

3. Zur Theorie der spezifischen Wärmen; von P. Debye.

Die Beobachtungen, welche im Laufe der letzten Zeit im Nernstschen Laboratorium über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen ausgeführt wurden, haben in überzeugendster Weise auch für materielle Körper die Unrichtigkeit des Satzes von der gleichmäßigen Energieverteilung dargetan. Bekanntlich hat Einstein¹⁾ zuerst auf die zu erwartenden Verhältnisse aufmerksam gemacht und unter Benutzung der von Planck²⁾ für die Bedürfnisse der Strahlungstheorie entwickelten Quantenformel die spezifische Wärme als Funktion der Temperatur durch eine Formel dargestellt. Nun zeigen alle Messungen zwar einen Verlauf, welcher qualitativ der Einsteinschen Formel entspricht, quantitativ aber treten Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung zutage, welche um so erheblicher werden, je tiefer die Temperatur wird. Um diesen Übelstand abzuwenden, haben Nernst und Lindemann die Einsteinsche Formel dahin abgeändert, daß sie neben der vorhandenen Schwingungszahl ν noch eine zweite Schwingungszahl $\nu/2$ in bekannter Weise einführen.³⁾ Die Einführung dieser zweiten Schwingungszahl entspricht zwar durchaus dem praktischen Bedürfnis nach einer besseren Formel als die Einsteinsche, es ist indessen bis jetzt nicht gelungen, irgend einen stichhaltigen Grund für gerade diesen Wert $\nu/2$ auffindig zu machen. Wir werden im folgenden sehen, daß ein tieferer Grund dafür auch nicht existiert. Wenn nun auch der Wert $\nu/2$ selbst keine weitere theoretische Begründung hat, so läßt sich doch andererseits die Notwendigkeit der Einführung mehrerer Schwingungszahlen plausibel machen, wie

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

2) M. Planck, Wärmestrahlung p. 157. Leipzig 1906.

3) W. Nernst u. Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie p. 817 1911; Berl. Ber. p. 26. 1910.

das schon Einstein¹⁾ gezeigt hat. Die einem schwingenden Atom benachbarten üben nämlich so starke Wirkungen auf dasselbe aus, daß seine Bewegung nur eine sehr entfernte Ähnlichkeit mit einer rein periodischen Bewegung haben kann. Damit ist dann natürlich auch die unmittelbare Anwendung der Planckschen Formel (mit *einer* Schwingungszahl) in Frage gestellt. Denkt man sich die Bewegung des Atoms nach Fourier zerlegt, so könnte man auf diesem Wege die Bewegung durch sehr viele verschiedene Schwingungszahlen charakterisieren und so mit Einstein eben die Einführung derselben plausibel machen.

So richtig diese Bemerkung an sich ist, die wirkliche Ausführung einer solchen Rechnung ist sehr umständlich; viel direkter führt der folgende Weg zu einer rationellen Formel für die spezifische Wärme. Derselbe steht in direkter Analogie zu dem Jeansschen Beweise für die Rayleighsche Strahlungsformel.

Denken wir uns einen Körper, bestehend aus N Atomen, die wir als Massenpunkte behandeln können, so repräsentiert derselbe ein System von $3N$ Freiheitsgraden.²⁾ Dementsprechend wird er im allgemeinen $3N$ verschiedene periodische Bewegungen mit $3N$ verschiedenen Schwingungszahlen ausführen können. Die langsamsten dieser Schwingungen sind die ohne weiteres beobachtbaren Schallschwingungen. Die allgemeinste Bewegung, welche der Körper ausführen kann, läßt sich als Superposition der obigen $3N$ Bewegungsformen auffassen und durch dieselben unter Einführung von $6N$ Konstanten additiv darstellen.³⁾ Auch für die Wärmebewegung, als spezieller Fall jener allgemeinen Bewegung, muß diese Bemerkung noch richtig bleiben.

Würde der Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung richtig sein, so brauchten wir das „Spektrum“ des Körpers nicht zu bestimmen. Wir würden dann von vornherein jeder

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35. p. 679. 1911.

2) Bei dieser Definition ist also ein linearer Oszillator ein System mit einem Freiheitsgrad.

3) Die Anzahl Konstanten ist $6N$, weil zur vollständigen Bestimmung einer Eigenschwingung zwei Angaben gehören: Amplitude und Phase zu irgend einer Anfangszeit.

Eigenschwingung die Energie kT ($k = 1,47 \cdot 10^{-16}$ erg, $T =$ absolute Temperatur) zuzuschreiben haben und damit die Gesamtenergie des Körpers zu $3NkT$ finden, wie das bekanntlich dem Dulong-Petitschen Gesetz entspricht. Statt dessen lehrt aber die Plancksche Strahlungsformel, daß die mittlere Energie bei der Temperatur T für ein Gebilde mit der Schwingungszahl ν den Wert hat:

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$\left(\begin{array}{l} h = \text{Wirkungsquantum} = 7,10 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}^1 \\ k = \text{Boltzmannsche Konstante} = 1,47 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \end{array} \right).$$

Wir müssen also zunächst die Eigenschwingungen des Körpers ihrer Schwingungszahl nach bestimmen, jede dieser Eigenschwingungen die eben angegebene Energie zuerkennen und dann die erhaltenen Ausdrücke über das ganze Spektrum summieren. Dann kennen wir die Energie des Körpers bei der Temperatur T und durch Differentiation auch seine spezifische Wärme C .

Das erste, was wir zu tun haben, ist also die Bestimmung des „akustischen Spektrums“ für einen Körper von beliebiger Form, denn es kommt, wie wir wissen, auf diese Form bei der Berechnung von U gar nicht weiter an. Nun könnten wir zu diesem Zwecke den Körper als Punktgitter ansehen, bestehend aus N Massenpunkten und aus dem zugehörigen System von $3N$ Bewegungsgleichungen die $3N$ Schwingungszahlen des Systems bestimmen. Dabei können wir dann nicht umhin, spezielle einfache Hypothesen über die Wirkung der Atome aufeinander zu machen. Es ist keine Frage, daß dieser Weg, sofern unsere Hypothesen über die Kräfte richtig sind, vollständig exakt wäre. Aber es ist nicht gesagt, daß zur Berechnung der spezifischen Wärme eine völlig exakte Kenntnis des Spektrums nötig ist, man kann im Gegenteil von vornherein erwarten, schon eine praktisch genügend genaue Formel zu erhalten, falls man nur die charakteristischen Eigenschaften jenes Spektrums gebührend berücksichtigt.

1) Die Zahlenwerte sind die neuerdings von Paschen-Gerlach angegebene: Ann. d. Phys. 38. p. 41. 1912.

Daß dieses nun möglich ist, ohne daß wir auf die gegenseitigen Kräfte der Atome näher eingehen, möchten wir im folgenden zeigen.

Wir gehen aus von den gewöhnlichen elastischen Gleichungen. Bei der Ableitung derselben wird der Körper als Kontinuum behandelt; dem entspricht es, daß wir durch Benutzung derselben dazu geführt werden, einem elastischen Körper unendlich viele Eigenschwingungen zuzuschreiben. Letzteres ist nun unbedingt falsch, der Körper besteht aus N Atomen, kann also auch nur $3N$ verschiedene Eigenschwingungen besitzen. Indessen nach einer anderen Richtung wird die Rechnung auf Grund der elastischen Gleichungen doch für uns von Interesse sein. Sie wird uns nämlich ein Gesetz ergeben für die Dichte der Spektrallinien des akustischen Spektrums pro Schwingungsbereich $d\nu$ gemessen. Im folgenden werden wir nun so verfahren, daß wir das Gesetz für die Dichte der Spektrallinien als vollständig genau richtig ansehen. Die diskontinuierliche Struktur des Körpers werden wir nur insofern berücksichtigen, als wir aus dem Vorhandensein derselben schließen: unser Spektrum besteht im ganzen nur aus $3N$ und nicht aus unendlich vielen Spektrallinien. Demgemäß brechen wir das aus den elastischen Gleichungen berechnete Spektrum bei der $3N^{\text{ten}}$ Spektrallinie ab. Mit Sicherheit können wir behaupten, daß das Spektrum des wirklichen Körpers für kleine Schwingungszahlen mit dem berechneten Spektrum vollständig übereinstimmen wird. Für die hohen Schwingungszahlen, bei denen die Wellenlänge vergleichbar wird mit dem Abstand zweier Atome, ist die so berechnete Linienverteilung ebenso sicher nur angenähert richtig. Dennoch wollen wir diesen Fehler zulassen, die Erfahrung gibt uns recht und zeigt, daß er wohl nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Denn wie wir im folgenden zeigen wollen, ergibt diese angenäherte Rechnung eine Formel für die spezifische Wärme, welche in jeder Hinsicht den Erfahrungsstatistiken vollständig gerecht wird.¹⁾

1) Ein Fall, der sich leicht streng behandeln läßt, ist der eines *linearen* Körpers atomistischer Struktur (vgl. z. B. Lord Rayleigh, *Theory of Sound*, London 1877. Vol. 1. p. 129). Nach Analogie mit diesem Falle

An Stelle der einfachen Schwingungszahl von Einstein tritt also ein ganzes Spektrum auf, daß wir im Sinne der obigen Auseinandersetzung charakterisieren werden durch zwei Angaben. a) durch seine Grenze, b) durch die Dichte der Linien in der Skala der Schwingungszahlen gemessen. Bei unseren Voraussetzungen tritt in diesen beiden Angaben als einzige wesentliche Konstante die Grenzschwingungszahl ν_m auf. Aus dieser Bemerkung folgt sofort der folgende Satz (vgl. § 1):

Rechnet man die Temperatur T als Vielfaches einer für die betreffende Substanz charakteristischen Temperatur Θ , so ist die spezifische Wärme für alle (eiatomigen) Körper durch dieselbe Kurve dargestellt, m. a. W. die spezifische Wärme eiatomiger Körper ist eine universelle Funktion des Verhältnisses T/Θ .

Einen zweiten Satz, der nicht auf den Fall eiatomiger Körper beschränkt ist, sondern eine ganz allgemeine Gültigkeit beansprucht, erhält man, wenn man die Dichte der Linienverteilung berücksichtigt. Man findet (vgl. § 10), daß auf das Schwingungszahlenintervall $d\nu$ eine Anzahl Linien entfällt, welche $\nu^2 d\nu$ proportional ist, d. h. dasselbe Gesetz, welches nach Jeans auch für die Hohlraumstrahlung gilt. Aus dieser Angabe folgt der Satz:

Bei genügend niedrigen Temperaturen ist die spezifische Wärme aller Körper der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional.¹⁾

kann man schließen, daß die Linien am Ende des Spektrums dichter liegen, als sich nach unserer angenäherten Rechnung ergeben wird.

Da manchmal betont wird, daß ein fundamentaler Unterschied zwischen den optischen Spektren und den sonst bekannten darin zu erblicken sei, daß erstere eine Grenze im endlichen besitzen, will ich die (eigentlich selbstverständliche) Bemerkung nicht unterdrücken, daß in Wahrheit, außer dem Spektrum der Hohlraumstrahlung *kein einziges* existiert, daß nicht eine Grenze im endlichen hätte. Allerdings ist diese Grenze in keinem Falle eine Häufungsstelle im mathematischen Sinne, wie man diese nach den Serienformeln zu erwarten hätte. Eine Häufung der Linien tritt aber in der Nähe dieser Grenze, soweit ich sehen kann, immer ein. Da es nun ohne weiteres gelingt, Anordnungen von Elektronen anzugeben, deren Spektrum dem Deslandresschen Gesetz der Bandenspektren genügt, so ist vielleicht zu erwarten, daß man auch die Serienspektren wird verstehen können, als Eigenschwingungen von Elektronensystemen einer endlichen Anzahl von Freiheitsgraden.

1) Die beiden Sätze, welche ich im Wintersemester in meiner Vorlesung über Thermodynamik entwickelt hatte, habe ich dann vorgetragen

Der Energieinhalt wird dann proportional T^4 , ebenso wie das nach dem Stephan-Boltzmannschen Gesetz bei der Hohlraumbestrahlung für alle Temperaturen richtig ist. Würden die Körper ebenso wie die Hohlraumstrahlung ein „akustisches Spektrum“ besitzen, welches keine Grenze im endlichen hätte, so würde der Satz auch für diese für alle Temperaturen richtig sein. In Wirklichkeit gilt er nur unterhalb einer je nach dem Körper verschiedenen Temperatur. Wir werden später zeigen, daß er mit einem Fehler von ungefähr 1 Proz. richtig ist unterhalb T gleich $0,1$ der für den Verlauf der spezifischen Wärmekurve schon oben genannten, charakteristischen Temperatur Θ .

Wie in § 5 gezeigt wird, kann die Grenzschwingungszahl ν_m und damit die charakteristische Temperatur Θ dargestellt werden als Funktion der elastischen Konstanten des Körpers. Die Formel entspricht in ihrem Aufbau durchaus der bekannten Einsteinschen Formel, welche „die Eigenschwingungszahl“ mit der Kompressibilität in Zusammenhang bringt. Sie unterscheidet sich von dieser dahin, daß außer der Kompressibilität auch noch das Verhältnis Querdehnung zu Längsdehnung eine Rolle spielt. Das Auftreten dieser beiden Größen kann nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß die Eigenschaften eines elastischen Körpers im Sinne der gewöhnlichen Elastizitätstheorie erst durch zwei Konstanten festgelegt sind. Überhaupt kann man bemerken, daß für Kristalle z. B. auch diese zwei Größen noch nicht ausreichen werden, sondern Θ erst mittels aller elastischen Konstanten berechenbar ist.

Das Folgende wurde der Übersichtlichkeit wegen geteilt in einem Teil I, indem eine Formel für die spezifische Wärme auf Grund der auseinandergesetzten Überlegungen entwickelt und außerdem die Rechnung mit der Erfahrung verglichen wird. Die Formeln für die Konstitution des „akustischen

in der Sitzung in Bern der Schweizerischen physikal. Ges. und publiziert in den Arch. de Genève, Mars 1912, p. 256. Einige Zeit später haben Born u. v. Kármán unabhängig von jener Mitteilung in der Physik. Zeitschr. 13. p. 297. 1912 eine Formel für die spezifische Wärme entwickelt, welche auch, wie man sich leicht überzeugt, den beiden angegebenen Sätzen entspricht.

Spektrums“ werden in diesem Teile ohne Beweis benutzt. Der Beweis für dieselben wird nachgetragen in einem Teil II.

Teil I.

§ 1. Energieinhalt und spezifische Wärme einatomiger fester Körper.

Nach der Elastizitätstheorie besitzt ein Körper vom Volumen V ein unendlich ausgedehntes Spektrum. Die Anzahl Eigenschwingungen z unterhalb einer bestimmten Grenze ν ergibt sich nach Teil II § 10 zu

$$(1) \quad z = \nu^3 V F.$$

Darin bedeutet F eine Funktion der elastischen Konstanten und der Dichte ρ , welche sich z. B. unter Einführung der Kompressibilität κ und des Verhältnisses σ von Querdehnung zu Längsdehnung ausdrücken läßt in der Form

$$(2) \quad F = \frac{4\pi}{3} \rho^{3/2} \kappa^{1/2} \left[2 \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \frac{1}{3^{3/2}} \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right].$$

Für die Zwecke dieses Paragraphen genügt es, zu wissen, daß F eine für jeden Körper aus seiner Dichte und seinen elastischen Konstanten berechenbare Größe darstellt.

Es bestehe nun der Körper, dessen Energieinhalt U wir berechnen wollen aus N Atomen, so kann er als System von $3N$ Freiheitsgraden nur $3N$ Eigenschwingungen ausführen. Nehmen wir nun an, wie das in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, daß wir immer noch mit genügender Genauigkeit Gleichung (1) verwenden können, so ist die höchste Schwingungszahl ν_m berechenbar aus dem Ansatz

$$(3) \quad 3N = \nu_m^3 V F$$

oder

$$(3') \quad \nu_m = \left(\frac{3N}{VF} \right)^{1/3}.$$

Nach (1) können wir durch Differentiation die Dichte der Spektrallinien ohne weiteres berechnen. Die Anzahl dz , welche auf den Schwingungszahlenintervall $d\nu$ entfällt, hat danach den Wert

$$dz = 3VF\nu^2 d\nu.$$

Setzen wir für $\mathcal{V}F$ den aus (3) folgenden Wert

$$\mathcal{V}F = \frac{3N}{v_m^3}$$

in diese Gleichung ein, so wird also

$$(4) \quad dz = 9N \frac{v^2 dv}{v_m^3}.$$

Andererseits wissen wir, daß nach der Planckschen Formel jeder Eigenschwingung mit der Schwingungszahl ν die Energie

$$(5) \quad \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

zukommt, wenn wir mit $h = 7,10 \cdot 10^{-27}$ erg sec das elementare Wirkungsquantum, mit $k = 1,47 \cdot 10^{-16}$ erg die Boltzmannsche Konstante und mit T die absolute Temperatur bezeichnen. Durch Kombination von (4) und (5) erhalten wir also für die Energie U des Körpers den Ausdruck

$$(6) \quad U = \frac{9N}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} v^2 dv,$$

wobei wir die Integration über das ganze akustische Spektrum also von $\nu = 0$ bis $\nu = v_m$ zu erstrecken haben.

Definieren wir jetzt eine für den Körper charakteristische Temperatur Θ durch den Ausdruck

$$(7) \quad \Theta = \frac{h v_m}{k}$$

und führen in unserem Integrale als neue dimensionslose Variable die Größe

$$(8) \quad \xi = \frac{h\nu}{kT}$$

ein, so können wir schreiben:

$$U = 9NkT \left(\frac{kT}{h v_m} \right)^3 \int_0^{\frac{h v_m}{kT}} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1},$$

oder mit Berücksichtigung der Definitionsgleichung (7)

$$(9) \quad U = 9 N k T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Bekanntlich (wie übrigens natürlich auch aus (9) folgt) würde dem Dulong-Petitschen Gesetz der Wert

$$U = 3 N k T$$

entsprechen. Die in (9) ausgesprochene Beziehung können wir also folgendermaßen in Worte fassen:

Die Energie eines Körpers bekommt man, indem man den Dulong-Petitschen Wert multipliziert mit einem Faktor, welcher eine universelle Funktion ist von dem Verhältnis T/Θ , d. h. Temperatur T dividiert durch charakteristische Temperatur Θ .

Setzen wir abkürzend

$$\frac{\Theta}{T} = x,$$

so hat jener Faktor nach (9) den Wert:

$$\frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Verstehen wir unter N die Anzahl Atome pro Atomgewicht, so stellt (9) die entsprechende Energie dar und wir bekommen dann durch Differentiation nach T die Atomwärme bei konstantem Volumen C_v , wofür wir, solange keine Verwechslung zu befürchten ist, einfach C ohne Index schreiben wollen. So ergibt sich aus (9)

$$(10) \quad C = 3 N k \left[\frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right],$$

wenn wir wieder mit x das Verhältnis Θ/T bezeichnen.

Die Größe $3 N k$ hat bekanntlich den Wert 5,955 cal.; bezeichnen wir denselben mit C_∞ , weil er in der Grenze für $T = \infty$ erreicht wird, so können wir statt (10) auch schreiben

$$(10) \quad \frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}.$$

Damit ist das in der Einleitung ausgesprochene Resultat bestätigt:

Die spezifische Wärme einatomiger fester Körper ist eine universelle Funktion des Verhältnisses $T/\Theta = 1/x$.

§ 2. Näherungsformeln und numerische Resultate.

a) Näherung für kleine Werte von x .

Betrachten wir zunächst hohe Temperaturen, bei denen das Verhältnis $x = \Theta/T$ klein gegen 1 ist, so können wir den Integrand in (10') ersetzen durch seine erste Näherung

$$\frac{\xi^3}{e^\xi - 1} = \xi^2.$$

Das Integral bekommt dann den Wert $x^3/3$. Andererseits ist im Lim für $x = 0$

$$\frac{3x}{e^x - 1} = \frac{3x}{x} = 3,$$

so daß wir für C/C_∞ erhalten:

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{3} - 3 = 1,$$

ein Wert, der eben dem Dulong-Petitschen Gesetz entspricht.

Für das Folgende wollen wir von dieser Entwicklung noch einige weitere Glieder berechnen. Unter konsequenter Einführung der Abkürzung $x = \Theta/T$ schreiben wir statt (9):

$$\frac{U}{\Theta C_\infty} = \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Da andererseits

$$\frac{d}{dT} = -\frac{\Theta}{T^2} \frac{d}{dx} = -\frac{1}{\Theta} x^2 \frac{d}{dx},$$

erhalten wir für das Verhältnis C/C_∞ den Wert:

$$(11) \quad \frac{C}{C_\infty} = -3x^2 \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right].$$

Die Entwicklung von $1/e^\xi - 1$ nach Potenzen von ξ ist be-

kannt, sie läßt sich mit Hilfe der Bernouillischen Zahlen B darstellen in der Form¹⁾:

$$\frac{1}{e^{\xi} - 1} = \frac{1}{\xi} - \frac{1}{2} + \xi \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^{n-1} \frac{B_n}{(2n)!} \xi^{2n-2}.$$

Mittels dieser Darstellung erhält man durch Ausführung der in (11) angedeuteten Operationen für C/C_{∞} die Reihe:

$$(12) \quad \frac{C}{C_{\infty}} = 1 - 3 \sum_{n=1}^{n=\infty} (-1)^{n-1} \frac{B_n}{(2n)!} \frac{2n-1}{2n+3} x^{2n}.$$

Die ersten Bernouillischen Zahlen haben die Werte:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}, \\ B_6 = \frac{691}{2730}, \quad B_7 = \frac{7}{6}, \dots$$

Unter Benutzung dieser Werte kann man für (12) auch schreiben:

$$(12') \quad \frac{C}{C_{\infty}} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560} - \frac{x^6}{18144} + \frac{x^8}{633600} - \frac{x^{10}}{23068040} + \dots$$

Für die numerische Rechnung wurden von dieser Reihe nur die ersten vier Glieder benutzt. Sie ist dann mit weniger als 1 Proz. Fehler brauchbar für das Intervall $x = 0$ bis $x = 2$. Würde man die sechs ausgeschriebenen Glieder benutzen, so würde das Intervall mit demselben maximalen Fehler ausgedehnt werden können bis über $x = 3$.

b) Näherung für große Werte von x .

Für diesen Fall geht man am besten direkt von (10') aus. Berechnen wir wieder zuerst den Grenzwert für tiefe Temperaturen, d. h. also für sehr große Werte von x .

Das Glied $3x/e^x - 1$ verschwindet exponentiell, andererseits können wir im Integral die obere Grenze x durch ∞ ersetzen und erhalten dann für dasselbe den Zahlenwert:

1) Man vergleiche z. B. J. A. Serret, Cours de calcul différentiel et intégral, Paris 1886, 2. p. 213. Die Reihe konvergiert ebenso wie die aus derselben für C/C_{∞} erhaltenen nur für Werte der Variablen, welche kleiner wie 2π sind.

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = \int_0^{\infty} \xi^2 (e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \dots) d\xi$$

$$= 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right).$$

Die Reihe in der Klammer tritt schon in der Strahlungstheorie auf¹⁾; sie hat den Wert (B_2 ist wieder die zweite Bernouillische Zahl):

$$\frac{8\pi^4}{4!} B_2 = \frac{\pi^4}{90} = 1,0823.$$

Durch Einsetzen in (10') erhalten wir also für tiefe Temperaturen:

$$(13) \quad \frac{C}{C_{\infty}} = \frac{4}{5} \pi^4 \frac{1}{x^3} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\Theta^3} = 77,938 \frac{T^3}{\Theta^3}.$$

Hiermit wird der zweite in der Einleitung hervorgehobene Satz bestätigt.

Für genügend tiefe Temperaturen wird die spezifische Wärme proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur.

Außerdem kennen wir den Proportionalitätsfaktor; er hat nach (13) den Wert $77,938/\Theta^3$. Weder die Einsteinsche noch die Nernst-Lindemannsche Formel entsprechen diesem Gesetz; beide verlangen für die spezifische Wärme in der Nähe des absoluten Nullpunktes ein exponentielles Verschwinden. Wir werden im Folgenden an Hand des vorhandenen Beobachtungsmaterials die Richtigkeit von (13) bestätigen. Es mag nebenbei noch bemerkt werden, daß (13) nicht im Widerspruch zum Nernstschen Wärmesatze steht, da die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen noch genügend stark verschwindet, um dem Integral

$$\int_0^T \frac{C}{T} dT$$

einen endlichen Wert zu erteilen.

Die Proportionalität mit T^3 ist eine direkte Folge des Umstandes, daß die Anzahl der Schwingungen pro Schwingungs-

1) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, Leipzig 1906. p. 161.

zahlenintervall $d\nu$ der Größe $\nu^2 d\nu$ proportional zu setzen ist. Nun kommen einerseits bei tiefen Temperaturen hauptsächlich die langsameren Schwingungen in Betracht, andererseits werden wir die Proportionalität mit $\nu^2 d\nu$ aus den elastischen Gleichungen folgern, welche zur Berechnung der langsameren Schwingungen sicher ganz unanfechtbar sind. Wir können demnach schließen, daß die Proportionalität mit T^3 sich nicht allein für einatomige, sondern für alle Körper bei genügend tiefen Temperaturen ergeben wird.¹⁾

Um die Genauigkeit des Gesetzes (13) auch für höhere Temperaturen zu prüfen und zugleich für solche Bereiche die Formel (10') berechnen zu können, wollen wir auch hier die Reihenentwicklung berechnen, von der (13) das erste Glied ist. Entwickeln wir in (10') den Integranden nach Potenzen von $e^{-\xi}$, so erhalten wir

$$\frac{\xi^3}{e^\xi - 1} = \xi^3 e^{-\xi} (1 + e^{-\xi} + e^{-2\xi} + \dots) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \xi^3 e^{-n\xi}.$$

Andererseits findet man leicht durch partielle Integration

$$\begin{aligned} \int_0^x \xi^3 e^{-n\xi} d\xi &= \int_0^\infty \xi^3 e^{-n\xi} d\xi - \int_x^\infty \xi^3 e^{-n\xi} d\xi \\ &= \frac{6}{n^4} - x^4 e^{-nx} \left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right), \end{aligned}$$

so daß wir für das in (10') auftretende Integral schreiben können:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi &= 6 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^4} \\ &\quad - x^4 \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx} \left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right). \end{aligned}$$

1) Es sei noch bemerkt, daß es nach (13) keine Temperatur mehr geben kann, für welche bei tiefen Temperaturen die Strahlungsenergie größer wäre, wie die Energie der Atome, wie das sowohl nach der Einsteinschen wie nach der Nernst-Lindemannschen Formel für alle Körper der Fall ist, es sei denn, daß Körper existieren, deren charakteristische Temperatur Θ größer wie 135000° wäre.

Für C/C_∞ selbst ergibt (10') schließlich die Darstellung:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C}{C_\infty} = \frac{72}{x^3} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^4} \\ - 12x \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx} \left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right) - \frac{3x}{e^x - 1} \end{array} \right.$$

Ersetzen wir noch $\sum 1/n^4$ durch den früher angegebenen Wert $\pi^4/90$, so können wir statt (14) auch schreiben:

$$(14') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{C}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3} - \frac{3x}{e^x - 1} \\ - 12x \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-nx} \left(\frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right) \end{array} \right.$$

Man erhält für das ganze Intervall von $x=\infty$ bis $x=2$ eine Genauigkeit über 1⁰/₁₀₀, wenn man von der Summe höchstens die ersten vier Glieder berücksichtigt; bei einer Genauigkeit von 1 Proz. genügen schon höchstens drei Glieder. Von $x=12$ an ist mit einem kleineren Fehler als 1 Proz. C/C_∞ durch den Ausdruck $\frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3}$ allein darstellbar, d. h. von $T = \Theta/12$ bis $T = 0$ gilt die Proportionalität mit T^3 mit einer größeren Genauigkeit als 1 Proz.

Unter Benutzung von (12') und (14') wurden schließlich noch die Werte von C/C_∞ als Funktion von $x = \Theta/T$ berechnet. Sie sind in der Tab. I, p. 803 eingetragen, in welcher auch die Werte von $1/x = T/\Theta$ angegeben sind.

Um einen Vergleich mit den beiden anderen bis jetzt benutzten Formeln: die Einsteinsche

$$(15) \quad \frac{C}{C_\infty} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

und die Nernst-Lindemannsche

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2 e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2} \right\}$$

zu ermöglichen, sind in der vierten und sechsten Spalte auch die Werte dieser Funktionen eingetragen.¹⁾

1) Die Zahlenwerte wurden nicht neu gerechnet, sondern den Tabellen von B. Pollitzer: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach

Tabelle I.

$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$	$\frac{C}{C_{\infty}}$	$\frac{C}{C_{\infty}}$ Einstein	Ab- weichung in Proz.	$\frac{C}{C_{\infty}}$ Nernst- Lindemann	Ab- weichung in Proz.
0,250	4	0,997	0,994	- 0,3	0,997	0
0,333	3	0,994 ^b	0,989	- 0,5	0,994	0
0,500	2	0,988	0,979	- 0,9	0,988	0
0,667	1,5	0,978	0,959	- 1,9	0,977	- 0,1
1,000	1,0	0,952	0,920	- 3,3	0,951	- 0,1
1,111	0,9	0,941	0,902	- 4,1	0,939	- 0,2
1,250	0,8	0,926	0,878	- 5,2	0,924	- 0,2
1,429	0,7	0,904 ^b	0,841	- 7,0	0,904	0
1,667	0,6	0,872 ^b	0,799	- 8,3	0,873	0
2,000	0,5	0,825	0,724	- 12,2	0,823	- 0,2
2,500	0,4	0,745	0,610	- 18,1	0,744	- 0,1
3,333	0,3	0,607 ^b	0,428	- 29,5	0,615	+ 1,2
4,000	0,25	0,503	0,304	- 39,5	0,514	+ 2,2
4,021	0,2488	0,500	—	—	—	—
5,000	0,20	0,369	0,171	- 51,1	0,390	+ 5,7
6,667	0,15	0,213	0,0598	- 72,0	0,242	+ 13,6
10,00	0,10	0,0758	0,0045	- 94,2	0,0875	+ 15,4
13,33	0,075	0,0328	—	—	0,0284	- 13,4
20,00	0,050	0,00974	—	—	0,00227	- 76,3
40,00	0,025	0,00122	—	—	0,000000412	-100
∞	0	0	0	-100	0	-100

Die fünfte Spalte enthält die Abweichung zwischen den Werten der Einsteinschen und unserer Funktion (Spalte 4 bzw. Spalte 3) in Prozenten der letzteren. Wie man sieht, nimmt diese prozentuale Differenz schon verhältnismäßig bald erhebliche Werte an. Viel günstiger verhält sich in dieser Beziehung die Nernst-Lindemannsche Formel; bis $T/\Theta=0,4$ sind die Abweichungen beinahe unmerklich, sie sind indessen vorhanden und zwar sind sie negativ.¹⁾ Nur kommen sie bei der Genauigkeit der Tabelle kaum zum Vorschein. Bei $T/\Theta=0,4$ etwa verschwinden sie. Dann wird die prozentuale Differenz wieder größer und sie ist zuerst positiv, geht dann

dem Nernstschen Wärmetheorem, Stuttgart 1912, p. 165 entnommen bzw. durch Interpolation zwischen den dort angegebenen Zahlen berechnet.

1) Vgl. noch die Bemerkung auf p. 805, § 3.

aber wieder zurück, wird Null und erreicht schließlich sehr bald erhebliche negative Werte. Daß wir die Differenz in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu 100 Proz. rechnen müssen, kommt dadurch zustande, daß nach Einstein, sowie Nernst-Lindemann die spezifische Wärme exponentiell verschwinden soll, während sie nach unserer Formel nur verschwindet wie T^3 .

Schließlich haben wir noch in Fig. 1 die verschiedenen Kurven für C/C_∞ als Funktion von $1/x = T/\Theta$ aufgetragen. Die ausgezogene Kurve (1) entspricht unserer Formel (10'). Die Nernst-Lindemannsche Funktion wird durch Kurve (2) dargestellt, welche wir, um sie besser von (1) zu

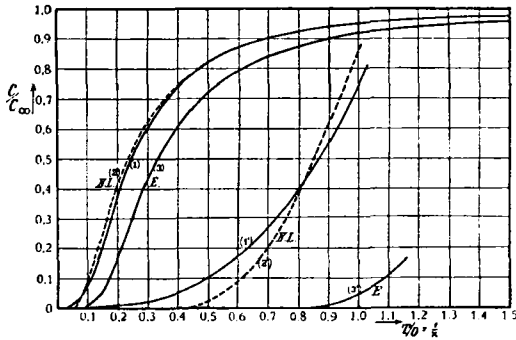


Fig. 1.

unterscheiden, gestrichelt eingetragen haben. Die Kurve (3) stellt die Einsteinsche Funktion dar. Der Spalte (7) entsprechend sollte die Nernst-Lindemannsche Funktion zuerst unterhalb, dann oberhalb und nachher wieder unterhalb der Kurve (1) verlaufen. Bei der Genauigkeit der Figur fallen aber beide Kurven im ersten Intervall zusammen. Die Einsteinsche Funktion ist durchweg kleiner wie (10'). Die Verhältnisse für tiefe Temperaturen kommen bei dem angenommenen Maßstab sehr schlecht zur Darstellung. Wir haben deshalb in derselben Fig. 1 noch die unteren Teile der drei Kurven über zehnfach vergrößerte Abszissen in einem zehnfach vergrößerten Maßstabe aufgetragen. Die Nummern (1'), (2'), (3') entsprechen den Nummern (1), (2), (3) der ganzen Kurven.

§ 3. Versuch einer Begründung der Nernst-Lindemannschen Form der Funktion für C/C_∞ .

Die Nernst-Lindemannsche Funktion hat sich in einem großen Temperaturbereich so gut zur Darstellung der Beobachtungen bewährt, daß sich von selbst die Überzeugung aufdrängt, daß dieselbe mit der theoretisch begründeten Formel in einem einfachen, wenn auch vielleicht mehr äußerlichen Zusammenhange stehen müsse. Wir wollen im folgenden zeigen, in welchem Sinne man dieselbe als angenäherte Darstellung für unsere Funktion auffassen kann.

Nach unseren Überlegungen gilt für C/C_∞ die Formel (10')

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1};$$

die Nernst-Lindemannsche Formel lautet mit derselben Bezeichnung $x = \Theta/T$:

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2 e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2} \right\}.$$

Wir wollen nun an der Einführung von $x/2$ neben x festhalten und uns die folgende Frage vorlegen. Macht man für C/C_∞ den Ansatz

$$(16) \quad \frac{C}{C_\infty} = a \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + b \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2 e^{x/2}}{(e^{x/2} - 1)^2},$$

wie muß man dann die beiden Konstanten a und b wählen, damit das Integral der Differenz von (10') und (16), erstreckt über den Temperaturbereich von $T = 0$ bis $T = \infty$, verschwindet? Graphisch bedeutet, daß also mit Bezug auf Fig. 1, daß die zwischen den beiden Kurven (1) und (2) eingeschlossene Fläche mit Rücksicht auf die Vorzeichen im ganzen den Inhalt Null haben soll.¹⁾

1) Nach der Figur sieht es so aus, als ob in der Zeichnung die Forderung nicht erfüllt wäre. Die Ursache liegt darin, daß bei dem angenommenen Maßstabe die negativen Differenzen, welche tatsächlich für hohe Temperaturen vorhanden sind, nicht mehr zur Darstellung gebracht werden können. Von dem Vorhandensein derselben überzeugt man sich

Das Temperaturintegral von (10') ist nichts weiter als der Energieinhalt, der schon in (9) berechnet wurde, dividiert durch $C_\infty = 3Nk$. Dasselbe hat also unter konsequenter Benutzung der Abkürzung $x = \Theta/T$ den Wert

$$(17) \quad \Theta \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Das entsprechende Integral von (16), das eine ähnliche Bedeutung hat, ist

$$(17') \quad \Theta \left\{ \frac{a}{e^x - 1} + \frac{b/2}{e^{x/2} - 1} \right\}.$$

Wollen wir nun unserer Forderung genügen, so muß also die Differenz der beiden Werte (17) und (17') nach Einsetzen der Grenzen $T=0$ und $T=\infty$ verschwinden, d. h. es muß sein:

$$(18) \quad \left[\frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{a}{e^x - 1} - \frac{b/2}{e^{x/2} - 1} \right]_{T=0}^{T=\infty} = 0.$$

Nun gehört zu $T=0$ der Wert $x=\infty$, für diesen verschwindet aber der Klammerwert von (18). Andererseits gehört

am besten auf Grund der Reihenentwickelungen für große Werte von T , d. h. kleine Werte von x . Nach (12') gilt für unsere Funktion

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560}.$$

Für die Nernst-Lindemannsche Funktion erhält man leicht unter Benutzung der in § 2 für $1/e^\xi - 1$ angegebenen Entwicklung:

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{5}{96} x^2 + \frac{17}{7680} x^4.$$

Bringen wir die Koeffizienten unserer Funktion auf dieselben Nenner, so erhalten wir

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{4,8}{96} x^2 + \frac{13,71}{7680} x^4.$$

Da $5 > 4,8$, so ist der Wert der Nernst-Lindemannschen Funktion, wie behauptet, zunächst kleiner wie der Wert der unserigen. Dadurch, daß andererseits $17 > 13,71$, wird durch die Entwickelungen auch schon angedeutet, daß die Ordinaten für noch kleinere Temperaturen einander wieder gleich werden, wie wir das ja früher gefunden haben, für T/Θ etwa gleich 0,4.

zu $T = \infty$ der Wert $x = 0$. Für kleine Werte von x gelten für unsere Größen die Entwicklungen:

$$\frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{3}{x^4} \int_0^x \left(\xi^2 - \frac{1}{2} \xi^3 + \dots \right) d\xi = \frac{1}{x} - \frac{3}{8} + \dots,$$

$$\frac{a}{e^x - 1} = \frac{a}{x} - \frac{a}{2} + \dots,$$

$$\frac{b/2}{e^{x/2} - 1} = \frac{b}{x} - \frac{b}{4} + \dots,$$

wobei wir nur die Glieder berücksichtigt haben, welche für $x = 0$ unendlich werden oder doch endlich bleiben. Die Bedingung (18) läßt sich jetzt schreiben:

$$(18) \quad \lim_{x=0} \left[\left(\frac{1}{x} - \frac{3}{8} \right) - a \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} \right) - b \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{4} \right) \right] = 0,$$

d. h. a und b müssen den beiden Gleichungen genügen:

$$(19) \quad \begin{cases} a + b = 1, \\ \frac{a}{2} + \frac{b}{4} = \frac{3}{8}. \end{cases}$$

Hieraus folgt:

$$(20) \quad a = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{2},$$

d. h. eben diejenigen Werte von a und b , welche Nernst und Lindemann in ihrer Formel benutzen.

Wir können demnach behaupten, daß, sofern unsere Formel als richtig angesehen wird, die Nernst-Lindemannsche Formel eine Näherung für dieselbe abgibt im obigen Sinne.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung.

In diesem Paragraphen soll durch einige Kurvenbilder die Übereinstimmung unserer Formel mit den Beobachtungen an Diamant, Aluminium, Kupfer, Silber und Blei veranschaulicht werden. Nebenbei ergibt sich die Richtigkeit der Aussage, wonach bei tiefen Temperaturen die spezifische Wärme proportional T^3 werden soll. Die beobachteten Werte entnehmen wir den Tabellen von Nernst-Lindemann.¹⁾ Dieselben ent-

1) W. Nernst-Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochem. p. 817. 1911.

halten die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p . Die Umrechnung auf die spezifische Wärme $C_v = C$ bei konstantem Volumen geschah nach der ebendort angegebenen Formel:

$$(21) \quad C_v = C_p - A C_p^2 T,$$

in welcher A eine Konstante bedeutet, welche für Al, Cu, Ag und Pb der dortigen Tabelle entnommen wurde. Für Diamant geschah die Umrechnung nach der anderen dort angegebenen Formel

$$(21') \quad C_v = C_p - A_0 C_p^2 \frac{T}{T_s},$$

in welcher $A_0 = 0,0214$ und T_s die Schmelztemperatur bedeutet, für welche auch wir $T_s = 3600^\circ$ annehmen.

Es folgen nun zunächst die Tabellen, in denen zusammengestellt sind: die Temperatur T , die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p , die Größe ΔC_p nach (21) oder (21'), welche man von C_p subtrahieren muß, um C_v zu bekommen, die spezifische Wärme bei konstantem Volumen C_v und schließlich das Verhältnis C_v/C_∞ . Für C_∞ wurde dabei der Wert $C_\infty = 5,955$ cal. angenommen.

Tabelle II.

Diamant ($T_s = 3600^\circ$).

T	C_p	ΔC_p	C_v	C_v/C_∞
30	0,00	—	0,00	0,000
42	0,00	—	0,00	0,000
88	0,03	—	0,03	0,005
92	0,03	—	0,03	0,005
205	0,62	—	0,62	0,104
209	0,66	—	0,66	0,111
220	0,72	—	0,72	0,121
222	0,76	—	0,76	0,128
232	0,86	—	0,86	0,145
243	0,95	—	0,95	0,160
262	1,14	—	1,14	0,191
284	1,35	—	1,35	0,227
306	1,58	—	1,58	0,266
331	1,84	0,01	1,83	0,308
358	2,12	0,01	2,11	0,354
413	2,66	0,02	2,64	0,444
1169	5,45	0,21	5,24	0,880

Tabelle III.

Aluminium ($A = 2,2 \cdot 10^{-5}$).

T	C_p	ΔC_p	C_v	C_v / C_∞
32,4	0,25	—	0,25	0,042
35,1	0,33	—	0,33	0,055
88,0	2,41	0,01	2,40	0,408
86,0	2,52	0,01	2,51	0,421
88,3	2,62	0,01	2,61	0,438
137	3,97	0,04	3,93	0,660
235	5,32	0,15	5,17	0,868
331	5,82	0,25	5,57	0,935
438	6,10	0,35	5,75	0,966
555	6,48	0,52	5,98	1,005

Tabelle IV.

Kupfer ($A = 1,3 \cdot 10^{-5}$).

T	C_p	ΔC_p	C_v	C_v / C_∞
23,5	0,22	—	0,22	0,037
27,7	0,32	—	0,32	0,054
33,4	0,54	—	0,54	0,092
87,0	3,33	0,01	3,32	0,558
88,0	3,38	0,01	3,37	0,566
137	4,57	0,04	4,53	0,761
234	5,59	0,09	5,50	0,924
290	5,79	0,13	5,66	0,951
323	5,90	0,15	5,75	0,966
450	6,09	0,22	5,87	0,985

Tabelle V.

Silber ($A = 2,5 \cdot 10^{-5}$).

T	C_p	ΔC_p	C_v	C_v / C_∞
35,0	1,58	—	1,58	0,266
39,1	1,90	—	1,90	0,319
42,9	2,26	—	2,26	0,380
45,5	2,47	0,01	2,46	0,413
51,4	2,81	0,01	2,80	0,470
53,8	2,90	0,01	2,89	0,502
77,0	4,07	0,03	4,04	0,678
100	4,86	0,06	4,80	0,806
200	5,78	0,17	5,61	0,944
273	6,00	0,25	5,75	0,965
331	6,01	0,30	5,71	0,960
535	6,46	0,56	5,90	0,990
589	6,64	0,65	5,99	1,006

Tabelle VI.

Blei ($A = 3,0 \cdot 10^{-6}$). ¹⁾

T	C_p	ΔC_p	C_v	C_v/C_∞
23,0	2,96	0,01	2,95	0,495
28,3	3,92	0,01	3,91	0,656
36,8	4,40	0,02	4,38	0,735
38,1	4,45	0,02	4,43	0,744
85,5	5,65	0,08	5,57	0,935
90,2	5,71	0,09	5,62	0,945
200	6,13	0,22	5,91	0,993
273	6,31	0,34	5,97	1,002
290	6,33	0,35	5,98	1,004
332	6,41	0,41	6,00	1,007
409	6,61	0,54	6,07	1,02

In Fig. 2 sind die Verhältnisse bei Diamant dargestellt, und zwar wurde dieser Fall dazu benutzt, die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Formeln einigermaßen zu erproben. Das geschah folgendermaßen. Der Wert $C/C_\infty = 0,880$ bei $T = 1169^\circ$ wurde als absolut richtig angenommen und aus diesem Werte *allein* die charakteristische Temperatur Θ berechnet, einmal unter der Voraussetzung, daß die Einsteinsche Formel richtig sei, dann unter der Voraussetzung, daß die Nernst-Lindemannsche richtig sei und drittens unter Zugrundelegung unserer Formel.²⁾ Es wurde gefunden:

$$C/C_\infty = 0,880 \text{ bei } T = 1169^\circ$$

entspricht nach

Einstein	$\Theta = 1450^\circ$
Nernst-Lindemann	$\Theta = 1884^\circ$
unserer Formel	$\Theta = 1895^\circ$

Man bemerkt, daß für Θ in den zwei letzten Fällen Zahlen gefunden werden, welche bis auf ca. $\frac{1}{2}$ Proz. übereinstimmen.

1) Die Konstante A zur Umrechnung von C_p auf C_v scheint etwas zu niedrig gegriffen. Wir haben aber absichtlich keine Änderung an der von Nernst und Lindemann angegebenen Zahl angebracht.

2) Man braucht die Rechnungen natürlich nicht mehr wirklich auszuführen, sondern kann in der Tabelle des § 2 interpolieren. Um ganz sicher zu gehen, haben wir in diesem Falle aber die Interpolation vermieden und neu gerechnet.

Das ist durchweg der Fall, so daß erfreulicherweise die schon von Nernst-Lindemann für Θ berechneten Werte keine wesentliche Änderung mehr erfahren.

Mit diesen drei Werten von Θ wurde dann mit Hilfe der Tab. I die drei Kurven der Fig. 2 gezeichnet. Die in Tab. II aufgeführten beobachteten Werte wurden als Kreuze eingetragen. Die mit E bezeichnete Kurve ist die Einsteinsche,

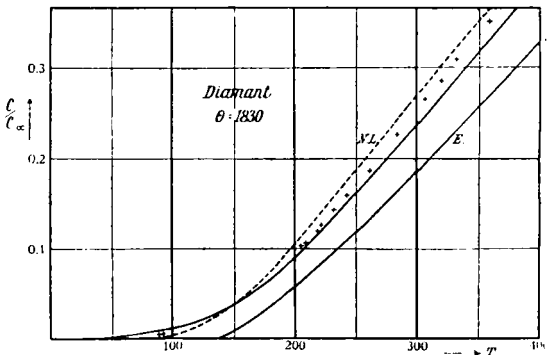


Fig. 2.

wie man sieht, verläuft sie erheblich zu niedrig. Die gestrichelte mit N.L. bezeichnete Kurve entspricht dem Nernst-Lindemannschen, die ausgezogene, nicht bezeichnete Kurve unserem theoretischen Gesetz. Erstere verläuft etwas zu hoch, letztere etwas zu niedrig; in Anbetracht der Berechnungsart von Θ ist aber die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen.

Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß erstens der Wert $C/C_\infty = 0,880$ bei $T = 1169^\circ$ an sich nicht so besonders sicher ist, die Korrektur auf C_v beträgt ja schon 4 Proz. und ist außerdem unter Benutzung des hypothetischen Schmelzpunktes $T_s = 3600^\circ$ berechnet. Zweitens kann man natürlich durch eine etwas andere Wahl von Θ eine erheblich bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen erreichen. $\Theta = 1830^\circ$ würde den Anforderungen gerecht werden. Um indessen die Figur nicht weiter zu komplizieren, haben wir davon abgesehen, letztere Kurve noch einzutragen.

Die Figg. 3, 4, 5, 6 enthalten die beobachteten Werte für Aluminium, Kupfer, Silber, Blei, als Kreuze eingezeichnet

und die zugehörige theoretische Kurve nach unserer Formel bzw. nach Tab. I berechnet. Die Figuren dürften ohne weiteres verständlich sein; sie zeigen durchweg eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

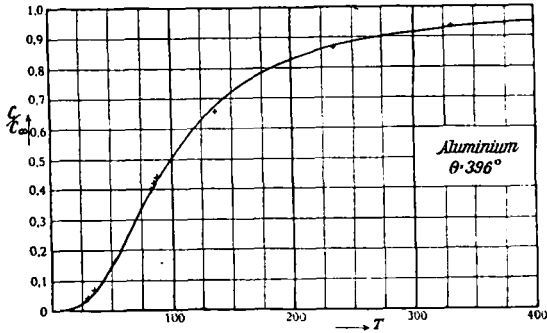


Fig. 3.

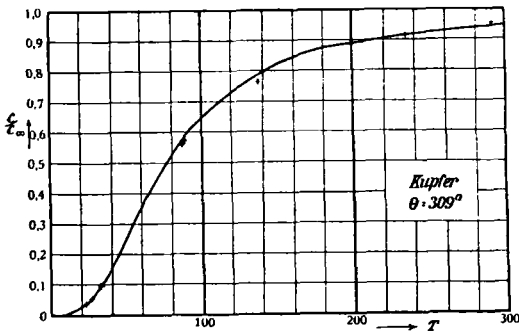


Fig. 4.

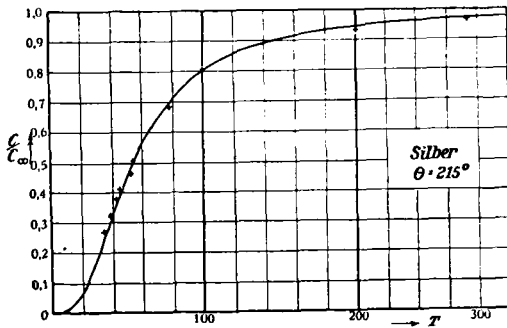


Fig. 5.

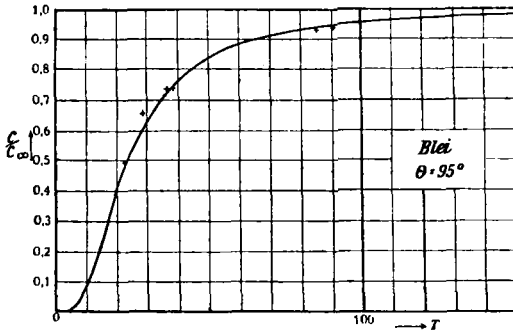


Fig. 6.

Um dem Bedürfnis nach einer möglichst eingehenden Diskussion gerecht zu werden, haben wir schließlich noch folgende Probe gemacht. Unter Benutzung von den in Tab. I für unsere Formel angegebenen Zahlen wurde bei Silber durch lineare Interpolation zu jedem beobachteten Werte von C/C_∞ und T das zugehörige θ berechnet.

Das Resultat enthält folgende Tab. VII:

Tabelle VII.

T	C/C_∞	θ	Δ
35,0	0,266	210	-3,5
39,1	0,319	212	-1,5
42,9	0,380	210	-3,5
45,5	0,413	210	-3,5
51,4	0,470	216	+2,5
53,8	0,502	215	+1,5
77,0	0,678	218	+4,5
100	0,806	210	-3,5
200	0,944	216	+2,5
273	0,965	218	+4,5
331	0,960	238	—
535	0,990	236	—
589	1,006	—	—

Die zehn ersten Zahlen für θ stimmen recht gut untereinander. Die Abweichungen Δ von ihrem Mittelwert 213,5, welche in der letzten Spalte angeführt sind, mögen das be-

stätigen. Weniger gut stimmen die elfte und zwölfte Zahl. Indessen muß man bedenken, daß hier die Korrektion auf C_p schon recht erheblich ist (vgl. Tab. V). Außerdem scheint bei $T = 331^\circ$ ein Beobachtungsfehler vorzuliegen, da sich hier C/C_∞ kleiner ergibt als für $T = 273^\circ$. Die letzte Zahl für C/C_∞ bei $T = 589^\circ$ konnte überhaupt nicht zu einer Berechnung von Θ verwandt werden, da C/C_∞ sich (nach Korrektion auf die spezifische Wärme bei konstantem Volumen) immer noch um 6 Promille größer ergibt als der äußerste theoretisch zulässige Dulong-Petitsche Wert.

Schließlich haben wir noch eine Frage zu erledigen, welche für unsere Theorie von besonderer Wichtigkeit ist. Läßt das vorhandene Zahlenmaterial schon erkennen, daß unsere Behauptung die spezifische Wärme sei bei tiefen Temperaturen proportional T^3 , richtig ist? Wir müssen diese Frage in bejahendem Sinne beantworten, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle VIII.

	T	C/C_∞	Θ	Θ
Diamant	205	0,104	1860	1830
Aluminium	32,4	0,0420	398	396
Kupfer	23,5	0,037	302	309

In Spalte 2 und 3 stehen je eine Beobachtung für C/C_∞ bei tiefer Temperatur (vgl. die früheren Tabellen). Früher fanden wir nun in diesem Grenzfalle für C/C_∞ die Darstellung:

$$\frac{C}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\Theta^3} = 77,94 \frac{T^3}{\Theta^3}.$$

Bei genügend tiefen Temperaturen sollen wir also Θ berechnen können nach der Formel

$$\Theta = \left(77,94 \frac{C_\infty}{C} \right)^{1/3} T.$$

Das geschah; das Resultat zeigt Spalte 4. Spalte 5 enthält zum Vergleich die Werte von Θ , welche bei der Zeichnung der früheren Kurven zugrunde gelegt wurden. Wie man sieht ist die Übereinstimmung sehr gut.

Immerhin dürfte es als sehr erwünscht erscheinen, an einer Reihe von Beobachtungen bei einer einzelnen Substanz die Gültigkeit der Proportionalität mit T^3 zu prüfen. Diamant

wäre für solche Versuche wohl am geeignetsten, da der Temperaturbereich, in dem zu messen wäre, verhältnismäßig leicht zugänglich ist. Er erstreckt sich von $T=0$ bis etwa $T=200$. Auch sei noch darauf hingewiesen, daß ebenso wie die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient bei tiefen Temperaturen proportional T^3 sein muß, sofern man nach Grüneisen die Proportionalität jener beiden Größen zugibt.¹⁾

§ 5. Die Berechnung der charakteristischen Temperatur Θ aus den elastischen Konstanten.

In § 1 haben wir eine Größe F angegeben, berechenbar aus Dichte ρ , Kompressibilität κ und Verhältnis von Querdehnung zu Längsdehnung σ , mit der die Grenzschwingungszahl ν_m unseres elastischen Spektrums in einfacher Weise zusammenhängt.

Wir fanden nämlich

$$\nu_m = \left(\frac{3N}{VF} \right)^{1/2}$$

und

$$F = \frac{4\pi}{3} \rho^{3/2} \kappa^{3/2} \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right].$$

Für die Begründung dieser Formel verweisen wir auf den zweiten Teil.

Aus ν_m und den beiden universellen Konstanten h und k wurde in Gleichung (7) eine Größe Θ

$$\Theta = \frac{h \nu_m}{k}$$

zusammengestellt, welche die Rolle einer für den Körper charakteristischen Temperatur spielt und die einzig, wie wir gesehen haben, für den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur maßgebend ist. Je höher Θ , bei um so höherer Temperatur T fangen die Körper an, Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz zu zeigen.

Ersetzen wir in dem Ausdruck von Θ die Grenzschwingungszahl ν_m durch ihre Darstellung in N , V und F , so kommt:

$$(22) \quad \Theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3N}{VF} \right)^{1/2}.$$

1) Wir vernachlässigen dabei die Differenz zwischen C_p und C_v , was bei den Temperaturen, welche hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässig ist.

Nehmen wir von dem betreffenden Körper ein Stück, dessen Masse dem Atomgewicht M gleich ist, so ist die Zahl N der Atome für alle einatomigen Körper dieselbe und hat den Wert $N = 5,66 \cdot 10^{23}$.¹⁾ Andererseits ist

$$V = \frac{M}{\rho},$$

so daß wir statt (22) schreiben können

$$(23) \quad \Theta = \frac{h}{k} N^{1/3} \left(\frac{3 \rho}{MF} \right)^{1/3} = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{M^{1/3} \rho^{1/6} \kappa^{1/2}} \frac{1}{f^{1/3}(\sigma)},$$

wenn wir mit $f(\sigma)$ den Ausdruck

$$(24) \quad f(\sigma) = 2 \left(\frac{2}{3} \frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \right)^{3/2}$$

bezeichnen.

Setzen wir schließlich noch

$$N = 5,66 \cdot 10^{23}, \quad h = 7,10 \cdot 10^{-27}, \quad k = 1,47 \cdot 10^{-16},$$

so wird

$$(23') \quad \Theta = \frac{35,74 \cdot 10^{-4}}{M^{1/3} \rho^{1/6} \kappa^{1/2}} \frac{1}{f^{1/3}(\sigma)}.$$

Bekanntlich hat Einstein zuerst auf einen Zusammenhang zwischen „der Eigenschwingungszahl des Atoms“ und den elastischen Konstanten hingewiesen.²⁾ Berechnet man aus seiner Eigenschwingungszahl durch Multiplikation mit h/k die zugehörige charakteristische Temperatur Θ , so findet man:

$$(25) \quad \Theta = \frac{7,89 \cdot 10^{-4}}{M^{1/3} \rho^{1/6} \kappa^{1/2}}.$$

Abgesehen von der Verschiedenheit der Bedeutung der Einsteinschen einfachen Schwingungszahl des Atoms und unserer Grenzschwingungszahl, weichen die beiden Formeln in zweifacher Weise voneinander ab. Erstens sind die Zahlenfaktoren verschieden, zweitens fehlt bei der Einsteinschen Formel der von dem Verhältnis σ von Querdehnung zu Längsdehnung abhängige Faktor $1/f^{1/3}(\sigma)$. Prüfen wir jetzt die beiden Formeln an Hand des Erfahrungsmateriales über die elastischen

1) Wir benutzen (auch für h und k) die Werte, welche neuerdings von Paschen-Gerlach angegeben wurden: Ann. d. Phys. 38. p. 41. 1912.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 34. p. 170. 1911.

Konstanten und über die spezifische Wärme. Diesem Zwecke dient Tab. IX.

Tabelle IX.

	M	ρ	$\kappa \cdot 10^{12}$	$f(\sigma)$	Θ (23')	Θ (Spez. W.)	Θ (25)
Al	27,1	2,71	1,36	10,2	399	396	192
Cu	63,6	8,96	0,74	10,5	329	309	159
Ag	107,9	10,53	0,92	15,4	212	215	117
Au	197,2	19,21	0,60	24,7	166	—	—
Ni	58,7	8,81	0,57	7,38	435	—	—
Fe	55,9	7,85	0,62	5,86	467	—	—
Cd	112,4	8,63	2,4	7,89	168	—	—
Sn	119,0	7,28	1,9	8,50	185	—	—
Pb	207,1	11,32	2,0	61,0	72	95	63
Bi	208,0	9,78	3,2	8,98	111	—	—
Pd	106,7	11,96	0,57	18,8	204	—	—
Pt	195,0	21,39	0,40	17,1	226	—	—

In Spalte 1 steht der Name des Metalles, Spalte 2 enthält die Atomgewichte M , Spalte 3 die Dichten ρ , Spalte 4 und 5 bzw. die Kompressibilität κ und den Wert der Funktion $f(\sigma)$ aus Gleichung (24). Die Werte für κ und σ wurden den Beobachtungen von Grüneisen entnommen.²⁾ In Spalte 6 stehen die Werte der charakteristischen Temperatur Θ , welche man nach unserer Formel (23') hieraus berechnen kann. Zum Vergleich sind dann in Spalte 7 diejenigen Werte von Θ eingetragen, welche dem Verlauf der Kurven für die spezifische Wärme angepaßt sind (vgl. den vorigen § 4). Man sieht, die Übereinstimmung ist für Al und Ag sehr gut, für Cu immer noch gut. Weniger gut ist sie für Pb, der Fehler beträgt da etwa 20 Proz. Bedenkt man, daß die elastischen Konstanten und die spezifische Wärme von verschiedenen Beobachtern, also nicht am selben Metallstück gemessen wurden, daß Blei in elastischer Hinsicht weniger zuverlässig ist und gerade bei diesem Metall außerdem eine verhältnismäßig starke Veränderlichkeit des elastischen Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen zu erwarten ist, so kann die Übereinstimmung der beiden Zahlenreihen im ganzen als gut bezeichnet werden.

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 22. p. 838. 1907; 25. p. 845. 1908.

Zur Prüfung der Einsteinschen Formel (25) dient Spalte 8. Man sieht, daß die so berechneten Werte nur ganz grob den allgemeinen Gang der Θ -Werte angeben. Von einer numerischen Übereinstimmung ist aber nicht die Rede. Die Werte sind alle erheblich zu klein. Das kann weiter nicht befremden, da die betreffenden Einsteinschen Überlegungen ihrer ganzen Anlage nach nur die Größenordnung von Θ liefern können, was sie immerhin so tun, daß schon nach der Einsteinschen Arbeit kein Zweifel mehr an dem Zusammenhang von Θ mit der Kompressibilität bestehen konnte. Überdies darf man nicht vergessen, daß die der Einsteinschen Formel angepaßten Werte von Θ nicht zusammenfallen mit denjenigen, welche für die Nernst-Lindemannsche oder für unsere Formel möglichst günstig gewählt sind.

Teil II.

§ 6. Das elastische Problem. Grundgleichungen. Einführung von Potentialen.

Im vorhergehenden Teile haben wir unsere Entwicklungen gestützt auf das „Spektralgesetz“ eines elastischen Körpers. Bis zum § 5 benutzten wir nur den Satz, daß die Anzahl Eigenschwingungen eines solchen Körpers im Schwingungszahlenbereich $d\nu$ der Größe $\nu^2 d\nu$ proportional ist. Die Berechnung des Proportionalitätsfaktors dieses Gesetzes aus den elastischen Konstanten spielte erst eine Rolle im § 5, wo wir die Frage behandelten, inwieweit der Verlauf der spezifischen Wärme auf Grund von Messungen über die elastischen Konstanten vorhergesagt werden kann. Wir müssen jetzt noch den Beweis für die Richtigkeit des benutzten Verteilungsgesetzes nachliefern.

Wir wissen schon, daß für unsere Zwecke die Form des elastischen Körpers, welche wir der Rechnung zugrunde legen, keinen Einfluß auf das Schlußresultat haben kann. Tatsächlich bleibt uns keine Wahl, die Kugelform ist die einzige, für die man bisher das Problem der Lösung der elastischen Differentialgleichungen streng behandeln kann.¹⁾ Man kann

1) Vgl. A. E. H. Love, Lehrbuch der Elektrizität. Übersetzung von Timpe, Leipzig 1907. p. 320 und die dort angegebene Literatur.

zwar zeigen, daß es zur Berechnung des Verteilungsgesetzes nicht nötig ist, die Randwertaufgabe in aller Strenge zu lösen, indessen wollen wir diese Möglichkeit hier nicht weiter diskutieren und müssen uns demnach an den Fall einer kugelförmigen Begrenzung des Körpers halten. Die Kugel soll uns ein Bild abgeben für einen warmen Körper im Wärmegleichgewicht, wir müssen also die Oberflächenbedingungen so wählen, daß die Kugel weder Energie abgibt, noch solche von außen bekommt. Da keine Strahlung zu berücksichtigen ist, könnten wir das erreichen, indem wir vorschreiben, daß die Oberfläche der Kugel kräftefrei ist; ebensogut aber können wir auch die Kräfte so wählen, daß keine Bewegungen der Kugeloberfläche mehr möglich sind. Dann bildet die Kugel ebenfalls ein vollständig abgeschlossenes System. Mit letzterer Bedingung, daß also die Verschiebungen an der Kugeloberfläche verschwinden, wollen wir im folgenden rechnen.

Nennen wir die Verschiebung eines Punktes im Innern der Kugel \mathfrak{B} , die beiden elastischen Konstanten λ und μ , die Dichte ρ und die Zeit t , so lautet bekanntlich die elastische Differentialgleichung:

$$(26) \quad (\lambda + 2\mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{B} - \mu \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{B} - \rho \frac{\partial^2 \mathfrak{B}}{\partial t^2} = 0.$$

Die beiden Konstanten λ und μ hängen bekanntlich mit den beiden praktisch gebräuchlichen: Elastizitätsmodul E und Verhältnis Querdehnung zu Längsdehnung σ so zusammen, daß

$$(27) \quad \lambda = E \frac{\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)}.$$

Wir erinnern weiter noch daran, daß aus λ und μ bzw. E und σ die Kompressibilität κ berechnet werden kann nach der Formel:

$$(28) \quad \kappa = \frac{1}{\lambda + \frac{2}{3}\mu} = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E} \cdot 1)$$

Wir zerlegen \mathfrak{B} in einen wirbelfreien Teil \mathfrak{B}_1 und einen quellenfreien Teil \mathfrak{B}_2 und schreiben deshalb

$$(29) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2 = \operatorname{grad} P + \operatorname{rot} \mathfrak{A}.$$

1) Vgl. A. E. H. Love, l. c. p. 123. Man bedenke, daß der dort definierte Kompressionsmodul k gleich dem reziproken Werte der Kompressibilität κ ist.

Hierbei ist also P ein skalares Potential, \mathfrak{A} ein Vektorpotential.

Mit Rücksicht auf (26) kann man nun erstens P so bestimmen, daß es der Gleichung

$$(30) \quad (\lambda + 2\mu) \Delta P - \rho \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0$$

genügt.

Für \mathfrak{A} gilt eine ähnliche Gleichung, indessen ist es bequemer, die Substitution von $\mathfrak{B}_2 = \text{rot } \mathfrak{A}$ in (26) nur zur Hälfte auszuführen, indem man nur in das nach der Zeit differenzierte Glied einsetzt und demnach \mathfrak{A} zu definieren durch die beiden Gleichungen

$$(31) \quad \begin{cases} -\frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} = \text{rot } \mathfrak{B}_2, \\ \mathfrak{B}_2 = \text{rot } \mathfrak{A}, \end{cases}$$

Man hat so den Vorteil, daß die Gleichungen jetzt analog gebaut sind wie die Maxwell'schen Gleichungen für das elektromagnetische Feld, deren Integration für Kugelkoordinaten ja in eine sehr bequeme Form gebracht werden kann.

Wir wollen nur zeitlich periodische Zustände untersuchen und setzen deshalb

$$(32) \quad P = \Phi e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{A} = \mathfrak{B} e^{i\omega t}.$$

Die Größe ω bedeutet dann die Schwingungszahl in 2π sec und ist also gleich $2\pi\nu$.

Ebenso setzen wir

$$(33) \quad \mathfrak{B}_1 = v_1 e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{B}_2 = v_2 e^{i\omega t},$$

dann gelten zur Bestimmung von v_1 die Gleichungen

$$(34) \quad \begin{cases} \Delta \Phi + \frac{\rho \omega^2}{\lambda + 2\mu} \Phi = 0, \\ v_1 = \text{grad } \Phi, \end{cases}$$

und zur Bestimmung von v_2 :

$$(35) \quad \begin{cases} -\rho \frac{\omega^2}{\mu} \mathfrak{B} = -\text{rot } v_2, \\ v_2 = \text{rot } \mathfrak{B}. \end{cases}$$

Die Gleichungen (34) sind fertig zum Gebrauch; zur Verwertung von (35) aber empfiehlt sich noch eine Umformung,

wie ich sie bei der Behandlung des entsprechenden elektromagnetischen Problems benutzt habe.¹⁾ Indem man \mathfrak{B} mit der magnetischen Feldstärke H , v_2 mit der elektrischen Feldstärke E in Parallele setzt und die Konstanten

$$\frac{i\mu\omega}{c} \text{ bzw. } \left(\frac{i\varepsilon\omega}{c} + \frac{\sigma}{c} \right)$$

durch die Werte $-(\rho\omega^2/\mu)$ bzw. 1 ersetzt, erhält man folgendes Resultat. Führt man Kugelkoordinaten r, ϑ, φ ein und definiert zwei skalare Größen Π und Ψ durch die Gleichungen:

$$(36) \quad \begin{cases} \Delta \Pi + \frac{\rho\omega^2}{\mu} \Pi = 0, \\ \Delta \Psi + \frac{\rho\omega^2}{\mu} \Psi = 0, \end{cases}$$

so findet man zwei voneinander unabhängige die Grundgleichungen befriedigende Darstellungen für die Komponenten von v_2 , indem man setzt, entweder:

$$(37) \quad \begin{cases} (v_2)_r = 0, \\ (v_2)_\vartheta = -\frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} r \Pi, \\ (v_2)_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} r \Pi, \end{cases} \quad \left(\Delta \Pi + \frac{\rho\omega^2}{\mu} \Pi = 0 \right)$$

oder

$$(37') \quad \begin{cases} (v_2)_r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \Psi + \frac{\rho\omega^2}{\mu} r \Psi, \\ (v_2)_\vartheta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \vartheta} r \Psi, \\ (v_2)_\varphi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \varphi} r \Psi. \end{cases} \quad \left(\Delta \Psi + \frac{\rho\omega^2}{\mu} \Psi = 0 \right)$$

Zur bequemen Übersicht sind auch die Differentialgleichungen für Π und Ψ wiederholt; in derselben Absicht möge auch (34), die Definition der dritten Bewegungsart, nochmals jetzt in Koordinatenform angegeben werden:

$$(38) \quad \begin{cases} (v_1)_r = \frac{\partial \Phi}{\partial r}, \\ (v_1)_\vartheta = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta}, \\ (v_1)_\varphi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}, \end{cases} \quad \left(\Delta \Phi + \frac{\rho\omega^2}{\lambda + 2\mu} \Phi = 0 \right).$$

1) Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. 30. p. 61ff. 1909.

§ 7. Die Grenzbedingungen.

Wie im vorigen § 6 auseinandergesetzt wurde, wollen wir als Grenzbedingung an der Kugeloberfläche $r = a$ vorschreiben, daß die Verschiebung verschwindet. Mit dem aus dem Potential II nach (37) zu berechnenden Werten von $v = v_2$ ist diese Grenzbedingung ohne weiteres zu erfüllen, indem man festsetzt, daß für $r = a$ das Potential II verschwindet:

$$(39) \quad [II]_{r=a} = 0.$$

Dagegen ist es unmöglich, Ψ oder Φ so zu bestimmen, daß die Grenzbedingungen für v_2' und für v_1 einzeln erfüllt sind. Das gelingt nur für die Summe $v_2' + v_1$. Nehmen wir also die Summation vor, so folgert man aus den zwei letzten Gleichungen von (37') und den zwei letzten von (38), daß für $r = a$ der Ausdruck

$$\Phi + \frac{\partial}{\partial r} r \Psi$$

verschwinden muß:

$$(40) \quad \left[\Phi + \frac{\partial}{\partial r} r \Psi \right]_{r=a} = 0.$$

Es ist dieses sofort ersichtlich, wenn man bedenkt, daß durch die Addition die beiden Ausdrücke

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \Psi + \Phi \right),$$

bzw.

$$\frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \Psi + \Phi \right)$$

entstehen.

Die noch übrig gebliebenen Gleichungen für $(v_2')_r$ und $(v_1)_r$ liefern die zweite Grenzbedingung:

$$(40') \quad \left[\frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \Psi + \frac{\rho \omega^2}{\mu} r \Psi \right]_{r=a} = 0.$$

Hat man II , Φ und Ψ zunächst allgemein bestimmt und nachher die Konstanten in II so bestimmt, daß (39) erfüllt ist und die in $\Phi + \Psi$ vorkommenden, so daß (40) und (40') erfüllt sind, so findet man die möglichen Bewegungen v_2 bzw. $v_2' + v_1$ durch Anwendung des Differentiationsschemas der Gleichungen (37), (37') und (38). Für unsere Zwecke brauchen wir das indessen nicht mehr auszuführen; was wir wissen

müssen, ist nur die Lage und die Anzahl der Eigenschwingungen, welche sich schon aus (39), (40) und (40') ergeben.

§ 8. Die Darstellungen für die Potentiale und die Gleichungen für die Eigenschwingungen.

Wir setzen zur Abkürzung

$$(41) \quad \alpha^2 = \frac{\rho \omega^2}{\mu}, \quad \beta^2 = \frac{\rho \omega^2}{\lambda + 2\mu},$$

dann gilt für Π die Gleichung:

$$(42) \quad \Delta \Pi + \alpha^2 \Pi = 0.$$

Eine allgemeine Lösung in Kugelkoordinaten r, ϑ, φ erhalten wir durch den Ansatz¹⁾:

$$(43) \quad r \Pi = \sum_n A_n \psi_n(\alpha r) S_n(\vartheta, \varphi).$$

Die A_n sind willkürliche Konstanten, $\psi_n(\alpha r)$ ist bis auf den Faktor $(\pi \alpha r / 2)^{1/2}$ die gewöhnliche Besselsche Funktion mit dem Index $n + \frac{1}{2}$ und dem Argument αr , $S_n(\vartheta, \varphi)$ bedeutet die n^{te} Kugelflächenfunktion. Letztere enthält bekanntlich, wenn man eine der Konstanten mit A_n vereinigt denkt noch $2n - 1$ beliebige Konstanten, wie übrigens am allerunmittelbarsten aus der Maxwellschen Definition folgt, nach welcher S_n definiert wird durch die Lage von den n Durchschnittspunkten von n beliebigen Achsen mit der Einheitskugel.²⁾ Die Grenzbedingung (39) verlangt jetzt, daß α so bestimmt wird, daß

$$(44) \quad \psi_n(\alpha a) = 0.$$

Hat man eine zum Index n gehörige Wurzel dieser Gleichung bestimmt, so folgt daraus nach (41) eine Eigenschwingungszahl ω . Die zugehörige Bewegung kann noch verschiedentlich variiert werden, da das zu dieser einen Schwingungszahl gehörige Potential, wie eben auseinandergesetzt wurde, noch $2n$ verfügbare Konstanten enthält.

Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, hat nun (44) bei festgehaltenem n nicht eine, sondern unendlich viele

1) Vgl. auch für die Bezeichnung ψ_n und die zugehörigen Reihenentwickelungen P. Debye, Ann. d. Phys. 30. p. 64. 1909.

2) J. C. Maxwell, Treatise on electricity and magnetism, Oxford 1881, 1. p. 179.

Wurzeln. Wir wollen den p^{ten} zum Index n gehörigen Wert von α , welcher (44) befriedigt, mit α_n^p bezeichnen, dann ist $r\Pi$ darstellbar durch folgende Doppelsumme:

$$(43') \quad r\Pi = \sum_n \sum_p A_n^p \psi_n(\alpha_n^p r) S_n^p(\vartheta, \varphi),$$

in der also einmal über alle Wurzeln, welche zum Index n gehören und dann über n selbst zu summieren ist. Auch an das Zeichen S_n für die Kugelflächenfunktion haben wir noch den Index p angehängt, um anzudeuten, daß die $2n-1$ Konstanten derselben zu jeder Kombination von n und p beliebig gewählt werden können. In (43') haben wir den allgemeinsten Ausdruck für Π , welcher Grundgleichungen und Grenzbedingungen befriedigt.

Es folgen jetzt die entsprechenden Überlegungen für die zweite Bewegungsart. Für $r\Phi$ und $r\Psi$ kann man zunächst wieder ohne Rücksicht auf die Grenzbedingungen den allgemeinen Ansatz

$$(45) \quad \begin{cases} r\Psi = \sum B_n \psi_n(\alpha r) S_n(\vartheta, \varphi), \\ r\Phi = \sum C_n \psi_n(\beta r) S_n(\vartheta, \varphi) \end{cases}$$

machen, wobei B_n und C_n beliebige Konstanten bedeuten. Unter S_n verstehen wir wieder Kugelflächenfunktionen, welche aber in beiden Summen identisch sein sollen.

Die erste Grenzbedingung (40) verlangt jetzt, daß

$$(46) \quad C_n \frac{\psi_n(\beta a)}{a} + B_n \frac{\partial}{\partial a} \psi_n(\alpha a) = 0;$$

aus der zweiten Bedingung (40') folgt, daß

$$(46') \quad C_n \frac{\partial}{\partial a} \frac{\psi_n(\beta a)}{a} + B_n \left\{ \frac{\partial^2}{\partial a^2} \psi_n(\alpha a) + \alpha^2 \psi_n(\alpha a) \right\} = 0.$$

Die geschweifte Klammer können wir noch etwas vereinfachen; mit Rücksicht auf die für $\psi_n(\alpha a)$ geltende Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial a^2} \psi_n(\alpha a) + \left(\alpha^2 - \frac{n(n+1)}{a^2} \right) \psi_n(\alpha a) = 0$$

folgt nämlich statt (46'):

$$(46'') \quad C_n \frac{\partial}{\partial a} \frac{\psi_n(\beta a)}{a} + B_n n(n+1) \frac{\psi_n(\alpha a)}{a^2} = 0.$$

Die beiden Gleichungen (46) und (46'') können nur dann durch endliche Werte von B_n und C_n befriedigt werden, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet. Ist das der Fall, so ist das Verhältnis von B_n zu C_n immerhin bestimmt, so daß nur eine der beiden Größen willkürlich wählbar bleibt. Die Gleichung, welche das Verschwinden der Determinante ausdrückt, kann nach leichter Umrechnung auf die Form

$$(47) \quad \frac{\psi_n'(\alpha a)}{\psi_n(\alpha a)/\alpha a} \frac{\beta a \frac{d}{d(\beta a)} \frac{\psi_n(\beta a)}{\beta a}}{\psi_n(\beta a)/\beta a} = n(n+1)$$

gebracht werden. Die wirkliche Variable dieser Gleichung ist die Schwingungszahl ω ; wie aus (41) hervorgeht, müssen wir also, wenn wir die Variablen αa und βa beibehalten, noch berücksichtigen, daß

$$(48) \quad \alpha a \sqrt{\mu} = \beta a \sqrt{\lambda + 2\mu}.$$

Hat man zwei Werte von α und β gefunden, welche (47) und (48) befriedigen, so folgt aus diesen wieder *eine* Eigenschwingungszahl ω . Das zugehörige Potential, also auch der zugehörige Bewegungszustand enthält noch $2n$ beliebige Konstanten, ebenso wie im Falle des Potentials Π , da das Verhältnis B_n/C_n , wie oben bemerkt, bei bestimmten Werten von α und β vollständig bestimmt ist und die Kugelflächenfunktionen in Φ und Ψ sonst identisch sind.

§ 9. Asymptotische Lage und Anzahl der Eigenfrequenzen.

Nachdem wir in (44) bzw. (47) und (48) die Frequenzgleichungen gefunden haben, handelt es sich zunächst um die explizite Berechnung der Wurzeln. Hierbei können wir von vornherein eine Vereinfachung eintreten lassen. Die Eigenfrequenzen, welche für die Berechnung der spezifischen Wärme in Betracht gezogen werden müssen, sind in sehr großer Zahl vorhanden. Weitaus überwiegen deshalb in ihrem Einfluß die hohen und höchsten Eigentöne, d. h. solche, welche zu großen Werten von n gehören, da ja n , wie sofort aus den Darstellungen ersichtlich ist, die Anzahl Knoten in radialer Richtung innerhalb der Kugel mißt. Wir können deshalb die Dimension unserer Formeln auf den Fall großer Werte von n beschränken, für welchen bequeme asymptotische Formeln für die ψ_n exi-

stieren. Wesentlich ist indessen, daß wir nicht auch noch von dem Argument dieser Funktionen voraussetzen, daß es selbst wieder groß im Vergleich mit n sei, das ist, wie wir sehen werden, bei unseren Wurzeln durchaus nicht der Fall. Wir müssen deshalb für unsere Funktionen nicht die Hankelschen Näherungen nehmen, welchen eben jene Voraussetzung zugrunde liegt, sondern Formeln, welche noch gestatten, daß das Argument beliebige Werte durchläuft. Für diesen Fall hat man¹⁾:

$$(49) \quad \begin{cases} \psi_n(x) = \frac{1}{(\sin \tau)^{1/2}} \cos \left[x(\sin \tau - \tau \cos \tau) - \frac{\pi}{4} \right], \\ \cos \tau = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}, \end{cases}$$

solange $x > n + \frac{1}{2}$ ist.

Ist dagegen $x < n + \frac{1}{2}$, so verschwindet ψ_n rein exponentiell. Wir können hieraus sofort schließen, daß die Gleichung $\psi_n(x) = 0$ keine Wurzeln besitzt, welche kleiner sind als der untere Index n .

Unter a) behandeln wir jetzt unsere erste Frequenzgleichung (44), unter b) die zwei Gleichungen (47) und (48).

a) Die Gleichung lautet

$$(44) \quad \psi_n(\alpha a) = 0.$$

Bezeichnen wir vorübergehend αa mit x , so kann dafür nach (49) auch geschrieben werden:

$$(50) \quad \begin{cases} \cos \left[x(\sin \tau - \tau \cos \tau) - \frac{\pi}{4} \right] = 0, \\ \cos \tau = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}, \end{cases}$$

woraus die zu einem Werte n gehörigen Wurzeln x sofort berechenbar sind. Mehr wie die genauen Werte dieser Wurzeln ist für uns die Zahl der Wurzeln wichtig, welche Anlaß gibt zu Frequenzen unterhalb einer bestimmten, sonst aber beliebig angenommenen Frequenz. Wir wollen diese feste Frequenz

1) Vgl. P. Debye, Math. Ann. 67. p. 535. 1909. Die Formeln sind auch zusammengestellt bei E. Jahnke u. F. Emde: Funktionentafeln, Leipzig 1909. p. 102. Ähnliche Rechnungen, wie die unsrigen, finden sich bei J. Reudler, Diss. Leiden 1912, in welcher das elektromagnetische Feld in einer Kugel mit Rücksicht auf die Jeanssche Ableitung des Strahlungsgesetzes untersucht wird.

definieren durch Angabe eines Grenzwertes $x = x_0$ für unsere Wurzeln $x = a a$. Dann lautet unsere Frage: Wieviel Wurzeln x liegen bei gegebenem n unterhalb einer bestimmten Grenze $x = x_0$?

Ersetzen wir zunächst in der ersten Gleichung (50) unsere Größe x durch ihren Ausdruck in n und τ , so bekommen wir:

$$(51) \quad \cos \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right] = 0.$$

Nach dem Obigen brauchen wir nur Fälle zu betrachten, bei denen $x > n + \frac{1}{2}$ ist. Die Variable τ wird also ausgehen von dem durch

$$\cos \tau = 1$$

definiertem Werte

$$(52) \quad \tau = 0.$$

Zu unserer oberen Grenze $x = x_0$ gehört ein zweiter Wert $\tau = \tau_0$, bestimmt durch die Gleichung

$$(52') \quad \cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x_0} \quad \text{oder} \quad \tau_0 = \arccos \frac{n + \frac{1}{2}}{x_0},$$

wobei τ_0 natürlich zwischen 0 und $\pi/2$ liegt. Unsere Frage deckt sich jetzt mit der folgenden: Wieviel Wurzeln τ der Gleichung (51) liegen in dem Gebiete zwischen $\tau = 0$ und $\tau = \tau_0$?

Geht nun τ von 0 bis τ_0 , so läuft das Argument des cos in (51) von

$$-\frac{\pi}{4} \quad \text{bis} \quad \left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } \tau_0 - \tau_0) - \frac{\pi}{4}.$$

Wir können uns nun die Funktion

$$\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } \tau - \tau) - \frac{\pi}{4}$$

senkrecht zu einer τ -Achse auftragen, wie das in Fig. 7 geschehen ist. Außerdem denken wir uns in den Höhen $\pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2$ usw. horizontale gerade Linien gezogen. Jeder Schnittpunkt einer solchen Geraden mit der Kurve hat dann eine Abszisse τ , welche Wurzel unserer vorgelegten Gleichung ist.

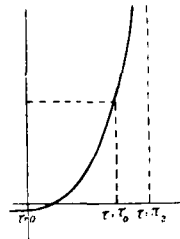


Fig. 7.

Die Gesamthöhe, welche wir zu durchlaufen haben, beträgt

$$(n + \frac{1}{2})(\operatorname{tg} \tau_0 - \tau_0) - \frac{\pi}{4},$$

die Ordinaten aufeinanderfolgender horizontaler Geraden unterscheiden sich je um π , so daß die gesuchte Anzahl Wurzeln, welche zum Index n gehören und die wir mit z_n bezeichnen, sich ergibt zu

$$(53) \quad z_n = \frac{n + \frac{1}{2}}{\pi} (\operatorname{tg} \tau_0 - \tau_0).$$

Substituieren wir für $n + \frac{1}{2}$ seinen Ausdruck in τ_0 , so können wir statt dessen auch schreiben

$$(53') \quad z_n = \frac{x_0}{\pi} (\sin \tau_0 - \tau_0 \cos \tau_0),$$

als Ausdruck für die Anzahl Eigenfrequenzen, welche bei gegebenem n unterhalb einer bestimmten Grenze x_0 liegen.

b) Wir behandeln jetzt die gleiche Frage für unsere beiden Gleichungen (47) und (48).

Bezeichnen wir wie oben αa mit x und außerdem βa mit y , so lautet (47):

$$(54) \quad \frac{\psi_n'(x)}{\psi_n(x)/x} \frac{y}{\psi_n(y)/y} \frac{d}{dy} \frac{\psi_n(y)}{y} = n(n+1).$$

Nach (49) ist, wenn wieder

$$\cos \tau = \frac{n + \frac{1}{2}}{x}$$

gesetzt wird:

$$\psi_n'(x) = \frac{1}{\sin^{1/2} \tau} \cos \left[(n + \frac{1}{2})(\operatorname{tg} \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right].$$

Hieraus folgt man leicht durch Differentiation, daß in derselben Näherung:

$$\psi_n'(x) = -\sin^{1/2} \tau \sin \left[(n + \frac{1}{2})(\operatorname{tg} \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right].$$

Neben y führen wir jetzt einen Winkel t ein, so daß

$$(55) \quad \cos t = \frac{n + \frac{1}{2}}{y},$$

dann wird

$$\psi_n(y) = \frac{1}{\sin^{1/2} t} \cos \left[(n + \frac{1}{2})(\operatorname{tg} t - t) - \frac{\pi}{4} \right]$$

und durch Ausführung der Differentiation:

$$y \frac{d}{dy} \frac{\psi_n(y)}{y} = - \sin^{1/2} t \sin \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } t - t) - \frac{\pi}{4} \right].$$

Setzen wir diese Werte in unsere Gleichung (54) ein, so erhalten wir zwischen τ und t die Beziehung:

$$(56) \quad \left\{ \begin{aligned} & \text{tg} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right] \text{tg} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } t - t) - \frac{\pi}{4} \right] \\ & = \frac{n(n+1)}{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2} \frac{1}{\text{tg } \tau \text{tg } t}. \end{aligned} \right.$$

Wir wollen noch die beiden eckigen Klammern kurz mit $[\tau]$ und $[t]$ bezeichnen, beachten wir dann, daß für größere Werte von n

$$\frac{n(n+1)}{\left(n + \frac{1}{2} \right)^2} = 1$$

gesetzt werden kann, so lautet die Gleichung schließlich:

$$(56') \quad \text{tg } [\tau] \text{tg } [t] = \frac{1}{\text{tg } \tau \text{tg } t}.$$

Neben dieser Gleichung müssen wir noch berücksichtigen, daß nach (48)

$$\alpha a \sqrt{\mu} = \beta a \sqrt{\lambda + 2\mu}$$

oder in τ und t ausgedrückt:

$$(57) \quad \sqrt{\mu} \cos t = \sqrt{\lambda + 2\mu} \cos \tau.$$

Hat man zwei Werte von τ und t gefunden, welche (56') und (57) zugleich befriedigen, so kann man damit *eine* Eigenfrequenz definieren.

Ebenso wie unter a) interessiert uns jetzt nicht die genaue Lage der Wurzeln, sondern nur die Anzahl, welche unterhalb einer durch eine willkürlich festzusetzende Eigenfrequenz bestimmten Grenze liegen. Die Grenze für x sei mit x_0 bezeichnet, die für y mit y_0 , wobei natürlich nach (57) bzw. (48) stets

$$x_0 \sqrt{\mu} = y_0 \sqrt{\lambda + 2\mu}$$

sein muß. Zu diesen Werten x_0 und y_0 mögen die Werte τ_0 und t_0 gehören, dann ist also unsere Frage:

Wieviel Werte von τ bzw. t gibt es, welche (56') und (57) befriedigen und für welche τ zwischen 0 und τ_0 und t zugleich zwischen 0 und t_0 liegt?

In einer Figur tragen wir längs der horizontalen Achse die Werte $[\tau]$ und längs der vertikalen Achse die Werte $[t]$ auf; senkrecht dieser $[\tau]$, $[t]$ -Ebene seien die Werte von

$$\operatorname{tg} [\tau] \cdot \operatorname{tg} [t]$$

als Ordinaten einer Fläche aufgetragen. Wir wissen dann von dieser Fläche, daß sie unsere Ebene schneidet in den in der Fig. 8 ausgezogenen vertikalen und horizontalen geraden Linien, welche teils durch die Abszissen $0, \pi, 2\pi, 3\pi$ usw., teils durch die Ordinaten $0, \pi, 2\pi, 3\pi$ hindurchgehen.

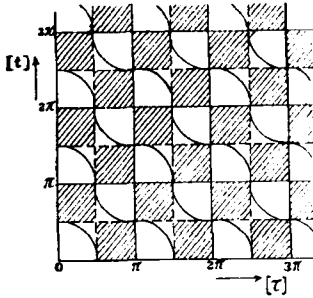


Fig. 8.

Ein gleiches Gitter von gestrichelten Geraden, aus dem vorigen durch eine Horizontalverschiebung um $\pi/2$ und eine Vertikalverschiebung um gleichviel entstanden, soll andeuten, über welche Punkte unserer Ebene die Fläche unendlich große Ordinaten hat. Die Ordinaten $\operatorname{tg} [\tau]$, $\operatorname{tg} [t]$ sind nun abwechselnd positiv und negativ. Um auch das zu veranschaulichen, haben wir diejenigen Vierecke, für welche die Fläche negative Ordinaten hat, schraffiert. So entstand die schachbrettartige Fig. 8; in jedem nicht schraffierten Viereck nehmen die Ordinaten alle positive Werte zwischen 0 und ∞ an und zwar so, daß die Nullwerte auf der ausgezogenen und die Werte ∞ oberhalb der gestrichelten Begrenzung liegen.

Das rechte Glied unserer Gleichung (56'):

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \tau \operatorname{tg} t}$$

hat im ganzen zu untersuchenden Gebiet stets positive Werte, da sowohl τ wie $t < \pi/2$ ist. Durch die Gleichung (56') selbst wird jetzt in der $[\tau]$, $[t]$ -Ebene eine Reihe von Kurven definiert, welche sich, da das rechte Glied positiv ist, durch die unshraffierten Felder hindurchziehen und (schematisch) in Fig. 8 angegeben sind. Befinden wir uns also auf einer dieser Kurven, so ist die erste Gleichung (56') erfüllt.

Außer Gleichung (56') müssen wir auch noch Gleichung (57) erfüllen. Wir wollen die Gesamtheit von Punkten, welche

letzterer Gleichung genügen, ebenfalls durch eine Kurve in der $[\tau]$, $[t]$ -Ebene verbinden. Die Schnittpunkte dieser Kurve mit den der früheren Gleichung (56') darstellenden Kurven geben dann diejenigen Werte von $[\tau]$ und $[t]$ an, welche (56') und (57) zugleich befriedigen und also zu einer Eigenfrequenz gehören.

Wenn $\tau = 0$ ist, haben wir $[\tau] = -\pi/4$, ebenso gehört zu $t = 0$ der Wert $[t] = -\pi/4$. Da aber in $[\tau]$ die Größe $(\operatorname{tg} \tau - \tau)$ mit dem sehr großen Werte $(n + \frac{1}{2})$ multipliziert ist, so gehört zu $[\tau] = 0$ ein äußerst kleiner Wert von τ . Dasselbe gilt für $[t]$ und t , so daß wir ohne merklichen Fehler $\tau = 0$ und $[\tau] = 0$ bzw. $t = 0$ und $[t] = 0$ als zusammengehörig betrachten können. Nach (57) gehört nun zu $t = 0$ ein Wert von τ , den wir mit τ_1 bezeichnen wollen, definiert durch die Beziehung

$$\cos \tau_1 = \sqrt{\frac{\mu}{\lambda + 2\mu}}.$$

Wenn also t und damit auch $[t] = 0$ ist, so hat $[\tau]$ den endlichen Wert $[\tau_1]$. Mit kleineren Werten von τ zu rechnen hat, solange wir (49) als Näherung benutzen, keinen Sinn, da für τ und t vorausgesetzt ist, daß sie reell sind; wir haben ja für die Ableitung von (49) ausdrücklich angenommen, daß in den beiden ψ -Funktionen das Argument größer als der Index sei, was sich mit der Annahme: τ und t beide reell, der Definition dieser Größen nach, deckt.

Um den Verlauf der durch (57) definierten Kurve in der $[\tau]$, $[t]$ -Ebene zu veranschaulichen, geben wir die zweite Fig. 9.

Die Kurve fängt, wie eben auseinandergesetzt wurde, an in einem Punkte A mit den Koordinaten 0 und $[\tau_1]$ und endet in einem Punkte B mit den Koordinaten $[\tau_0]$ und $[t_0]$. Wir konnten diese Kurve nicht mehr in Fig. 8 eintragen, da die Werte dieser Koordinaten sehr groß sind, wegen des voraus-

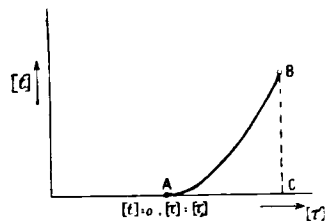


Fig. 9.

gesetzten großen Wertes von n . Überträgt man also umgekehrt die Schachbrettstruktur von Fig. 8 in Fig. 9, so muß

man bei dem zuletzt benutzten Maßstab die Dimensionen der Felder äußerst klein wählen. Wir wollen uns diese Übertragung ausgeführt und auch die Kurven der Fig. 8 mit eingezeichnet denken. Dann ist die gesuchte Anzahl Wurzeln gleich der Anzahl Schnittpunkte der Kurve AB mit den sich durch die unschraffierten Felder von oben nach unten hindurchziehenden Kurven der Fig. 8. Da nun die doppelte Breite eines Feldes unseres Schachbrettes π ist, so sieht man sofort, daß man die gesuchte Zahl bekommt, indem man die Längen AC und CB der Fig. 9 addiert und durch π dividiert. Wir nennen noch diese zum Index n gehörige Zahl der Wurzeln z'_n , dann ist also

$$(58) \quad z'_n = \frac{AC + CB}{\pi} = \frac{[t_n] + [t_0] - [t_1]}{\pi}.$$

Indessen diese Zahl z'_n entspricht zwar der Zahl der Wurzeln, welche zu unserer Näherungsgleichung (56') gehören, aber nicht der Zahl der Wurzeln, welche aus der ursprünglich vorgelegten Gleichung berechenbar sind. Wir wissen nämlich, daß unsere Funktionen ψ_n dann exponentiell (ohne Schwankungen) verschwinden, wenn das Argument kleiner wie der Index ist. Das ganze übrige Gebiet haben wir nun wohl für den einen Faktor aber

$$\frac{y \frac{d}{dy} \frac{\psi_n(y)}{y}}{\psi_n(y)/y}$$

von (54) untersucht, da wir t von 0 an zählen konnten. Für den anderen Faktor

$$\frac{\psi'_n(x)}{\psi_n(x)}$$

ist noch ein Gebiet ununtersucht geblieben, was zu dem Intervalle $\tau = 0$ bis $\tau = \tau_1$ gehört, und in dem tatsächlich noch Wurzeln vorhanden sind.

Für dieses Gebiet ist $y < n$, dagegen x immer noch $> n$. Um (54) für diesen Fall durch eine Näherungsgleichung zu ersetzen, können wir für $\psi'_n(x)$ unsere frühere Darstellung

$$(49) \quad \begin{cases} \psi'_n(x) = \frac{1}{\sin^{1/2} \tau} \cos \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) (\text{tg } \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right], \\ \cos \tau = \frac{n + \frac{1}{2}}{x} \end{cases}$$

beibehalten. Wegen $y < n$ gilt aber für $\psi_n(y)$ jetzt die Darstellung: ¹⁾

$$(59) \quad \begin{cases} \psi_n(y) = \frac{1}{\text{Sin}^{1/n} t} e^{-(n+1/2)(\text{Xg} t - t)}, \\ \text{Cos} t = \frac{n + \frac{1}{2}}{y}, \end{cases}$$

in der Cos und Xg die hyperbolischen Funktionen bedeuten und t positiv ist.

Hieraus findet man leicht durch Differentiation, daß:

$$y \frac{d}{dy} \frac{\psi_n(y)}{y} = - (n + \frac{1}{2}) \text{Xg} t$$

und schließlich, daß unsere Gleichung (54) die Form annimmt:

$$(60) \quad \text{tg} \left[(n + \frac{1}{2})(\text{tg} \tau - \tau) - \frac{\pi}{4} \right] = \frac{n(n+1)}{(n + \frac{1}{2})^2} \frac{1}{\text{tg} \tau \text{Xg} t}.$$

Schreiben wir wieder wie früher für die eckige Klammer einfach $[\tau]$ und ersetzen $\frac{n(n+1)}{(n + \frac{1}{2})^2}$ durch 1, so haben wir als Frequenzgleichung:

$$(60') \quad \text{tg} [\tau] = \frac{1}{\text{tg} \tau \text{Xg} t},$$

bei der τ alle Werte von $\tau = 0$ bis $\tau = \tau_1$ zu durchlaufen hat.

In jedem Intervalle von der Größe π durchläuft $\text{tg} [\tau]$ alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$, die Funktion hat in einem solchen Intervalle also sicher einmal und nur einmal den durch die rechte Seite vorgeschriebenen Wert. Die Anzahl Wurzeln, welche zu (60') gehört, bekommen wir also, indem wir die Länge des Wertebereiches für $[\tau]$ durch π dividieren. Nennen wir die Zahl z_n'' , so ist demnach

$$(61) \quad z_n'' = \frac{[\tau_1]}{\pi}.$$

Damit sind alle Möglichkeiten erschöpft und wir finden für den Zustand b) die Gesamtzahl der Wurzeln aus (58) und (61) gleich

$$(62) \quad z_n' + z_n'' = \frac{[\tau_0] + [\tau_1]}{\pi}.$$

1) Vgl. P. Debye, Math. Ann.; l. c.
Annalen der Physik. IV. Folge. 39.

Zusammenstellung der Resultate dieses Paragraphen.

Betrachten wir einen Schwingungszustand, der in bezug auf seine Abhängigkeit der Winkel ϑ und φ durch eine Kugelflächenfunktion n^{ter} Ordnung $S_n(\vartheta, \varphi)$ gemessen wird, so gehören zu diesem Zustande zwei Sorten von Bewegung a) und b).

Legen wir weiter eine obere Grenze für die Schwingungszahl, z. B. ω_0 , fest und definieren dann mittels dieser Grenzzahl ω_0 zwei Winkel τ_0 und t_0 durch die Gleichungen

$$(63) \quad \begin{cases} \cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{x_0} = \frac{n + \frac{1}{2}}{\alpha_0 a} = \frac{n + \frac{1}{2}}{a \omega_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \\ \cos t_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{y_0} = \frac{n + \frac{1}{2}}{\beta_0 a} = \frac{n + \frac{1}{2}}{a \omega_0} \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \end{cases}$$

wobei vorauszusetzen ist, daß ω_0 so groß ist, daß die Winkel τ_0 und t_0 reell sind. Sie sollen außerdem im Intervalle 0 bis $\pi/2$ angenommen werden.

Dann ergibt sich die Anzahl Eigenfrequenzen des Zustandes a) zu

$$(64) \quad z_n = \frac{[\tau_0]}{\pi},$$

die des Zustandes b) zu

$$(64') \quad z_n' + z_n'' = \frac{[t_0] + [\tau_0]}{\pi},$$

wobei $[\tau_0]$ eine Abkürzung ist für

$$(65) \quad [\tau_0] = (n + \frac{1}{2})(\text{tg } \tau_0 - \tau_0) - \frac{\pi}{4},$$

wofür wegen der Größe von n auch gleich gut

$$(65') \quad [\tau_0] = (n + \frac{1}{2})(\text{tg } \tau_0 - \tau_0)$$

geschrieben werden kann. Die Größe $[t_0]$ schließlich ist entsprechend definiert.

§ 10. Anzahl Freiheitsgrade, welche einem Schwingungszahlenintervall $d\nu$ angehören.

Wir legen eine Grenze ν_0 für die zu untersuchenden Schwingungszahlen fest, so daß also

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0$$

und beantworten dann zunächst die Frage: Wie groß ist die Anzahl Konstanten, welche man angeben muß, um einen beliebigen Schwingungszustand unserer Kugel vollständig zu

definieren, bei dem die Frequenzen der einzelnen Schwingungen aber die Grenze ν_0 nicht überschreiten?

Die Hälfte dieser Zahl können wir die Anzahl Freiheitsgrade Z der Kugel unterhalb der Schwingungszahl ν_0 nennen. Ein einfacher linearer Dipol wäre bei dieser Nomenklatur ein System von einem Freiheitsgrad.

Die Bewegungszustände a) und b) betrachten wir wieder jeden für sich und nennen die zugehörigen Zahlen Z bzw. Z_a und Z_b .

a) Oben fanden wir (Gl. (64)), daß zu einem Reihengliede

$$z_n = \frac{[\tau_0]}{\pi}$$

Eigenfrequenzen gehören. Jedes Glied aber enthält, wenn einmal die Eigenfrequenz festgelegt ist, noch $2n$ beliebige Konstanten. Im ganzen gehören also zur vollständigen Definition eines durch $S_n(\vartheta, \varphi)$ gemessenen Zustandes

$$(66) \quad 2n z_n = \frac{2n}{\pi} [\tau_0]$$

Konstanten; indessen nur insofern, als das Potential $\cos \omega t$ proportional gesetzt werden kann. Damit hätten wir aber die Phasen der Bewegungen willkürlich festgelegt. Machen wir das nicht, so müßten wir noch ein ähnliches $\sin \omega t$ proportionales Potential addieren, wodurch die Anzahl Konstanten doppelt so groß wird. Bei unserer Definition eines Freiheitsgrades gibt also (66) direkt die Zahl derselben an, soweit sie „zu einer Kugelflächenfunktion $S_n(\vartheta, \varphi)$ gehören“.

Die Gesamtanzahl der Freiheitsgrade des Zustandes a) wird demnach

$$(67) \quad Z_a = \sum 2n z_n = \sum \frac{2n}{\pi} [\tau_0].$$

Die Summe erstreckt sich über alle Werte von n , für welche τ_0 dem Gebiete $0 < \tau_0 < \pi/2$ angehört. Nach (63) ist

$$\cos \tau_0 = \frac{n + \frac{1}{2}}{a \omega_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \frac{n + \frac{1}{2}}{2\pi a \nu_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

oder auch, da n groß ist,

$$(68) \quad \cos \tau_0 = \frac{n}{2\pi a \nu_0} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

d. h.

$$(68) \quad n = 2\pi a v_0 \sqrt{\frac{\varrho}{\mu}} \cos \tau_0.$$

Mit diesem Werte für n wird Z_a gleich:

$$(67) \quad Z_a = 4a v_0 \sqrt{\frac{\varrho}{\mu}} \sum \cos \tau_0 \cdot [\tau_0].$$

Andererseits ist

$$[\tau_0] = (n + \frac{1}{2})(\text{tg } \tau_0 - \tau_0).$$

Ersetzen wir wieder $n + \frac{1}{2}$ durch n und n durch seinen Ausdruck in τ_0 , so wird

$$(67'') \quad Z_a = 8\pi a^2 v_0^2 \frac{\varrho}{\mu} \sum \cos^2 \tau_0 (\text{tg } \tau_0 - \tau_0).$$

Die Summe ist so zu verstehen, daß in ihr sukzessive die Werte von τ_0 zu substituieren sind, welche zu Werten von n gehören, die jedesmal um 1 zunehmen. Beim Übergang von einem Reihengliede zum nächsten ändert sich τ_0 äußerst wenig. Wir können deshalb für das jeweilige Intervall in n von der Größe 1 nach (68) auch schreiben:

$$1 = \Delta n = -2\pi a v_0 \sqrt{\frac{\varrho}{\mu}} \sin \tau_0 \Delta \tau_0$$

und durch Einsetzung dieses Wertes unsere Summe in ein Integral verwandeln. So erhalten wir:

$$(69) \quad Z_a = -16\pi^2 a^3 v_0^3 \left(\frac{\varrho}{\mu}\right)^{3/2} \int_{\pi/2}^0 \sin \tau_0 \cos^2 \tau_0 (\text{tg } \tau_0 - \tau_0) d\tau_0.$$

Die untere Grenze des Integrals gehört zu $n = 0$, so daß für dieselbe $\cos \tau_0 = 0$, also $\tau_0 = \pi/2$ ist; die obere Grenze entspricht dem anderen Ende des Intervalls für das

$$\frac{n}{2\pi a v_0} \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}$$

den Wert 1 hat.

Das Integral ist leicht auswertbar; man findet

$$\int_0^{\pi/2} \sin \tau_0 \cos^2 \tau_0 (\text{tg } \tau_0 - \tau_0) d\tau_0 = \frac{1}{9}$$

und damit schließlich

$$(70) \quad Z_a = \frac{16\pi^2}{9} a^3 v_0^3 \left(\frac{\varrho}{\mu}\right)^{3/2}.$$

Das Volumen der Kugel ist $\frac{4}{3} \pi a^3$, wir wollen dasselbe V nennen und erhalten dann:

$$(70') \quad Z_a = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{3/2},$$

d. h., die Anzahl Freiheitsgrade ist proportional dem Volumen der Kugel und proportional der dritten Potenz der festgesetzten Maximalschwingungszahl ν_0 .

b) Ebenso wie oben gehören zu einer Kugelflächenfunktion $S_n(\vartheta, \varphi)$ nach (64'):

$$2n(z_n' + z_n'') = \frac{2n}{\pi} ([t_0] + [\tau_0])$$

Freiheitsgrade. Die Gesamtzahl derselben ist demnach

$$(71) \quad Z_b = \sum \frac{2n}{\pi} ([t_0] + [\tau_0]) = \sum \frac{2n}{\pi} [t_0] + \sum \frac{2n}{\pi} [\tau_0].$$

Die zweite Summe wurde oben schon berechnet; wir fanden

$$(72) \quad \sum \frac{2n}{\pi} [\tau_0] = Z_a = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{3/2}.$$

Die erste Summe läßt sich genau so berechnen und ergibt

$$(73) \quad \sum \frac{2n}{\pi} [t_0] = \frac{4\pi}{3} V \nu_0^3 \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \right)^{3/2},$$

denn der einzige Unterschied gegen früher ist der, daß μ durch $\lambda + 2\mu$ ersetzt ist.

Durch Addition von (70'), (72) und (73) erhalten wir also unser Schlußresultat:

Die Anzahl Freiheitsgrade eines elastischen Körpers vom Volumen V , dessen Eigenschaften durch zwei elastische Konstanten λ und μ charakterisiert werden können, ist

$$(74) \quad Z = \frac{4\pi}{3} V \nu^3 \left[2 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{3/2} + \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \right)^{3/2} \right],$$

sofern wir nur solche Eigenschwingungen in Betracht ziehen, deren Frequenz kleiner ist, als eine beliebig festzusetzende Zahl ν .

Um einen direkten Anschluß an die Formeln des ersten Teiles zu erhalten, können wir noch λ und μ durch die praktisch gebräuchlicheren Konstanten: Kompressibilität κ und Verhältnis Querdehnung zu Längsdehnung σ ersetzen.

Auf p. 819 stellten wir fest, daß, wenn E der Elastizitätsmodul ist,

$$\lambda = E \frac{\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)}$$

wird, während

$$\kappa = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E}.$$

Wir können also schreiben

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} \frac{3\sigma}{1 + \sigma}, \quad \mu = \frac{1}{\kappa} \frac{3(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)}$$

und

$$\lambda + 2\mu = \frac{1}{\kappa} \frac{3(1 - \sigma)}{1 + \sigma}.$$

Nach Einsetzen dieser Werte in (74) bekommen wir:

$$(74) \quad Z = \frac{4\pi}{3} \mathcal{V} \nu^3 \rho^{3/2} \kappa^{3/2} \left[2 \left(\frac{2(1 + \sigma)}{3(1 - 2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \right)^{3/2} \right]$$

und das ist das in Teil I benutzte Resultat. Die eckige Klammer wurde früher noch abkürzend mit $f(\sigma)$ bezeichnet.

Zusammenfassung.

1. Bei einem festen Körper besteht keine einfache Schwingungszahl des Atoms, wie sie ursprünglich von Einstein zur Berechnung der spezifischen Wärme supponiert wurde. Der Körper ist vielmehr erst zu charakterisieren durch ein ganzes Spektrum von Eigenschwingungen.

2. Das Spektrum besteht aus einer *endlichen* Anzahl von Linien (gleich dreimal der Atomzahl). Die Linien kleinster Schwingungszahl sind die gewöhnlichen akustischen Schwingungen.

3. Das Spektrum kann in seinem Verlauf charakterisiert werden durch die Dichte der Spektrallinien pro Schwingungszahlenbereich $d\nu$ gerechnet. Wir finden, daß dieselbe $\nu^2 d\nu$ proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist aus den elastischen Konstanten des Materials berechenbar.

4. Unter Benutzung von 3. kann man eine Formel für den Energieinhalt und für die spezifische Wärme ableiten, wenn man im Sinne der Quantentheorie jedem Freiheitsgrad die Energie

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

zuschreibt.

5. Durch dieses Verfahren bekommt man für die spezifische Wärme einatomiger Körper einen Ausdruck, welcher nur vom Verhältnis Θ/T abhängt, wobei Θ eine für den betreffenden Körper charakteristische Temperatur bedeutet. Die spezifische Wärme einatomiger Körper ist mithin eine *universelle* Funktion des Verhältnisses Θ/T .

6. Für tiefe Temperaturen schließt man aus der erhaltenen Formel (oder auch direkt aus 3.), daß die spezifische Wärme für *alle* Körper proportional T^3 ist. Der Energieinhalt ist dann proportional T^4 , wie das nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz auch für die Strahlung, aber dann für alle Temperaturen zutrifft. Das Grenzgesetz veranschaulicht besonders deutlich den Unterschied zwischen unserer Formel und der Einsteinschen bzw. Nernst-Lindemannschen. Die beiden letzteren verlangen bei tiefen Temperaturen ein exponentielles Verschwinden der spezifischen Wärme.

7. Der Vergleich unserer Formel mit den Betrachtungen an Diamant, Aluminium, Kupfer, Silber und Blei zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie.

8. Die von Nernst-Lindemann vorgeschlagene Funktion kann in gewissem Sinne (vgl. § 3) als Näherung für unsere Funktion aufgefaßt werden. Dadurch erklärt sich, weshalb auch bei dieser Formel im bisher untersuchten Temperaturbereich die Übereinstimmung mit der Erfahrung eine so gute ist.

9. Die charakteristische Temperatur Θ kann mit recht gutem Erfolge aus den elastischen Konstanten berechnet werden. Die betreffende Formel enthält außer der Kompressibilität noch das Verhältnis Querdehnung zu Längsdehnung und unterscheidet sich sowohl dadurch, wie durch einen anderen Zahlenfaktor von der früher von Einstein gegebenen.

Zürich, 15. Juli 1912.

(Eingegangen 24. Juli 1912.)
