nachweisempfindlichkeit bei etwa $2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ He/sec}$ liegt. Damit lassen sich an Proben mit einem Heliumgehalt von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, wie sie üblicherweise untersucht wurden, Halbwertszeiten der Heliumabgabe bis etwa maximal zwanzig Minuten bestimmen, wenn man verlangt, daß die mittlere durchströmende Gasmenge um den Faktor 20 über der Nachweisgrenze liegen soll.

Es wurden zunächst Untersuchungen an reinem NaCl ausgeführt. Die Salzproben mit einem Kristalldurchmesser von $d = 0,6$ und $d = 1,3$ mm wurden durch Zerschlagen und Sieben eines großen natürlichen Ein-kristalls von besonderer Reinheit gewonnen. In den durch die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur gegebenen Grenzen ließen sich im Temperaturbereich zwischen 500 und 650°C Diffusionskonstanten bestimmen.

Die gefundenen Werte sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von $1/T_{\text{abs}}$ eingetragen. Da sich für verschiedene Kristallgrößen, bezogen auf die gleiche Temperatur, gleiche Diffusionskonstanten ergeben, muß es sich um Volumdiffusion handeln. Eine Extrapolation der ge-

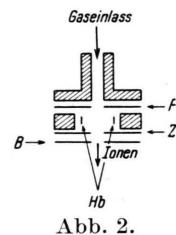


Abb. 2.

⁴ E. A. Trendelenburg, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1952.

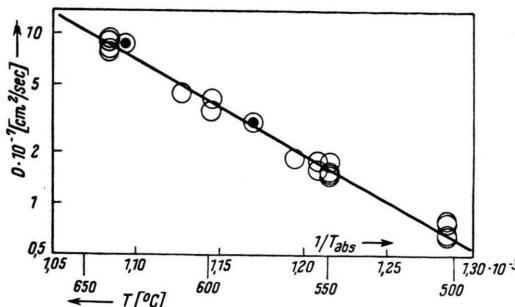


Abb. 3.

fundenen Werte in den Temperaturbereich von 40 bis 80°C, für den seinerzeit an Sylvinen mit einem mittleren Gehalt von 50% NaCl und 50% KCl Abschätzungen der Diffusionskonstanten vorgenommen werden konnten, ergibt eine gute Übereinstimmung, wie aus folgender Aufstellung ersichtlich ist (Werte in cm^2/sec):

	Durch Extrapolation gewonnene Werte	Aus Beobachtung bei der Altersbestimmung errechnete Werte ^{1, 2}
$D_{\text{He}} (80^\circ \text{C})$	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$1,2 \cdot 10^{-17}$
$D_{\text{He}} (40^\circ \text{C})$	$3,2 \cdot 10^{-19}$	$1,2 \cdot 10^{-19}$

Zur Meson-Meson-Wechselwirkung

Von Walter Thirring

Physikalisches Institut der Universität Bern

(Z. Naturforsch. 9a, 804—805 [1954]; eingeg. am 24. Juli 1954)

Es wurde vor einiger Zeit vorgeschlagen^{1, 2}, die Sättigung der Kernkräfte durch abstoßende Kräfte zwischen π -Mesonen zu erklären. Diese sollten durch ein Glied $\frac{1}{4} \Lambda \Phi^4$ in der Lagrange-Funktion beschrieben werden, wobei genauere Rechnungen^{3, 4} für die dimensionslose Größe Λ etwa 400 ergaben. Es soll in dieser Note darauf hingewiesen werden, daß so eine starke Abstoßung zwischen Mesonen im Rahmen oben genannter Theorie zu Widersprüchen mit den gemessenen Streuquerschnitten von Mesonen an Kernen führt. Durch die Interferenz von Kern- und Coulomb-Streuung geht aus jenen Messungen hervor⁵, daß der Kern auf Mesonen anziehend wirkt, während man nach der nichtlinearen Theorie eine Abstoßung erwarten sollte. Es ist jedoch zu bedenken, daß das Meson nicht nur am Mesonfeld des Kerns, sondern auch an den Nukleonen gestreut werden wird. Man kann die Viel-

Es muß dabei allerdings bemerkt werden, daß man bei einer derartigen Extrapolation über zehn Größenordnungen in Anbetracht der derzeitigen Meßgenauigkeit der Apparatur dem extrapolierten Wert eine mögliche Fehlerbreite von ± 2 Zehnerpotenzen zuerkennen muß. Ferner ist bei der Extrapolation nicht berücksichtigt, daß man den aus NaCl und KCl gemischten Sylvinen vermutlich etwas andere Diffusionskonstanten als dem reinen NaCl zuschreiben muß. Untersuchungen der Diffusion von radioaktivem Helium in einem derartigen Sylvin haben jedoch ergeben, daß dieser Unterschied jedenfalls innerhalb der derzeitigen Fehlergrenzen der Methode liegt.

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse und eine Beschreibung anderer Diffusionsvorgänge, die in natürlichen Sylvinen bei der Altersbestimmung berücksichtigt werden müssen, erfolgt demnächst in den Geochimica et Cosmochimica Acta.

Herr H. Fechtig hat einen Teil der Messungen im Rahmen seiner Diplomarbeit selbstständig ausgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle danken. Herrn Dr. W. Hänlein von den Siemens-Schuckert-Werken, Erlangen, verdanken wir die Anfertigung der Metallteile der Vakuumapparatur. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchungen durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir ebenfalls unseren Dank aussprechen.

fachstreuung von Mesonen in nuklearer Materie durch ein effektives Potential beschreiben, das mit der Streuamplitude vom einzelnen Nukleon in analoger Beziehung steht^{6, 7}, wie der Brechungsindex eines dispergierenden Mediums⁸:

$$V(x) = -2(\pi/E)\varrho(x) \sum_i f_i(\theta). \quad (1)$$

Hier ist $\varrho(x)$ die Nukleonendichte, E die totale Energie des Mesons und $f_i(\theta)$ der kohärente Teil der Streuamplitude des i -ten Nukleons. Drücken wir letztere durch Amplituden $f_{2T, 2J}$ für Bahndrehimpuls l , Gesamtdrehimpuls J und Isotopenspin T aus, dann ergibt sich für die Proton- und Neutron-Amplitude

$$f_p = f_{31}^0 + 2f_{33}^1 + f_{31}^1 \quad (2)$$

$$f_n = 1/3(f_{31}^0 + 2f_{11}^0 + 2f_{33}^1 + f_{31}^1 + 4f_{13}^1 + 2f_{11}^1).$$

Wir haben nur s- und p-Streuung berücksichtigt, da wir mit Streumessungen von 60 MeV Mesonen an Kohlenstoff vergleichen wollen. Verwendet man die bei diesen Energien gemessenen Werte für die Phasenverschiebungen⁹, dann erhalten wir für den Realteil des Potentials nach (1)

$$V_{\text{theor.}} = -17,5 \text{ MeV.} \quad (3)$$

¹ L. Schiff, Phys. Rev. 84, 1 [1951].

² W. Thirring, Z. Naturforsch. 7a, 63 [1952].

³ B. Malenka, Phys. Rev. 86, 68 [1952].

⁴ P. Mittelstaedt, Z. Phys. 137, 545 [1954].

⁵ H. Byfield, I. Kessler u. L. Ledermann, Phys. Rev. 86, 17 [1952].

⁶ H. Bethe u. R. Wilson, Phys. Rev. 83, 690 [1951].

⁷ K. Watson, Phys. Rev. 89, 575 [1953].

⁸ Wir verwenden $\hbar = c = \text{Mesonmasse} = 1$.

⁹ D. Bodansky, A. Sachs u. I. Steinberger, Phys. Rev. 93, 1367 [1954].

Wir verwenden Fermi, Set. I, da dieser Satz z. Zt. als der beste erscheint.