8. Zur Raumgittertheorie des Diamanten; von M. Born.

Inhalt: Einleitung. — Kapitel 1. Die molekulare Elastizitätstheorie des Diamanten. — § 1. Das Raumgitter des Diamanten nach Bragg und die Ansätze für die molekular-elastischen Kräfte. — § 2. Berechnung der elastischen Molekularkräfte und Aufstellung der unendlich vielen Schwingungsgleichungen. — § 3. Die Eigenschwingungen des Raumgitters. — § 4. Reduktion der Gleichungen der Eigenschwingungen. — § 5. Grenzfall langer Wellen. — Kapitel 2. Die spezifische Wärme des Diamanten. — § 1. Die allgemeine Formel für die spezifische Wärme und ihre Reihenentwicklung nach Thirring. — § 2. Berechnung der Koeffizienten der Reihe. — § 3. Numerische Darstellung und Tabulierung der Funktionen. — § 4. Schätzung der Elastizitätskonstanten; Zusammenhang zwischen den von Einstein und Debye angegebenen Frequenzen. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Nachdem die Herren Bragg, Vater und Sohn, durch ihre klassischen Untersuchungen über die Reflexion der Röntgenstrahlen die Strukturen der Raumgitter einer Reihe von Kristallen aufgeklärt hatten, mußte die Frage entstehen, ob sich aus der Natur der Raumgitter bestimmte Folgerungen über die elastischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle ziehen lassen. Als *Beispiel* einer solchen Untersuchung schien mir *der Diamant* besonders geeignet, sowohl wegen des merkwürdigen und typischen Baues seines Raumgitters, als auch wegen der vielen ausgezeichneten Eigenschaften der Substanz. Was zunächst die *Elastizität* betrifft, so zeigt ein Blick auf das Braggsche Modell des Diamanten, daß es sich durch eine „lockere“ Struktur vor den anderen bekannten regulären Raumgittern auszeichnet; jedes Kohlenstoffatom hat vier Nachbarn, die ihm beträchtlich näher liegen als alle übrigen Atome. Daraus erkennt man, daß die Anzahl der „molekularen Elastizitätskonstanten“ klein sein wird, und es erhebt sich die Frage, ob sich dadurch Relationen zwischen

den meßbaren Elastizitätskonstanten ergeben. Überhaupt gewinnt hier das Problem der Zurückführung der elastischen Eigenschaften auf molekulare Kohäsionskräfte ein besonderes Interesse; denn die vorhandenen Theorien, auch die allgemeine Theorie von Voigt¹⁾, finden auf das Diamantgitter keine unmittelbare Anwendung. So ist z. B. die Frage, ob es nötig ist, außer den in der Verbindungslinie der Atome wirkenden Kräften andere Kräfte nicht polarer Art anzunehmen, für das Diamantgitter durch die vorhandenen Theorien nicht beantwortet. Diese Fragen ließen sich durch statische Behandlung des Problems mit leichter Mühe entscheiden; ich ziehe es vor, den allgemeineren Fall beliebiger Schwingungen des Raumgitters zu behandeln, um zugleich die *Theorie der spezifischen Wärme* zu umfassen und dadurch zu einer Schätzung der elastischen Konstanten zu gelangen. Der Diamant ist bekanntlich derjenige feste Körper, auf den Einstein in seiner ersten Publikation²⁾ über die spezifischen Wärmen seine Theorie angewandt hat. Dabei hat sich gezeigt, daß die Einsteinsche Formel mit *einer* Frequenz zur Darstellung des Verlaufs der spezifischen Wärme von sehr tiefen Temperaturen bis 1200° abs. recht gut ausreicht; diese Frequenz, die ich im folgenden mit ν_E bezeichnen will, hat einen Wert, der einer ultraroten Lichtwelle von der Länge $\lambda_E = 11 \mu$ entspricht. Sodann hat Debye³⁾ seine Formel für die spezifische Wärme auf den Diamant angewandt; dabei wird zwar die Existenz eines ganzen Spektrums von elastischen Schwingungen in Rechnung gesetzt, in das Resultat geht aber nur die Grenzfrequenz des Spektrums ein. Diese Debyesche Frequenz ν_D entspricht einer ultraroten Wellenlänge von etwa $\lambda_D = 8 \mu$. Debye zeigt, daß seine Formel mit diesem Werte ν_D für tiefere Temperaturen die Beobachtungen besser darstellt als die Einsteinsche.

Das ist auch von dem Standpunkte zu erwarten, den v. Kármán und ich in unserer Theorie der spezifischen Wärmen⁴⁾ eingenommen haben; denn für tiefere Temperaturen

1) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik, VII. Kap., II. Abschn., p. 596.

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

3) P. Debye, Ann. d. Phys. 39. p. 789. 1912.

4) Th. v. Kármán u. M. Born, Physik. Zeitschr. 13. p. 297. 1912; 14. p. 15. 1913; 14. p. 65. 1913.

geht unsere allgemeine Formel in die Debyesche über. Für höhere Temperaturen aber berücksichtigt unsere Formel die spezifischen Gittereigenschaften des Kristalls und wird sich von der Debyeschen entfernen. Nun ist es auf Grund eines Gedankens von Hrn. Thirring¹⁾ möglich, unsere strenge Formel für höhere Temperaturen in eine numerisch berechenbare Form zu bringen. Die Anwendung dieser Methode auf den Diamanten erfordert zwar ziemlich umfangreiche Rechnungen, läßt sich aber vollständig durchführen und verhilft so zur Beantwortung der Frage, ob ein theoretischer Zusammenhang zwischen den beiden Frequenzen ν_E und ν_D besteht. Gleichzeitig gewinnt man dadurch eine Schätzung der Elastizitätskonstanten des Diamanten, die bisher noch nicht direkt gemessen worden sind. Die vorhandenen Messungen der spezifischen Wärme des Diamanten reichen leider zu einer vollständigen Verwertung der gewonnenen Formeln nicht aus. Vielleicht wird man die Resultate aber auch auf andere vierwertige, regulär kristallisierende Körper (z. B. Silicium) anwenden können.

Kapitel 1. Die molekulare Elastizitätstheorie des Diamanten.

§ 1. Das Raumgitter des Diamanten nach Bragg²⁾ und die Ansätze für die molekular-elastischen Kräfte.

Wir beziehen die Koordinaten der Gitterpunkte auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz x, y, z ; alle Kohlenstoffatome haben dann Koordinaten, die Vielfache einer kleinsten Länge a sind, und jedes Atom ist charakterisiert durch drei ganze Zahlen l, m, n . Das Gitter wird nach Bragg gebildet aus den acht Punkten:

		1	2	3	4	5	6	7	8
(1)	l	0	0	2	2	1	1	3	3
	m	0	2	0	2	1	3	1	3
	n	0	2	2	0	1	3	3	1

1) H. Thirring, Physik. Zeitschr. 14. p. 867. 1913.

2) Die Herren Nernst und v. Siemens haben bereits vor Bragg auf Grund der chemischen Vierwertigkeit des Kohlenstoffs für den Diamanten ein Gitter konstruiert, das bis auf eine unwesentliche Abweichung mit dem Braggschen Gitter übereinstimmt. (Vgl. den Bericht über den „Wolfskehl-Kongreß“ in Göttingen, April 1913: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität (Leipzig 1914), 3. Vortrag von W. Nernst, p. 65).

und allen denjenigen Punkten, deren Indizes l, m, n durch Addition oder Subtraktion von Vielfachen der Zahl 4 aus denen der acht Punkte (1) hervorgehen. Diese acht Punkte sind in der angegebenen Numerierung, die im folgenden festgehalten wird, in Fig. 1 eingetragen. Alle Punkte, deren Indizes sich nur um Vielfache von 4 unterscheiden, wollen wir „äquivalent“ nennen. Aus der Figur erkennt man, daß jeder Punkt vier Nachbarn besitzt im Abstände $a\sqrt{3}$; die Nachbarn des Punktes 5 sind z. B. die Punkte 1, 2, 3, 4. Die nach diesen nächstbenachbarten Punkte haben den Abstand $a2\sqrt{2}$; dieser ist 1,63mal so groß als der Abstand der Nachbarpunkte. Im

Fig. 1.

folgenden will ich die Wirkung aller übrigen Atome außer der vier Nachbaratome unberücksichtigt lassen; das läßt sich begründen einmal durch das angegebene, relativ beträchtliche Abstandsverhältnis der nächstbenachbarten Punkte, sodann (nach Nernst) durch den Umstand, daß in der Vierzahl der Bindungen offenbar die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms zum Ausdruck kommt; ich nehme also an, daß das Kohlenstoffatom nach Ausübung seiner vier Valenzen im Kristallverband ebenso gesättigt ist, wie in chemischen Verbindungen. Ich werde im folgenden auf die Resultate aufmerksam machen, die sich bei Berücksichtigung der Wirkung der entfernteren Moleküle ändern würden.

Alle Punkte zerfallen offenbar in zwei Klassen; zur ersten Klasse gehören die mit 1, 2, 3, 4 äquivalenten Punkte, zur zweiten die mit 5, 6, 7, 8 äquivalenten Punkte. Die vier Nachbarn eines Punktes der ersten Klasse gehören der zweiten Klasse an, und umgekehrt. Die vier Nachbarn jedes Punktes

bilden die Ecken eines regulären Tetraeders; und zwar liegen die zu Punkten der ersten bzw. der zweiten Klasse gehörigen Tetraeder spiegelbildlich symmetrisch.

Zu einem Ansatz für die Kräfte, die auf einen Gitterpunkt von seinen vier Nachbarn ausgeübt werden, gelangt man durch die folgende Überlegung.

Wenn das System aller fünf Punkte eine starre Verschiebung oder Drehung erleidet, kann auf den mittleren Punkt keine Kraft ausgeübt werden. Nun ist die Konfiguration der fünf Punkte vollkommen festgelegt durch Angabe der Abstände der vier äußeren Punkte vom Zentralpunkte und der Winkel zwischen je zweien der Verbindungslinien des Zentralpunktes mit den vier äußeren Punkten; zwischen diesen sechs Winkeln besteht noch eine Relation. Wir können die vier Abstände und die sechs Winkel als Bestimmungsstücke der Konfiguration ansehen. Im Gleichgewichte sind die vier Abstände und die sechs Winkel einander gleich. Bewegt sich das System der fünf Punkte als starrer Körper, so bleibt die Gleichheit der vier Abstände und der sechs Winkel erhalten. Eine Kraft auf den Zentralpunkt kann also nur dann auftreten, wenn eines dieser zehn Bestimmungsstücke eine Änderung erfährt. Demgemäß wird man zehn Kräfte einführen, deren jede der Änderung eines der zehn Bestimmungsstücke entspricht. Zunächst muß man die Richtungen feststellen, in denen diese Kräfte wirken; dazu dienen einfache Symmetriebetrachtungen. Ändert sich einer der vier Abstände, so entspricht dem natürlich eine in die Richtung der entsprechenden Verbindungslinie fallende Kraft; die zur Verdoppelung des Abstandes nötige Kraft (vorausgesetzt, daß die bei kleinen Verrückungen gültige Proportionalität zwischen Verschiebung und Kraft dann noch bestehen bliebe) sei A' . Ändert sich einer der sechs Winkel und tritt dabei eine translatorische Kraft auf den Zentralpunkt auf, so kann diese aus Symmetriegründen nur in der Richtung der Halbierungslinie des betreffenden Winkels fallen; die Kraft, die bei Vergrößerung des Winkels um den Betrag 1 (in Bogenmaß) eintritt, sei B' . Während die Kräfte der ersten Art gewöhnliche Zentralkräfte sind, sind die der zweiten Art nicht polarer Natur; sie müssen daher, wie Voigt gezeigt hat¹⁾,

1) W. Voigt, Kristallphysik, I. c. p. 598.

notwendigerweise mit Drehmomenten auf das Zentralatom verbunden sein. In der Tat, denkt man sich einen der vier Nachbarpunkte *allein* verschoben, so kann die durch die Symmetrie geforderte Kraftrichtung, die ja als Winkelhalbierende erst durch *zwei* der Nachbarpunkte bestimmt ist, nur durch eine kleine Drehung des Zentralatoms zustande kommen, so daß, vom Zentralatom gesehen, *beide* den Winkel bestimmenden Nachbarn entgegengesetzt gleiche relative Bewegungen ausführen; diese Drehung erfordert das Auftreten von Drehmomenten. Ein Eingehen auf diese Drehmomente ist aber keineswegs nötig; für die Elastizitätstheorie sind sie von keiner weiteren Bedeutung, und für die spezifische Wärme kommen die Drehungen nicht in Betracht, weil bei der Kleinheit der Trägheitsmomente die Drehschwingungen sehr hohe Frequenzen und daher sehr kleine mittlere Energie haben. Bei Vernachlässigung der Wirkung der entfernteren Atome treten also *nur zwei molekulare Elastizitätskonstanten A' und B' auf.*

§ 2. Berechnung der elastischen Molekularkräfte und Aufstellung der unendlich vielen Schwingungsgleichungen.

Die Verrückungskomponenten des Punktes mit den Indizes l, m, n seien

$$u_{l, m, n}, \quad v_{l, m, n}, \quad w_{l, m, n}.$$

Solange es sich nur um einen der acht Punkte (1) handelt, wollen wir die Verrückungskomponenten einfach mit

$$u_p, v_p, w_p \quad (p = 1, 2, \dots, 8)$$

bezeichnen.

Zuerst wollen wir die auf den Punkt 5 wirkenden Kräfte berechnen. Dabei kommt es nur auf die Komponenten der relativen Verrückung der Punkte 1, 2, 3, 4 gegen 5 an, die wir mit

$$(2) \quad \xi_p = u_p - u_5, \quad \eta_p = v_p - v_5, \quad \zeta_p = w_p - w_5 \quad (p = 1, 2, 3, 4)$$

bezeichnen.

Die Richtungskosinus der vom Punkte 5 fort gerichteten Verbindungslinien nach den vier Nachbarn seien

$$\alpha_p, \beta_p, \gamma_p \quad (p = 1, 2, 3, 4).$$

Nach Fig. 1 sind diese Zahlen durch folgendes Schema gegeben:

(3)

p	α_p	β_p	γ_p
1	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$
2	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
3	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
4	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$

Die Richtungskosinus der Halbierungslinien der sechs Winkel, vom Punkte 5 fort gerechnet, seien

$$\lambda_{p,q}, \mu_{p,q}, \nu_{p,q} \quad (p \neq q, p, q = 1, 2, 3, 4).$$

Diese werden durch das folgende Schema gegeben:

(4)

p, q	$\lambda_{p,q}$	$\mu_{p,q}$	$\nu_{p,q}$
12	-1	0	0
13	0	-1	0
14	0	0	-1
34	1	0	0
42	0	1	0
23	0	0	1

Bei einer relativen Verrückung (2) wird der ursprüngliche Abstand $a\sqrt{3}$ des Punktes 5 von einem Punkte $p (= 1, 2, 3, 4)$ geändert und nimmt den Wert an:

$$r_p = [(a\sqrt{3} \cdot \alpha_p + \xi_p)^2 + (a\sqrt{3} \cdot \beta_p + \eta_p)^2 + (a\sqrt{3} \cdot \gamma_p + \zeta_p)^2]^{\frac{1}{2}}.$$

Bei kleinen Verrückungen ist also die Abstandsänderung

$$r_p - a\sqrt{3} = \alpha_p \xi_p + \beta_p \eta_p + \gamma_p \zeta_p.$$

Die Kraft bei einer Verdoppelung des Abstandes hatten wir mit A' bezeichnet; folglich ist die Kraft, die bei einer kleinen Abstandsänderung eintritt:

$$\frac{A'}{a\sqrt{3}} (\alpha_p \xi_p + \beta_p \eta_p + \gamma_p \zeta_p).$$

Sie fällt in die Richtung der Verbindungslinie von 5 nach p ; man erhält ihre Komponenten nach den Achsen durch Multiplikation mit $\alpha_p, \beta_p, \gamma_p$.

Bilden wir diese Kraftkomponenten für alle vier Nachbarn $p = 1, 2, 3, 4$ und summieren, so erhalten wir die Kompo-

nenten der gesamten, auf Abstandsänderungen beruhenden Kraft auf Punkt 5:

$$(5) \quad \begin{cases} X'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \sum_{p=1}^4 (\alpha_p \xi_p + \beta_p \eta_p + \gamma_p \zeta_p) \alpha_p, \\ Y'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \sum_{p=1}^4 (\alpha_p \xi_p + \beta_p \eta_p + \gamma_p \zeta_p) \beta_p, \\ Z'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \sum_{p=1}^4 (\alpha_p \xi_p + \beta_p \eta_p + \gamma_p \zeta_p) \gamma_p. \end{cases}$$

Setzen wir hier die Zahlen des Schemas (3) ein, so bekommen wir:

$$(5') \quad \begin{cases} X'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \{ \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4 \\ \quad \quad \quad + \zeta_1 - \zeta_2 + \zeta_3 - \zeta_4 \}, \\ Y'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \{ \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 + \xi_4 + \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 \\ \quad \quad \quad + \zeta_1 + \zeta_2 - \zeta_3 - \zeta_4 \}, \\ Z'_5 = \frac{A'}{a\sqrt{3}} \{ \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 + \eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4 \\ \quad \quad \quad + \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4 \}. \end{cases}$$

Wir gehen jetzt zur Berechnung der von den Winkeländerungen herrührenden Kräfte auf den Punkt 5 über.

Der ursprüngliche Winkel zwischen den Verbindungslinien (5, p) und (5, q) sei $\vartheta_{p,q}^0$; offenbar ist nach (3)

$$\cos \vartheta_{p,q}^0 = \alpha_p \alpha_q + \beta_p \beta_q + \gamma_p \gamma_q = -\frac{1}{3},$$

$$\sin \vartheta_{p,q}^0 = \frac{2\sqrt{2}}{3}.$$

Bei einer kleinen Winkeländerung $\Delta \vartheta_{p,q}$ gehe $\vartheta_{p,q}^0$ über in $\vartheta_{p,q}$; dann hat man

$$\cos \vartheta_{p,q} = \cos \vartheta_{p,q}^0 - \sin \vartheta_{p,q}^0 \cdot \Delta \vartheta_{p,q}.$$

Andererseits drückt sich der neue Winkel durch die Verrückungskomponenten offenbar folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_{p,q} = \frac{1}{r_p r_q} \{ & (a\sqrt{3}\alpha_p + \xi_p)(a\sqrt{3}\alpha_q + \xi_q) \\ & + (a\sqrt{3}\beta_p + \eta_p)(a\sqrt{3}\beta_q + \eta_q) + (a\sqrt{3}\gamma_p + \zeta_p)(a\sqrt{3}\gamma_q + \zeta_q) \}. \end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung der Quadrate der Verrückungen erhält man

$$\Delta \vartheta_{pq} = -\frac{1}{2\sqrt{6}a} \{ \xi_p (3\alpha_q + \alpha_p) + \xi_q (3\alpha_p + \alpha_q) + \dots \}.$$

Durch Multiplikation mit B' bekommt man hieraus den von der Vergrößerung des Winkels $\vartheta_{p,q}$ herrührenden Kraftanteil, der in die Richtung der Winkelhalbierenden fällt; seine Komponenten nach den Achsen entstehen durch Multiplikation mit den Richtungskosinus $\lambda_{p,q}$, $\mu_{p,q}$, $\nu_{p,q}$. Die Komponenten der gesamten, von den Winkeländerungen herrührenden Kraft sind also:

$$(6) \quad \begin{cases} X_5'' = B' \sum_{p,q=1}^4 \Delta \vartheta_{p,q} \lambda_{p,q}, \\ Y_5'' = B' \sum_{p,q=1}^4 \Delta \vartheta_{p,q} \mu_{p,q}, \\ Z_5'' = B' \sum_{p,q=1}^4 \Delta \vartheta_{p,q} \nu_{p,q}. \end{cases} \quad (p \neq q)$$

Setzt man hier die Zahlen des Schemas (4) ein, so erhält man:

$$(6') \quad \begin{cases} X_5'' = \frac{B'}{a\sqrt{2}} \{ -2(\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4) + \eta_1 - \eta_2 - \eta_3 + \eta_4 \\ \quad \quad \quad + \zeta_1 - \zeta_2 + \zeta_3 - \zeta_4 \}, \\ Y_5'' = \frac{B'}{a\sqrt{2}} \{ \xi_1 - \xi_2 - \xi_3 + \xi_4 - 2(\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4) \\ \quad \quad \quad + \zeta_1 + \zeta_2 - \zeta_3 - \zeta_4 \}, \\ Z_5'' = \frac{B'}{a\sqrt{2}} \{ \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 + \eta_1 + \eta_2 - \eta_3 - \eta_4 \\ \quad \quad \quad - 2(\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \zeta_4) \}. \end{cases}$$

Durch Addition der Ausdrücke (5') und (6') findet man die Resultante der auf Punkt 5 wirkenden Kräfte. Wir führen nun zwei neue elastische Konstanten A und B ein, indem wir setzen:

$$(7) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{3a} \left(\frac{A'}{\sqrt{3}} - B' \sqrt{2} \right), \\ B = \frac{1}{3a} \left(\frac{A'}{\sqrt{3}} + \frac{B'}{\sqrt{2}} \right), \end{cases}$$

oder

$$(7') \quad \begin{cases} A' = a\sqrt{3}(A + 2B), \\ B' = -a\sqrt{2}(A - B). \end{cases}$$

Die relativen Verrückungen ξ, η, ζ ersetzen wir ferner nach (2) durch die absoluten u, v, w .

Wenn wir nun nach den harmonischen Schwingungen des Punktgitters fragen, bei denen jede Verrückung den Zeitfaktor

$$e^{i2\pi vt}$$

hat, so erhalten die Bewegungsgleichungen des Punktes 5 die Gestalt

$$-m 4 \pi^2 v^2 u_5 = X_5' + X_5'',$$

$$-m 4 \pi^2 v^2 v_5 = Y_5' + Y_5'',$$

$$-m 4 \pi^2 v^2 w_5 = Z_5' + Z_5'',$$

und analoge Gleichungen gelten für alle Punkte des Raumgitters; dabei ist m die Masse des Kohlenstoffatoms.

Die Gleichungen für den Punkt 5 lauten ausführlich:

$$(8) \quad \begin{cases} (4 \pi^2 m v^2 - 4 A) u_5 + A(u_1 + u_2 + u_3 + u_4) \\ \quad + B(v_1 - v_2 - v_3 + v_4 + w_1 - w_2 + w_3 - w_4) = 0, \\ (4 \pi^2 m v^2 - 4 A) v_5 + A(v_1 + v_2 + v_3 + v_4) \\ \quad + B(w_1 + w_2 - w_3 - w_4 + u_1 - u_2 - u_3 + u_4) = 0, \\ (4 \pi^2 m v^2 - 4 A) w_5 + A(w_1 + w_2 + w_3 + w_4) \\ \quad + B(u_1 - u_2 + u_3 - u_4 + v_1 + v_2 - v_3 - v_4) = 0. \end{cases}$$

Sie genügen, ohne neue Rechnung das ganze unendliche Gleichungssystem des Punktgitters aufzustellen. Dazu hat man zunächst die entsprechenden Gleichungen für die übrigen sieben numerierten Punkte zu bilden und dann jede Verrückung statt mit einem Index mit den drei Indizes zu versehen, die den acht Grundpunkten nach dem Schema (1) angehören. Die entstehenden 24 Gleichungen sind äquivalent mit der Gesamtheit aller unendlich vielen Gleichungen des Punktgitters; man bekommt nämlich die Bewegungsgleichungen eines beliebigen Punktes des Gitters, wenn man den ihm äquivalenten unter den acht Punkten (1) aufsucht und in dem zugehörigen Gleichungstrippel alle vorkommenden Indizes so viel mal um 4 vermehrt oder vermindert, als der Lage des betrachteten Punktes entspricht.

Die 24 Bewegungsgleichungen der acht Grundpunkte will ich nicht explizite anschreiben, sondern nur die Regeln angeben, wie man sie leicht aus den Gleichungen (8) des Punktes 5 herstellen kann.

Die Gleichungen (8) verknüpfen die Verschiebungen des Punktes 5 mit denen seiner vier Nachbarn 1, 2, 3, 4, und es ist klar, daß die Gleichungen für die andern Punkte der zweiten Klasse, nämlich 6, 7, 8, genau dieselbe Form haben müssen, wenn man die Verschiebungen von 5 durch die von 6, bzw. 7 oder 8, und gleichzeitig die Nachbarn von 5 durch die entsprechend gelegenen Nachbarn der Punkte 6, bzw. 7 oder 8, ersetzt. Diese entsprechend gelegenen Nachbarn aber werden durch folgendes Schema dargestellt:

(9)	Nachbar von		ist in entsprechender Lage:			
	5	1	2	3	4	
	6	2	1 _{0,4,4}	4 _{0,0,4}	3 _{0,4,0}	
	7	3	4 _{0,0,4}	1 _{4,0,4}	2 _{4,0,0}	
	8	4	3 _{0,4,0}	2 _{4,0,0}	1 _{4,4,0}	

Dabei bedeuten die großen Ziffern ohne Index, daß der betreffende Punkt einer der acht Punkte (1) selbst ist; die Indizes aber deuten an, daß der durch sie gekennzeichnete äquivalente Punkt zu nehmen ist.

Durch Ausführung der in (9) festgelegten Indizesvertauschungen erhält man aus den Gleichungen (8) die Bewegungsgleichungen für die Punkte der zweiten Klasse 6, 7, 8.

Um die Gleichungen der Punkte der ersten Klasse aufzustellen, beginne man mit dem Punkte 1, dessen Nachbarn in der eben erläuterten Bezeichnung

$$5, 6_0, -4, -4, 7_{-4, 0, -4}, 8_{-4, -4, 0}$$

sind. Man erkennt nun leicht, daß die Bewegungsgleichungen dieses Punktes einfach aus (8) erhalten werden, wenn man den Punkt 5 durch den Punkt 1 und die Nachbarn von 5 durch die eben aufgezählten Nachbarn von 1 in dieser Reihenfolge ersetzt. Hierzu muß man auf die Ausdrücke (5) und (6) für die Kräfte und auf die Schemata der Richtungskosinus (3) und (4) zurückgehen. Die Richtungskosinus α , β , γ und λ , μ , ν für den Punkt 1 haben sämtlich genau entgegengesetzte Vorzeichen wie die entsprechenden für den Punkt 5; da aber in den Ausdrücken (5) und (6) nur Produkte von je zweien der Richtungskosinus auftreten, so behalten die Ausdrücke für die Kräfte ihre Gestalt.

Hat man die Gleichungen für den Punkt 1 angeschrieben, so erhält man die der Punkte 2, 3, 4 durch die Vertauschungen, die durch folgendes Schema gefordert werden:

Nachbar von		ist in entsprechender Lage			
(10)	1	5	60, -4, -4	7 -4, 0, -4	8 -4, -4, 0
	2	6	5	8 -4, 0, 0	7 -4, 0, 0
	3	7	80, -4, 0	5	60, -4, 0
	4	8	70, 0, -4	60, 0, -4	5

Die Gleichungen (8) mit den Vertauschungsregeln, die sich aus den Schemata (9) und (10) ergeben, stellen das System von 24 Gleichungen dar, das seinerseits äquivalent ist mit dem unendlichen Gleichungssysteme des Punktgitters.

§ 3. Die Eigenschwingungen des Raumgitters.

Die Lösungen des Gleichungssystems lassen sich sämtlich aufbauen aus elementaren Lösungen, den „Eigenschwingungen“, die den Charakter ebener Wellen haben. Jeder solche Wellenzug aber wird *nicht* durch Angabe *einer* Amplitude festgelegt; sondern da immer die Gruppe von acht Punkten sich im Raumgitter periodisch wiederholt, wird man jedem der acht Systeme äquivalenter Punkte eine besondere Amplitude zuzuordnen haben. Die Amplitude des p -ten Punktes ist ein Vektor

$$\xi_p, \eta_p, \zeta_p \quad (p = 1, 2, \dots, 8).$$

Die x -Komponenten der Verrückungen der acht Punkte (1) werden sich dann offenbar folgendermaßen ausdrücken:

$$(11) \quad \begin{cases} u_1 = \xi_1 & , & u_5 = \xi_5 e^{i(\varphi + \psi + \chi)} \\ u_2 = \xi_2 e^{i(2\psi + 2\chi)} & , & u_6 = \xi_6 e^{i(\varphi + 3\psi + 3\chi)} \\ u_3 = \xi_3 e^{i(2\chi + 2\varphi)} & , & u_7 = \xi_7 e^{i(3\varphi + \psi + 3\chi)} \\ u_4 = \xi_4 e^{i(2\varphi + 2\psi)} & , & u_8 = \xi_8 e^{i(3\varphi + 3\psi + \chi)} \end{cases}$$

und aus diesen erhält man die x -Komponenten der Verrückungen eines beliebigen anderen Gitterpunktes, indem man den äquivalenten Grundpunkt und die entsprechende Verrückungskomponente in (11) aufsucht und diese mit dem Faktor

$$e^{4i(l\varphi + m\psi + n\chi)}$$

versieht.

Ganz entsprechend erhält man die Komponenten der Verschiebungen nach y und z , indem man in (11) x_p durch y_p oder z_p ersetzt. Das ganze so gebildete System von Verschiebungen stellt offenbar eine ebene Welle dar. Die Ebenen gleicher Phase werden durch die Gleichung

$$x\varphi + y\psi + z\chi = \text{const.}$$

dargestellt, wobei für x, y, z Koordinaten von Gitterpunkten einzusetzen sind; also verhalten sich φ, ψ, χ wie die Richtungskosinus p, q, r der Wellennormale. Die Wellenlänge wird bestimmt durch

$$\lambda = \frac{2\pi a}{\sqrt{\varphi^2 + \psi^2 + \chi^2}}$$

und es ist

$$(12) \quad \varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \quad \psi = \frac{2\pi a}{\lambda} q, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda} r.$$

Mit diesem Ansatz hat man nun in das unendliche Gleichungssystem einzugehen. Dann erkennt man sofort, daß alle unendlich vielen Gleichungen sich auf ein System von 24 Gleichungen für die 24 Unbekannten x_p, y_p, z_p reduzieren. Dieses Gleichungssystem läßt sich nun nach einfacher Zwischenrechnung, die ich übergehe, in der auf p. 618, Gleichung (13), angegebenen Weise übersichtlich darstellen.

Hier bedeutet jede Zeile eine Gleichung; jede Vertikalreihe entspricht einer bestimmten Unbekannten. Im übrigen ist das Schema wohl ohne Erläuterungen verständlich.

Die vorkommenden Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

$$(14) \quad \mu = 4\pi^2 v^2 m - 4A,$$

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{ll} A_1 = A e^{i(\varphi + \psi + \chi)} & , \quad B_1 = B e^{i(\varphi + \psi + \chi)} \\ A_2 = A e^{i(\varphi - \psi - \chi)} & , \quad B_2 = B e^{i(\varphi - \psi - \chi)} \\ A_3 = A e^{i(-\varphi + \psi - \chi)} & , \quad B_3 = B e^{i(-\varphi + \psi - \chi)} \\ A_4 = A e^{i(-\varphi - \psi + \chi)} & , \quad B_4 = B e^{i(-\varphi - \psi + \chi)} \end{array} \right. ;$$

die Striche an den Buchstaben bedeuten, daß die *konjugiert komplexen Größen* zu nehmen sind.

Die Determinante der Gleichungen (13) gleich Null gesetzt liefert die Säkulargleichung des Schwingungsproblems.

§ 4. Reduktion der Gleichungen der Eigenschwingungen.

Durch Einführung neuer Unbekannter läßt sich das Gleichungssystem (13) reduzieren und die Determinante der 24. Ordnung in ein Produkt von vier Determinanten 3. Ordnung zerlegen.

Dazu setze man:

$$(16) \quad \begin{cases} A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = C_1, & B_1 + B_2 + B_3 + B_4 = D_1, \\ A_1 - A_2 - A_3 + A_4 = C_2, & B_1 - B_2 - B_3 + B_4 = D_2, \\ A_1 - A_2 + A_3 - A_4 = C_3, & B_1 - B_2 + B_3 - B_4 = D_3, \\ A_1 + A_2 - A_3 - A_4 = C_4, & B_1 + B_2 - B_3 - B_4 = D_4, \end{cases}$$

und

$$(17) \quad \begin{cases} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = X_1, & \varepsilon_5 + \varepsilon_6 + \varepsilon_7 + \varepsilon_8 = X_5, \\ \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 + \varepsilon_4 = X_2, & \varepsilon_5 - \varepsilon_6 - \varepsilon_7 + \varepsilon_8 = X_6, \\ \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4 = X_3, & \varepsilon_5 - \varepsilon_6 + \varepsilon_7 - \varepsilon_8 = X_7, \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 = X_4, & \varepsilon_5 + \varepsilon_6 - \varepsilon_7 - \varepsilon_8 = X_8, \end{cases}$$

nebst entsprechenden Formeln für η und ζ .

Durch Kombination von je vier der Gleichungen (13) ergeben sich dann für die 24 Größen X, Y, Z 24 Gleichungen, welche in vier Gruppen zu je sechs zerfallen; die erste dieser Gruppen verknüpft nur die sechs Unbekannten mit den Indizes 1 und 5, die zweite Gruppe nur die Unbekannten mit den Indizes 2 und 6; die dritte entsprechend 3 und 7, die vierte 4 und 8. Die sechs Gleichungen jeder Gruppe zerfallen wieder in zwei Tripel; wir schreiben zunächst die ersten Gleichungstripel jeder Gruppe an:

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu X_1 + C_1 X_5 + D_2 Y_5 + D_3 Z_5 = 0, \\ \mu Y_1 + D_2 X_5 + C_1 Y_5 + D_1 Z_5 = 0, \\ \mu Z_1 + D_3 X_5 + D_1 Y_5 + C_1 Z_5 = 0; \\ \mu X_2 + C_2 X_6 + D_1 Y_6 + D_4 Z_6 = 0, \\ \mu Y_2 + D_1 X_6 + C_2 Y_6 + D_3 Z_6 = 0, \\ \mu Z_2 + D_4 X_6 + D_3 Y_6 + C_2 Z_6 = 0; \\ \mu X_3 + C_3 X_7 + D_4 Y_7 + D_1 Z_7 = 0, \\ \mu Y_3 + D_4 X_7 + C_3 Y_7 + D_2 Z_7 = 0, \\ \mu Z_3 + D_1 X_7 + D_2 Y_7 + C_3 Z_7 = 0; \\ \mu X_4 + C_4 X_8 + D_3 Y_8 + D_2 Z_8 = 0, \\ \mu Y_4 + D_3 X_8 + C_4 Y_8 + D_1 Z_8 = 0, \\ \mu Z_4 + D_2 X_8 + D_1 Y_8 + C_4 Z_8 = 0. \end{array} \right.$$

Die zweiten Gleichungstripel der vier Gruppen entstehen aus den hingeschriebenen ersten, indem man bei den Unbekannten X, Y, Z die Indizes 1, 2, 3, 4 mit 5, 6, 7, 8 vertauscht und gleichzeitig die Koeffizienten C, D durch ihre konjugiert komplexen Größen C', D' ersetzt.

Aus den sechs Gleichungen der vier Gruppen lassen sich nun sofort die Unbekannten mit den Indizes 5, 6, 7, 8 eliminieren, so daß nur vier Gleichungstripel für die Unbekannten mit den Indizes 1, 2, 3, 4 übrig bleiben. Würde man umgekehrt die Unbekannten mit den Indizes 1, 2, 3, 4 eliminieren, so würde man für die übrigen Unbekannten mit den Indizes 5, 6, 7, 8 genau dieselben Gleichungen erhalten. Von diesen vier reduzierten Gleichungstriplein wollen wir nur die Säkulargleichungen anschreiben; ihre linken Seiten erscheinen wesentlich als Produkte von zwei konjugiert imaginären Determinanten, nur daß in der Diagonale jedesmal μ^2 zu subtrahieren ist. Das wollen wir durch folgende symbolische Schreibweise andeuten:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left| \begin{array}{ccc} C_1 & D_2 & D_3 \\ D_2 & C_1 & D_4 \\ D_3 & D_4 & C_1 \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccc} C'_1 & D'_2 & D'_3 \\ D'_2 & C'_1 & D'_4 \\ D'_3 & D'_4 & C'_1 \end{array} \right| - (\mu^2) = 0, \\ \\ \left| \begin{array}{ccc} C_2 & D_1 & D_4 \\ D_1 & C_2 & D_3 \\ D_4 & D_3 & C_2 \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccc} C'_2 & D'_1 & D'_4 \\ D'_1 & C'_2 & D'_3 \\ C'_4 & D'_3 & C'_1 \end{array} \right| - (\mu^2) = 0, \\ \\ \left| \begin{array}{ccc} C_3 & D_4 & D_1 \\ C_4 & C_3 & D_2 \\ D_1 & D_2 & C_3 \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccc} C'_3 & D'_4 & D'_1 \\ C'_4 & C'_3 & D'_2 \\ D'_1 & D'_2 & C'_3 \end{array} \right| - (\mu^2) = 0, \\ \\ \left| \begin{array}{ccc} C_4 & D_3 & D_2 \\ D_3 & C_4 & D_1 \\ D_2 & D_1 & C_4 \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccc} C'_4 & D'_3 & D'_2 \\ D'_3 & C'_4 & D'_1 \\ D'_2 & D'_1 & C'_4 \end{array} \right| - (\mu^2) = 0. \end{array} \right.$$

Ausführlich geschrieben, würde z. B. für die erste dieser Gleichungen das links oben stehende Diagonalelement lauten:

$$(19') \quad C_1 C'_1 + D_2 D'_2 + D_3 D'_3 - \mu^2$$

und das der ersten Zeile und der ersten Kolonne angehörende Element

$$(19'') \quad C_1 D_2' + D_2 C_1' + D_3 D_4'.$$

Die Determinante 24. Ordnung des Gleichungssystems (13) ist also das Produkt dieser vier Determinanten 3. Ordnung. Jede von diesen gleich Null gesetzt ist eine kubische Gleichung für μ^2 ; es entsprechen ihr also sechs Werte von μ . Im ganzen ergeben sich 24 Werte von μ , also ebenso viele für ν^2 .

Mithin gehören zu jedem Wertsystem φ , ψ , χ , d. h. zu jeder Welle von bestimmter Richtung und Länge, 24 verschiedene Frequenzen.

Die vier Säkulargleichungen (19) lassen sich nun noch sehr vereinfachen, indem man die Elemente der Determinanten (die alle in ähnlicher Weise wie in (19') und (19'') gebildet sind) auf Grund der Definitionsgleichungen (15) und (16) durch trigonometrische Funktionen der φ , ψ , χ ausdrückt. Ich will die etwas langwierige Zwischenrechnung unterdrücken und nur das elegante Resultat angeben. Die 4 Säkulargleichungen lassen sich nämlich, wie man aus den Eigenschaften der Funktionen A , B bzw. C , D leicht erkennt, durch eine *einzige* Determinante darstellen. Dazu setze man:

$$(20) \quad A(x, y, z; \mu^2) = \begin{vmatrix} F + G_1 - \mu^2 & f_3 - i g_3 & f_2 + i g_2 \\ f_3 + i g_3 & F + G_2 - \mu^2 & f_1 - i g_1 \\ f_2 - i g_2 & f_1 + i g_1 & F + G_3 - \mu^2 \end{vmatrix};$$

hierbei ist

$$(21) \quad \begin{cases} F = 4 A^2 (1 + \cos y \cos z + \cos z \cos x + \cos x \cos y), \\ G_1 = 8 B^2 (1 - \cos y \cos z), \\ G_2 = 8 B^2 (1 - \cos z \cos x), \\ G_3 = 8 B^2 (1 - \cos x \cos y), \\ f_1 = 4 B (B - 2 A) \sin y \sin z, \\ f_2 = 4 B (B - 2 A) \sin z \sin x, \\ f_3 = 4 B (B - 2 A) \sin x \sin y, \\ g_1 = 4 B^2 \sin x (\cos y - \cos z), \\ g_2 = 4 B^2 \sin y (\cos z - \cos x), \\ g_3 = 4 B^2 \sin z (\cos x - \cos y) \end{cases}$$

Man sieht sofort, daß die Determinante Δ trotz ihrer komplexen Gestalt reell ist.¹⁾ Mit ihrer Hilfe lassen sich dann die vier Säkulargleichungen (19) einfach so schreiben:

$$(22) \quad \begin{cases} \Delta_1 = \Delta(2\varphi, 2\psi, 2\chi; \mu^2) = 0, \\ \Delta_2 = \Delta(2\varphi + \pi, 2\psi + \pi, 2\chi; \mu^2) = 0, \\ \Delta_3 = \Delta(2\varphi + \pi, 2\psi, 2\chi + \pi; \mu^2) = 0, \\ \Delta_4 = \Delta(2\varphi, 2\psi + \pi, 2\chi + \pi; \mu^2) = 0. \end{cases}$$

Die Funktion $\Delta(x, y, z; \mu^2)$ hat offenbar in allen drei Variablen x, y, z die Periode 2π ; dasselbe gilt also von den Wurzeln μ^2 der Gleichung $\Delta(x, y, z; \mu^2) = 0$. Daher haben die sämtlichen 24 Wurzeln der vier Säkulargleichungen (22) die Periode π in allen drei Variablen φ, ψ, χ ; man bekommt also bereits alle möglichen Werte von μ^2 (bzw. von ν^2), wenn man φ, ψ, χ auf das Intervall von 0 bis π beschränkt. Ferner aber sieht man, daß jede Wurzel von $\Delta_2 = 0$, die einem bestimmten Wertsystem φ, ψ, χ zugehört, auch als Wurzel von Δ_1 erscheint, und zwar zugehörig zu dem Wertsysteme

$$\varphi + \frac{\pi}{2}, \psi + \frac{\pi}{2}, \chi;$$

und ganz dasselbe gilt für Δ_3 und Δ_4 . Das ganze elastische Spektrum läßt sich also sehr leicht übersehen, wenn man die Wurzeln der kubischen Gleichung (20) für alle Punkte in dem Würfel $0 \leq x \leq 2\pi$, $0 \leq y \leq 2\pi$, $0 \leq z \leq 2\pi$ des x, y, z -Raumes kennt. Das elastische und thermische Verhalten des Diamantgitters wird ebenso wie das des einfachsten einatomigen regulären Raumgitters durch eine kubische Gleichung bestimmt.

§ 5. Grenzfall langer Wellen.

Wir betrachten jetzt den Grenzfall langer Wellen. Nach (12) entsprechen großen Werten von λ kleine Werte von φ, ψ, χ . Zu jedem Wertsystem φ, ψ, χ gehören aber 24 Schwingungszahlen, und das gilt auch, wenn φ, ψ, χ klein sind; man kann dann ersichtlich nicht erwarten, daß diese 24 Frequenzen sämtlich groß sind, sondern es werden bei jeder langen Welle neben drei langsamen — den gewöhnlichen elastischen —

1) Δ gehört zu einer sogenannten Hermiteschen Form.

Schwingungen noch 21 schnelle auftreten, die sich akustisch nicht bemerkbar machen. Wir wollen zunächst zeigen, daß die gewöhnlichen akustischen Schwingungen aus der Gleichung $\Delta_1 = 0$ herauskommen.

Setzt man nämlich in dieser φ, ψ, χ und ν als klein voraus, so wird man nach (14)

$$\mu^2 = -32\pi^2 \nu^2 m A + 16 A^2$$

und nach (21)

$$\begin{aligned} F &= 16 A^2 (1 - \varphi^2 - \psi^2 - \chi^2), \\ G_1 &= 16 B^2 (\psi^2 + \chi^2), \\ G_2 &= 16 B^2 (\chi^2 + \varphi^2), \\ G_3 &= 16 B^2 (\varphi^2 + \psi^2), \\ f_1 &= 16 B (B - 2 A) \psi \chi, & g_1 &= 0, \\ f_2 &= 16 B (B - 2 A) \chi \varphi, & g_2 &= 0, \\ f_3 &= 16 B (B - 2 A) \varphi \psi, & g_3 &= 0 \end{aligned}$$

setzen können; führt man dann noch die Richtungskosinus p, q, r und die Wellenlänge λ nach (12) ein, so kann man das erste Diagonalglied der Gleichung $\Delta_1 = 0$ so schreiben:

$$(23) \quad \frac{2 A a^2 p^2}{m \lambda^2} - \frac{2 (B^2 - A^2) a^2}{m A} \cdot \frac{q^2 + r^2}{\lambda^2} - \nu^2$$

und das zweite Glied der ersten Zeile:

$$(23') \quad \frac{2 B (2 A - B) a^2}{m A} \cdot \frac{p q}{\lambda^2};$$

die übrigen Glieder entstehen durch entsprechende Vertauschung von p, q, r .

Die Säkulargleichung der elastischen Schwingungen eines regulären Kristalles nach der Kontinuumstheorie lautet in der Voigtschen Bezeichnung:

$$(24) \quad \begin{vmatrix} \frac{c_{11} p^2}{\varrho \lambda^2} + \frac{c_{44} q^2 + r^2}{\varrho \lambda^2} - \nu^2, & \frac{c_{12} + c_{44} p q}{\varrho \lambda^2}, & \frac{c_{12} + c_{44} p r}{\varrho \lambda^2}, \\ \frac{c_{12} + c_{44} q p}{\varrho \lambda^2}, & \frac{c_{11} q^2}{\varrho \lambda^2} + \frac{c_{44} r^2 + p^2}{\varrho \lambda^2} - \nu^2, & \frac{c_{12} + c_{44} q r}{\varrho \lambda^2}, \\ \frac{c_{12} + c_{44} r p}{\varrho \lambda^2}, & \frac{c_{12} + c_{44} r q}{\varrho \lambda^2}, & \frac{c_{11} r^2}{\varrho \lambda^2} + \frac{c_{44} p^2 + q^2}{\varrho \lambda^2} - \nu^2 \end{vmatrix} = 0$$

Hierbei ist ϱ die Dichte des Kristalles; c_{11}, c_{12}, c_{44} sind seine Elastizitätskonstanten, definiert durch die Beziehungen, welche die Spannungen mit den Deformationen verknüpfen:

$$(25) \quad \begin{cases} -X_x = c_{11} x_x + c_{12} (y_y + z_z), & -Y_z = c_{44} y_z, \\ -Y_y = c_{11} y_y + c_{12} (z_z + x_x), & -Z_x = c_{44} z_x, \\ -Z_z = c_{11} z_z + c_{12} (x_x + y_y), & -X_y = c_{44} x_y. \end{cases}$$

Vergleicht man die Determinantenglieder (23) und (23') mit den entsprechenden von (24), so sieht man, daß sie identisch werden, wenn man

$$\frac{c_{11}}{\varrho} = \frac{2Aa^2}{m}, \quad \frac{c_{44}}{\varrho} = \frac{2A\left(1 - \frac{B^2}{A^2}\right)a^2}{m}, \quad \frac{c_{12} + c_{44}}{\varrho} = \frac{2B\left(2 - \frac{B}{A}\right)a^2}{m}$$

setzt.

Nun befinden sich im Volumen $(4a)^3$ acht Kohlenstoffatome; also ist $64a^3\varrho = 8m$, oder

$$(26) \quad 8a^3\varrho = m.$$

Wir setzen ferner

$$(27) \quad b = \frac{B}{A}.$$

Dann erhalten wir schließlich folgenden Zusammenhang zwischen den molekularen und den meßbaren Elastizitätskonstanten:

$$(28) \quad \begin{cases} c_{11} = \frac{A}{4a}, & c_{44} = \frac{A}{4a}(1 - b^2), & c_{12} = \frac{A}{4a}(2b - 1), \\ & c_{12} + c_{44} = \frac{A}{4a}b(2 - b). \end{cases}$$

Hieraus folgt, daß zwischen den meßbaren Elastizitätskonstanten die folgende Beziehung bestehen muß:

$$(29) \quad 4c_{11}(c_{11} - c_{44}) = (c_{11} + c_{12})^2.$$

An diese Formeln knüpfen sich nun einige Folgerungen über die Art und Größe der elastischen Molekularkräfte. Allerdings beruhen die Relationen (28) und (29) wesentlich auf der Annahme, daß auf jedes Kohlenstoffatom nur die vier benachbarten einwirken: aber wenn das auch nicht genau der Fall sein mag, so werden die Formeln als Näherungsformeln doch ihren Wert behalten.

Zunächst folgt aus (25), daß c_{44} nicht Null sein kann; denn sonst wäre gar kein Scherungswiderstand vorhanden. Folglich ist nach (28) $b^2 \neq 1$, d. h. nach (24) $B \neq A$ und nach (7) $B \neq 0$; das bedeutet aber, daß nicht-polare Kräfte not-

wendig bestehen müssen. Die beiden Konstanten c_{11} und c_{44} sind natürlich bei allen regulären Kristallen positiv, weil sie die Widerstände gegen die lineare Dilatation und Winkeländerung bedeutet. Es ist also

$$(30) \quad A > 0, \quad |b| < 1.$$

Ob aber $b > 0$ oder < 0 ist, d. h. ob die bei einer Winkelveränderung auftretende Kraft in die nach den beiden Nachbarmolekülen hinweisende Richtung der Halbierenden des Winkels oder in die entgegengesetzte Richtung fällt, läßt sich allgemein nicht entscheiden. Es gibt nämlich nach Voigt¹⁾ reguläre Kristalle (Natriumchlorat, Pyrit), für die $c_{12} < 0$ ist, die sich also bei einer Längsdehnung parallel zu einer der Hauptachsen nicht in der Querrichtung kontrahieren, sondern dilatieren. Für den Diamanten ist

$$(31) \quad c_{12} \lesseqgtr 0, \text{ je nachdem } b \lesseqgtr \frac{1}{2}$$

ist. Wir werden auf diesen Punkt nachher zurückkommen.

Es ist dann noch die Ungleichung

$$(32) \quad c_{11} > c_{44}$$

anzumerken.

Bekanntlich ergibt sich aus der *Cauchy-Poissonschen Molekulartheorie der Elastizität*, welche auf der Annahme von Zentralkräften beruht, für reguläre Kristalle die Beziehung

$$c_{12} = c_{44}.$$

In unserer Theorie würde reinen Zentralkräften, wie wir schon sahen, die Annahme $B' = 0$, also $A = B$ oder $b = 1$ entsprechen; dann würde aber nach (28)

$$c_{44} = 0, \quad c_{12} = \frac{A}{4a} = c_{11}$$

sein, d. h. die Cauchy-Poissonsche Relation wäre *nicht* erfüllt.

Hieraus geht deutlich hervor, daß die älteren Molekulartheorien der Elastizität den Fall von komplizierten Raumgittern, wie beim Diamanten, nicht umfassen.

Man muß daher die Forderung aufstellen, daß auf Grund unserer genaueren Kenntnis der Gitterstruktur der Kristalle die Elastizitätstheorie für jedes Gitter in ähnlicher Weise aufzubauen ist, wie ich es hier für den Diamanten versucht habe.

1) W. Voigt, Kristallphysik, p. 744.

Wie wir schon am Anfange dieses Paragraphen bemerkten, sind die hier behandelten langsamen akustischen Schwingungen nicht die einzigen, die zu einer Welle von bestimmter Richtung und bestimmter (großer) Länge λ gehören; sie entsprechen nämlich nur Lösungen der Gleichung $\Delta_1 = 0$ (wobei wegen der Vernachlässigung von v^4 die drei Schwingungszahlen allerdings doppelt zu zählen sind), außer dieser werden aber auch die Gleichungen $\Delta_2 = 0$, $\Delta_3 = 0$, $\Delta_4 = 0$ für kleine Werte von φ, ψ, χ Lösungen haben. Welcher Art diese sind, erkennt man sofort aus dem Umstande, daß z. B. eine Lösung der Gleichung $\Delta_2 = 0$ für Werte, die $\varphi = 0$, $\psi = 0$, $\chi = 0$ benachbart sind, identisch ist mit einer Lösung von $\Delta_1 = 0$, die Werten $\varphi = \pi/2$, $\psi = \pi/2$, $\chi = 0$ benachbart sind. Letzteres Wertsystem entspricht aber nach (12) einer Welle von der Länge $\lambda = 2a\sqrt{2}$ und den Richtungskosinus $p = 1/\sqrt{2}$, $q = 1/\sqrt{2}$, $r = 0$; die Wellennormale liegt also in der xy -Ebene und bildet Winkel von 45° mit der x - und der y -Achse, und die Wellenlänge ist gleich der Diagonale eines Quadrats von der Seitenlänge $2a$. Entsprechendes gilt für $\Delta_3 = 0$ und $\Delta_4 = 0$. Wir können daher sagen, daß jeder langen Welle außer den drei langsamen akustischen Schwingungen 18 schnelle Schwingungen zugehören, die sich zu Wellen zusammensetzen, die von den eben beschriebenen Wellen von molekularer Länge nur wenig abweichen.

Kapitel 2. Die spezifische Wärme des Diamanten.

§ 1. Die allgemeine Formel für die spezifische Wärme und ihre Reihenentwicklung nach Thirring.

v. Kármán und ich haben für das einfachste reguläre Raumgitter den Satz bewiesen¹⁾, daß die Anzahl der in einen Phasenbezirk $d\varphi d\psi d\chi$ fallenden Eigenfrequenzen eines Mols der Kristallsubstanz

$$\frac{3N}{(2\pi)^3} d\varphi d\psi d\chi$$

beträgt, wenn N die Avogadrosche Zahl bedeutet; die Schwingungen sind also über den Würfel von der Kantenlänge 2π des Phasenraumes gleichmäßig verteilt. Dieser Satz

1) Phys. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.

behält seine Gültigkeit auch für das vorliegende kompliziertere Raumgitter. Den Beweis kann man ebenso führen, wie wir das für das einfache Gitter getan haben; doch will ich ihn wegen der etwas umständlichen Formeln nicht wiedergeben.¹⁾

Zu einem Wertsysteme φ, ψ, χ gehören 24 Frequenzen ν_n ; alle 3 N Frequenzen eines Mols zerfallen danach in 24 Gruppen, und in einen Phasenbezirk fallen von einer Gruppe

$$\frac{1}{24} \frac{3N}{(2\pi)^3} d\varphi d\psi d\chi = \frac{N}{8(2\pi)^3} d\varphi d\psi d\chi$$

Schwingungen.

Die mittlere Energie einer Schwingung ν ist nach Planck

$$f(\nu) = \frac{h\nu}{\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}}} - 1},$$

wobei T die Temperatur, h und $\beta = h/k$ die Konstanten der Strahlungsformel sind.

Die Gesamtenergie ist also

$$E = \frac{N}{8(2\pi)^3} \sum_{n=1}^{24} \iiint_0^{2\pi} f(\nu_n) d\varphi d\psi d\chi.$$

Nun haben alle ν_n als Funktionen von φ, ψ, χ in jedem der drei Argumente die Periode π ; ferner nehmen die Lösungen von $\Delta_2 = 0$, $\Delta_3 = 0$, $\Delta_4 = 0$ im Würfel von der Kantenlänge π im ganzen genau dieselben Werte an, wie die Lösungen von $\Delta_1 = 0$. Daher kann man schreiben:

$$E = \frac{4N}{(2\pi)^3} \sum_{n=1}^6 \iiint_0^{\pi} f(\nu_n) d\varphi d\psi d\chi,$$

1) Hr. D. A. Goldhammer (Phys. Zeitschr. 14. p. 1185. 1913) hat die Abzählungsformel in sehr einfacher Weise für einen beliebigen regulären Kristall auf Grund der kontinuierlichen Elastizitätstheorie bewiesen. Es braucht aber wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß seine Ableitung für die Raumgittertheorie *nichts* besagt; das tritt sehr deutlich hervor, wenn man die am Ende des vorigen Paragraphen besprochenen schnellen Schwingungen, die zu langen Wellen gehören, ins Auge faßt. Die allgemeine Richtigkeit der Abzählungsformel beruht auf den tiefen algebraischen Zusammenhängen, welche die Theorie der L -Formen von O. Toeplitz (Math. Ann 70. p. 351. 1911) zum Gegenstande hat.

wobei die ν_n die sechs positiven Wurzeln der Gleichung $\Delta_1 = 0$ sind. Führt man noch die Integrationsvariablen

$$2\varphi = x, \quad 2\psi = y, \quad 2\chi = z$$

ein, so erhält man

$$(33) \quad E = \frac{N}{2(2\pi)^3} \sum_{n=1}^6 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\nu_n) dx dy dz,$$

wobei die ν_n direkt die sechs positiven Wurzeln der Gleichung (20) $\Delta(x, y, z; \mu^2) = 0$, mit der Abkürzung $\mu = 4\pi^2 \nu^2 m - 4A$, bedeuten.

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist:

$$(34) \quad C_v = \frac{dE}{dT}.$$

Hr. Thirring¹⁾ hat eine Methode angegeben, um die spezifische Wärme in eine für genügend hohe Temperaturen konvergente Reihe zu entwickeln.

Dazu benutzt er die bekannte Potenzentwicklung

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{B_1}{2!} x^2 - \frac{B_2}{4!} x^4 + \frac{B_3}{6!} x^6 - + \dots,$$

in der die B_n die Bernoullischen Zahlen sind. Dann erhält man, wenn man noch die Gaskonstante

$$R = Nk$$

einführt:

$$E = \frac{RT}{2 \cdot (2\pi)^3} \sum_{n=1}^6 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta \nu_n}{T} + \frac{B_1}{2!} \left(\frac{\beta \nu_n}{T} \right)^2 - + \dots \right\} dx dy dz.$$

Bezeichnet man die Potenzsummen der ν_n^2 mit s_i ,

$$(35) \quad s_i = \sum_{n=1}^6 \nu_n^{2i},$$

so wird

$$E = \frac{R}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ 3T - \frac{\beta}{4} (\nu_1 + \dots + \nu_6) + \frac{B_1}{2 \cdot 2!} \frac{\beta^2 s_1}{T} - \frac{B_2}{2 \cdot 4!} \frac{\beta^2 s_2}{T^2} + \dots \right\} dx dy dz,$$

und daraus folgt durch Differentiation:

1) Phys. Zeitschr. 14. p. 867. 1913.

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{R}{(2\pi)^3} \iiint_0^{2\pi} \left\{ 3 - \frac{B_1}{2 \cdot 2!} \left(\frac{\beta}{T} \right)^2 s_1 + \frac{3B_2}{2 \cdot 4!} \left(\frac{\beta}{T} \right)^4 s_2 - + \dots \right\} dx dy dz.$$

Nun führe man die Integrale

$$(36) \quad J_n = \frac{1}{6(2\pi)^3} \iiint_0^{2\pi} s_n dx dy dz$$

und den Dulong-Petitschen Wert der spezifischen Wärme

$$C_\infty = 3R$$

ein; dann wird schließlich

$$(37) \quad \frac{C_v}{C_\infty} = 1 - \frac{B_1}{2!} J_1 \left(\frac{\beta}{T} \right)^2 + \frac{3B_2}{4!} J_2 \left(\frac{\beta}{T} \right)^4 - \frac{5B_3}{6!} J_3 \left(\frac{\beta}{T} \right)^6 + \dots$$

Hier sind die J_n bestimmte Polynome der molekularen Elastizitätskonstanten A und B ; denn die Potenzsummen (35) sind ganze rationale Funktionen der Koeffizienten der kubischen Gleichung (20) $\Delta = 0$ und es lassen sich also die Integrale (36) ausführen.

§ 2. Berechnung der Koeffizienten der Reihe.

Man kann ohne große Mühe die Integrale J_n bis $n=7$ ausrechnen. Dabei muß man sich den Umstand zunutze machen, daß die Potenzsummen s_n der ν_i^2 sich ganz rational durch die Potenzsummen der μ_i ausdrücken und daß von den letzteren nur die geraden von Null verschieden sind, weil die Gleichung $\Delta(x, y, z; \mu^2) = 0$ nur die geraden Glieder in μ enthält. Wir setzen

$$(38) \quad \sum_{i=1}^6 \mu_i^{2n} = \sigma_n;$$

dagegen gilt

$$(39) \quad \sum_{i=1}^6 \mu_i^{2n+1} = 0.$$

Für den Augenblick führen wir die Bezeichnungen

$$(40) \quad \frac{A}{\pi^2 m} = \alpha, \quad \frac{1}{4\pi^2 m} = \delta$$

ein, so daß nach (14):

$$v^2 = \alpha + \delta \mu$$

wird. Dann folgen durch Summation aus

$$\begin{aligned} v^2 &= \alpha + \delta \mu, \\ v^4 &= \alpha^2 + 2\alpha \delta \mu + \delta^2 \mu^2, \\ v^6 &= \alpha^3 + 3\alpha^2 \delta \mu + 3\alpha \delta^2 \mu^2 + \delta^3 \mu^3, \\ &\dots \end{aligned}$$

die Ausdrücke:

$$(41) \quad \begin{cases} s_1 = 6\alpha, \\ s_2 = 6\alpha^2 + \delta^2 \sigma_1, \\ s_3 = \alpha(6\alpha^2 + 3\delta^2 \sigma_1), \\ s_4 = 6\alpha^4 + 6\alpha^2 \delta^2 \sigma_1 + \delta^4 \sigma_2, \\ s_5 = \alpha(6\alpha^4 + 10\alpha^2 \delta^2 \sigma_1 + 5\delta^4 \sigma_2), \\ s_6 = 6\alpha^5 + 15\alpha^4 \delta^2 \sigma_1 + 15\alpha^2 \delta^4 \sigma_2 + \delta^6 \sigma_3, \\ s_7 = \alpha(6\alpha^6 + 21\alpha^4 \delta^2 \sigma_1 + 35\alpha^2 \delta^4 \sigma_2 + 7\delta^6 \sigma_3). \end{cases}$$

Man sieht also, daß man nur $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ zu kennen braucht, um die ersten sieben Reihenglieder zu berechnen. Die Gleichung $\Delta(x, y, z; \mu^2) = 0$ schreiben wir nun so:

$$(42) \quad -\Delta = \mu^6 - \mu^4 p_1 + \mu^2 p_2 - p_3 = 0;$$

dabei ist

$$(43) \quad \begin{cases} p_1 = 3F + G_1 + G_2 + G_3, \\ p_2 = 3F^2 + 2F(G_1 + G_2 + G_3) + G_2 G_3 + G_3 G_1 + G_1 G_2 \\ \quad - f_1^2 - f_2^2 - f_3^2 - g_1^2 - g_2^2 - g_3^2, \\ p_3 = F^3 + F^2(G_1 + G_2 + G_3) + F(G_2 G_3 + G_3 G_1 + G_1 G_2) \\ \quad + G_1 G_2 G_3 + 2(f_1 f_2 f_3 - f_1 g_2 g_3 - f_2 g_3 g_1 - f_3 g_1 g_2) \\ \quad - F(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2 + g_1^2 + g_2^2 + g_3^2) \\ \quad - G_1(f_1^2 + g_1^2) - G_2(f_2^2 + g_2^2) - G_3(f_3^2 + g_3^2). \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungskoeffizienten berechnen sich die Potenzsummen σ nach den Newtonschen Formeln:

$$(44) \quad \begin{cases} \sigma_1 = 2p_1, \\ \sigma_2 = 2(p_1^2 - 2p_2), \\ \sigma_3 = 2(p_1^3 - 3p_1 p_2 + 3p_3); \end{cases}$$

der Faktor 2 kommt dabei auf Rechnung des Umstandes, daß wir nach (38) die σ als die Potenzsummen der Wurzeln der Gleichung 6. Grades für μ , nicht der kubischen Gleichung für μ^2 , definiert haben.

Man braucht nun die σ nicht selbst auszurechnen, sondern nur die Integrale

$$(45) \quad K_n = \frac{1}{6(2\pi)^3} \iiint \sigma_n dx dy dz,$$

welche sich wesentlich einfacher gestalten, weil man wegen der Symmetrie der σ in x, y, z die durch symmetrische Vertauschung entstehenden Glieder in eines zusammenziehen kann. Man findet dann die relativ einfachen Ausdrücke:

$$(46) \quad \begin{cases} K_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint (F + G_1) dx dy dz, \\ K_2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \{(F + G_1)^2 + 2(f_1^2 + g_1^2)\} dx dy dz, \\ K_3 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \{(F + G_1)^3 + 6F(f_1^2 + g_1^2) + 6G_1(f_2^2 + g_2^2) \\ \quad + 2f_1 f_2 f_3 - 6f_1 g_2 g_3\} dx dy dz. \end{cases}$$

Hier sind die Funktionen (21) einzusetzen; bei der Ausführung der Integrationen ist zu beachten, daß die Integrale der ungeraden Potenzen der trigonometrischen Funktionen verschwinden und die Mittelwerte von $\cos^2 x$ und $\sin^2 x$ gleich $\frac{1}{2}$ sind.

Dann findet man:

$$(47) \quad \begin{cases} K_1 = 4(A^2 + 2B^2), \\ K_2 = 4(7A^4 + 20A^2B^2 - 8AB^3 + 26B^4), \\ K_3 = 64(4A^6 + 12A^4B^2 - 8A^3B^3 + 27A^2B^4 - 15AB^5 + 24B^6). \end{cases}$$

Die gesuchten Integrale J_n ergeben sich jetzt durch Integration der Gleichungen (41); dabei treten rechter Hand die Integrale K auf, in dieser Weise:

$$\begin{aligned} J_1 &= \alpha, \\ J_2 &= \alpha^2 + \delta^2 K_1, \\ J_3 &= \alpha(\alpha^2 + 3\delta^2 K_1), \\ &\dots \end{aligned}$$

Setzt man hier die gefundenen Ausdrücke (47) und die Abkürzungen (40) ein, so findet man schließlich:

$$(48) \quad \begin{cases} 4\pi^2 m J_1 = 4A, \\ (4\pi^2 m)^2 J_2 = 4(5A^2 + 2B^2), \\ (4\pi^2 m)^3 J_3 = 16A(7A^2 + 6B^2), \\ (4\pi^2 m)^4 J_4 = 4(167A^4 + 212A^2B^2 - 8AB^3 + 26B^4), \\ (4\pi^2 m)^5 J_5 = 16A(259A^4 + 420A^2B^2 - 40AB^3 + 130B^4), \\ (4\pi^2 m)^6 J_6 = 64(413A^6 + 792A^4B^2 - 128A^3B^3 + 417A^2B^4 \\ \quad - 15AB^5 + 24B^6), \\ (4\pi^2 m)^7 J_7 = 256A(673A^6 + 1456A^4B^2 - 336A^3B^3 \\ \quad + 1099A^2B^4 - 105AB^5 + 168B^6). \end{cases}$$

§ 3. Numerische Darstellung und Tabulierung der Funktionen.

Die Reihe (37) werden wir mit den entsprechenden Reihen der Einsteinschen und der Debyeschen¹⁾ Theorien zu vergleichen haben; wir werden sie daher auf eine möglichst gleichlautende Form bringen.

Bekanntlich läßt sich nach diesen beiden Theorien C_v als universelle Funktion einer Größe

$$(49) \quad x = \frac{\beta \nu}{T} = \frac{\Theta}{T}$$

darstellen, wobei ν eine charakteristische Schwingungszahl, $\Theta = \beta \nu$ eine charakteristische Temperatur ist. Dabei gehen alle individuellen Konstanten der Substanz in ν bzw. Θ ein; wir wollen die Konstante der Einsteinschen Formel mit ν_E bzw. Θ_E , die der Debyeschen mit ν_D bzw. Θ_D bezeichnen. Die Reihenentwicklung der Funktion C_v/C_∞ für hohe Temperaturen lautet nach Einstein:

$$(50) \quad \frac{C_v}{C_\infty} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n-1) B_n}{(2n)!} x^{2n},$$

nach Debye:

$$(51) \quad \frac{C_v}{C_\infty} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{3(2n-1) B_n}{(2n+3)(2n)!} x^{2n}.$$

Unsere Formel (37) läßt sich nicht in die Form einer Potenzreihe nach x mit numerischen Koeffizienten bringen; sie enthält ja auch zwei Materialkonstanten A und B , die sich nicht zu einer charakteristischen Temperatur Θ zusammenfassen lassen. Doch ist der Einfluß der Konstanten B auf den Verlauf der Kurve gering, und das kann man in Evidenz setzen, indem man eine nur durch A bestimmte charakteristische Schwingungszahl ν_0 so definiert:

$$(52) \quad J_1 = \frac{A}{\pi^2 m} = \nu_0^2.$$

Dann lassen sich die übrigen J_n nach (48) schreiben als Produkt von ν_0^{2n} in ein Polynom des Verhältnisses $b = B/A$; die

1) Die Nernst-Lindemannsche Formel ist als Näherung der Debyeschen anzusehen und kann hier außer Betracht bleiben.

konstanten Glieder dieser Polynome wollen wir mit κ_n bezeichnen und diese Zahlen als Faktoren herausziehen:

$$(53) \quad J_n = \kappa_n j_n(b) \cdot v_0^{2n}.$$

Hier sind die $j_n(b)$ endliche Potenzreihen in b , die mit 1 anfangen.

Unsere Reihe (37) nimmt dann folgende Form an:

$$(54) \quad \frac{C_v}{C_{\infty}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n-1)B_n}{(2n)!} \kappa_n j_n(b) \cdot x^{2n}.$$

Die Zahlenwerte der κ_n und der Koeffizienten der Polynome $j_n(b)$ entnimmt man den Formeln (48):

$4^n \kappa_n$	j_n
4	1
20	$1 + 0,40 b^2$
112	$1 + 0,86 b^2$
668	$1 + 1,27 b^2 - 0,05 b^3 + 0,16 b^4$
4 144	$1 + 1,62 b^2 - 0,15 b^3 + 0,48 b^4$
26 432	$1 + 1,92 b^2 - 0,31 b^3 + 1,01 b^4 - 1,04 b^5 + 0,06 b^6$
172 288	$1 + 2,16 b^2 - 0,51 b^3 + 1,63 b^4 - 0,16 b^5 + 0,25 b^6$

Die Reihe (54) läßt sich nun direkt mit (50) und (51) vergleichen. Die n ten Glieder der drei Reihen verhalten sich wie

$$1 : \frac{3}{2n+3} : \kappa_n j_n(b).$$

Für hohe Temperaturen wird das Glied $n = 1$ ausschlaggebend sein; die drei Koeffizienten des Gliedes $n = 1$ verhalten sich wie

$$1 : \frac{3}{5} : 1.$$

Hieraus ersieht man schon, daß bei hohen Temperaturen die Funktion (54) für alle Werte von b sich mehr der Einsteinschen als der Debyeschen Reihe anschließt. Das kann man durch Tabulieren der Funktionen bestätigen. In der folgenden Tabelle 1 habe ich die Werte der Einsteinschen und der Debyeschen Funktion mit denen unserer Funktion (54) für vier Werte des Verhältnisses b zusammengestellt. Bei der Auswahl dieser vier Werte waren die Betrachtungen des Kapitels 1, § 5, p. 625, maßgebend. Nach Formel (31) bedeutet nämlich $b = \frac{1}{2}$ das Fehlen einer Querkontraktion bei einer Längsdehnung; um diesen Wert sind die anderen gruppiert,

wobei die Auswahl so getroffen ist, daß in der Zeichnung (Fig. 2) die Kurven noch gut unterscheidbar werden. Als Argument habe ich die der Temperatur proportionale Größe $1/x$ gewählt; das in Betracht kommende Intervall wird durch die Konvergenz der Reihe (54) nach unten hin beschränkt. Bei den eingeklammerten Zahlen sind die sieben

Fig. 2.

ersten Reihenglieder nicht ganz ausreichend; ich habe mir dabei durch graphische Extrapolation der Koeffizienten der Reihe geholfen. Da diese auf einer glatten Kurve liegen, können die Werte der zwei oder drei extrapolierten Koeffizienten sicher keinen beträchtlichen Fehler haben, so daß auch den eingeklammerten Zahlen Vertrauen gebührt. Die vier Kurven nach unserer Theorie fallen zwischen die Kurven von Einstein und Debye, was ich auch durch ihre Stellung in der Tab. 1 zum Ausdruck gebracht habe.

Die Funktionen sind in Fig. 2 graphisch dargestellt; man sieht, daß die vier Funktionen sich von der Einsteinschen von $1/x = 0,7$ an nur sehr wenig unterscheiden; bei kleineren Werten von $1/x$ aber entfernen sie sich von ihr und nähern sich der Debyeschen Kurve um so schneller, je größer b ist.

v. Kármán und ich haben allgemein gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen die Debyesche Formel eine scharfe

Tabelle 1.

$1/x$	Einstein	$b = 0$	$b = 0,5$	$b = 0,75$	$b = 1$	Debye
0,25	0,304	—	—	—	—	0,503
0,3	0,428	(0,465)	(0,475)	(0,500)	(0,545)	0,607 ₅
0,4	0,610	0,629	0,639	0,653	0,671	0,745
0,5	0,724	0,735	0,740	0,747	0,756	0,825
0,6	0,799	0,804	0,806	0,810	0,815	0,872 ₅
0,7	0,841	0,842	0,843	0,844	0,848	0,904 ₅
0,8	0,878	0,882	0,883	0,884	0,886	0,926
0,9	0,902	0,905	0,905 ₅	0,907	0,908	0,941
1,0	0,920	0,922	0,922 ₅	0,923	0,923	0,952
1,5	0,959	0,964	0,964	0,964	0,964	0,978
2,0	0,979	0,979	0,979	0,979	0,979	0,988

Annäherung an das exakte Gesetz sein muß. Man wird daher erwarten, daß unsere Kurven für kleinere Werte von $1/x$ sich allmählich der Debyeschen Kurve anschließen werden. Leider ist das Übergangsgebiet einer exakten Berechnung noch nicht zugänglich.

§ 4. Schätzung der Elastizitätskonstanten; Zusammenhang zwischen den von Einstein und Debye angegebenen Frequenzen.

Der Unterschied zwischen den sechs Funktionen in dem durch die Thirringsche Entwicklung zugänglichen Gebiete ist so gering, daß die vorliegenden Messungen der spezifischen Wärme nicht hinreichen, um zu einer wirklichen Berechnung der Elastizitätskonstanten zu gelangen. Immerhin sind die Schätzungen, die man vornehmen kann, von gewissem Interesse.¹⁾

Soweit ich sehe, kommen als Resultate der Beobachtung sieben Werte von C_p in Betracht, die mit den zugehörigen absoluten Temperaturen in den ersten beiden Vertikalreihen der folgenden Tab. 2 aufgezählt sind.

Diese Zahlen entstammen den bekannten Messungen von H. F. Weber.²⁾ Die Umrechnung von C_p auf C_v geschah nach

1) Herr A. Magnus in Tübingen hat neue Messungen der spezifischen Wärme des Diamanten in Aussicht gestellt.

2) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. p. 400. 1875. Den Wert bei 1169° abs. habe ich in dieser Abhandlung nicht gefunden; ich entnehme ihn der Arbeit von Nernst und Lindemann (Zeitschr. f. Elektrochem. p. 817. 1911), die ihn Weber zuschreiben.

Tabelle 2.

T	C_p	ΔC_p	C_v	$\frac{C_v}{C_\infty}$
413	2,66	0,02	2,64	0,444
479	3,28	0,03	3,25	0,547
520	3,63	0,04	3,59	0,605
880	5,29	0,15	5,14	0,865
1080	5,39	0,19	5,20	0,876
1169	5,45	0,21	5,24	0,883
1258	5,51	0,23	5,28	0,890

der von Nernst und Lindemann angegebenen, auch von Debye benutzten Formel

$$\Delta C_p = C_p - C_v = A_0 C_p^2 \frac{T}{T_s};$$

darin ist die Konstante $A_0 = 0,0214$ und die Schmelztemperatur $T_s = 3600^\circ$ gesetzt. Man sieht, daß die Korrekturen ΔC_p bis über 4 Proz. des Wertes von C_p betragen; dies verursacht eine beträchtliche Unsicherheit. Ein großer Mangel dieser Zahlen ist, daß zwischen 520° und 880° keine einzige Messung liegt; ferner ist die Genauigkeit der vier letzten Messungen nicht sehr hoch anzuschlagen, weil die Anfangstemperatur nur aus einer von Pouillet ausgeführten Messung der spezifischen Wärme des Platins geschlossen wurde, die vermutlich nicht fehlerfrei ist. Trägt man die sieben Werte graphisch auf, so liegen die Punkte einigermaßen auf einer glatten Kurve; nur der Wert bei 880° fügt sich dieser nicht zwanglos ein.

C_∞ ist gleich 5,94 angenommen worden.

Um nun zu entscheiden, ob sich die Messungen einer der sechs Kurven (Tab. 1 und Fig. 2) besser anschließen als den übrigen, bin ich so vorgegangen:

Aus der in großem Maßstabe gezeichneten Fig. 2 werden an allen sechs Kurven für jeden der beobachteten Werte von C_v/C_∞ die zugehörigen Abszissen $1/x$ abgelesen. Für die richtige Kurve sollten die Verhältnisse der abgelesenen Zahlen zu den beobachteten Temperaturen, d. h. die Größen xT , konstant sein, nämlich gleich der charakteristischen Temperatur Θ . In Wirklichkeit bekommt man keine konstanten Werte von

xT ; daher wurden die Abweichungen vom Mittelwert Δ festgestellt und aus ihnen der mittlere Fehler (in Prozenten des Mittelwerts)

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\Delta^2}{n}}$$

bestimmt, wobei n die Anzahl der Beobachtungen ist. Dabei zeigte es sich, daß der beobachtete Wert bei 880° aus allen sechs Kurven, auch aus der Einsteinschen und der Debyeschen, ganz herausfiel; ich vermute daher, daß er fehlerhaft ist, und hielt es für das beste, ihn fortzulassen. Die Anzahl der benutzten Beobachtungen ist also $n = 6$. Das Resultat dieser Rechnungen ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Einstein	$b = 0$	$b = 0,5$	$b = 0,75$	$b = 1$	Debye
Mittelwert von xT	1370	1411	1429	1466	1532	1812
ε in Proz.	4,0	3,1	2,9	3,2	5,2	3,1 _s

Hiernach liefert die Kurve $b = 0,5$ den besten Anschluß an die Beobachtungen; doch sieht man, daß die Bestimmung sehr wenig scharf ist. Für diese Kurve $b = 0,5$ beträgt die *maximale* Abweichung des Produktes xT von seinem Mittelwerte 5 Proz. Ich glaube, daß man bei der Genauigkeit der Weberschen Messungen den Wert $b = 0,5$ höchstens als Vermutung hinstellen darf. Nach dem Verlaufe der mittleren Fehler könnte man ferner vermuten, daß der wahre Wert von b etwas kleiner sein mag als 0,5; denn der Wert 3,1 bei $b = 0$ liegt näher an dem Minimalwert 2,9 als der Wert 3,2 bei $b = 0,75$.

Ich möchte daher die *Schätzung der elastischen Konstanten des Diamanten* folgendermaßen formulieren:

$$(56) \quad \begin{cases} \Theta = 1430^\circ, \\ b = 0,5 \text{ oder etwas kleiner.} \end{cases}$$

An diese Zahlen will ich die folgende Diskussion anknüpfen.

Aus Θ und der Strahlungskonstanten $\beta = 4,83 \cdot 10^{-11}$ ergibt sich die charakteristische Schwingungszahl

$$(57) \quad \nu_0 = 2,96 \cdot 10^{13}.$$

Diese entspricht einer Lichtwellenlänge von

$$(57) \quad \lambda_0 = 10,1 \mu.$$

$b = 0,5$ bedeutet das Verschwinden der Konstanten c_{12} und das Fehlen jeglicher Querkontraktion oder Querdilatation. Da wahrscheinlich b etwas kleiner als $0,5$ ist, möchte ich vermuten, daß c_{12} negativ und eine schwache Querausdehnung bei Längsstreckung¹⁾ vorhanden ist.

Die molekularen Elastizitätskonstanten A, B berechnen sich nach (52) und (27) aus ν_0 und b ; man findet

$$(58) \quad \begin{cases} A = 1,72 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm,} \\ B \text{ etwa} = \frac{1}{2} A = 0,86 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm;} \end{cases}$$

dabei ist die Masse des Kohlenstoffatoms

$$m = 1,995 \cdot 10^{-23}$$

gesetzt. Ferner ergeben sich aus (7') die zur Verdoppelung des Abstandes zweier Kohlenstoffatome nötige Kraft A' und die bei der Winkelvergrößerung 1 auftretenden Kraft B' ; aus der Masse des Atoms und der Dichte des Kohlenstoffs $\rho = 3,52$ findet man zunächst nach (26) die Projektion a des Abstandes zweier Nachbaratome auf die Achsen:

$$(59) \quad a = 8,915 \cdot 10^{-9},$$

und daraus

$$(60) \quad \begin{cases} A' = 5,9 \cdot 10^5 \cdot a = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ dyn,} \\ B' = -3,6 \cdot 10^{-3} a = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ dyn;} \end{cases}$$

das Vorzeichen von B' zeigt an, daß die bei einer Winkelvergrößerung auftretende Kraft in die von den wirkenden Punkten fortgewandte Richtung des Winkelhalbierenden fällt.

Denken wir uns nur zwei Kohlenstoffatome vorhanden, von denen das eine festgehalten ist, während das andere um eine im Abstande a gelegene Gleichgewichtslage unter der Wirkung der elastischen Kraft A' oszilliert, so wird seine Schwingungszahl (Anzahl der Schwingungen pro Sek.):

$$\nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A'}{m a}},$$

oder nach (7') für $B = \frac{1}{2} A$ und nach (52)

1) Wie bei Natriumchlorat und Pyrit, vgl. p. 625.

$$(61) \quad \nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\sqrt{3} A}{m}} = 0,93 \cdot \nu_0 = 2,76 \cdot 10^{13}.$$

Das ist die für das *isolierte* Kohlenstoffatom charakteristische Frequenz; ihr entspricht die Lichtwellenlänge

$$(61') \quad \lambda = 11 \mu.$$

Es ist bemerkenswert, daß Einstein genau diesen Wert zur Darstellung der spezifischen Wärme des Diamanten mit seiner einfachen Formel benutzt hat.

Die meßbaren Elastizitätskonstanten werden nach unserer Schätzung gemäß (28)

$$(62) \quad \begin{cases} c_{11} = 4,8 \cdot 10^{12} \text{ dyn/qcm}, \\ c_{44} \text{ etwa} = \frac{3}{4} c_{11}, \\ c_{12} \text{ klein gegen } c_{11} \text{ und wahrscheinlich negativ.} \end{cases}$$

Die Konstanten sind etwa 10mal größer als die entsprechenden beim Steinsalz.

Die kubische Kompressibilität berechnet sich daraus zu

$$(63) \quad (\mathcal{S}) = \frac{3}{c_{11} + 2 c_{12}} = 0,63 \cdot 10^{-12} \text{ qcm/dyn}.$$

Richards¹⁾ hat experimentell den Wert $0,5 \cdot 10^{-12}$ gefunden; es gelten aber die absoluten Werte der Richardsschen Bestimmungen als zu klein.²⁾

Zum Schlusse will ich noch auf die Beziehung eingehen, die aus unserer Theorie für die Konstanten der Einsteinschen und der Debyeschen Formel, ν_E und ν_D , folgt. Wir haben nämlich gesehen, daß die Einsteinsche Funktion für hohe Temperaturen sehr wenig von dem exakten Gesetz verschieden ist, während die Debyesche Funktion theoretisch bei tiefen Temperaturen, wo die Einsteinsche Kurve sich zu rasch der Nullachse nähert, eine besonders gute Annäherung sein muß.

Praktisch schließt sich, wie Tab. 3 zeigt, auch bei hohen Temperaturen die Debyesche Funktion den Beobachtungen

1) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chem. 61. p. 183. 1907.

2) Vgl. S. Ratnowsky, Zur Theorie der festen Körper, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 15. p. 91. 1913.

gut an, wenn man $\Theta = 1812^\circ$ setzt; Debye selbst benutzt in seiner Arbeit den Wert $\Theta = 1895^\circ$, aber er gibt an (l. c. p. 811), daß der Wert $\Theta = 1830^\circ$ den besten Anschluß liefern würde.

Die Einsteinsche Kurve würde bei Benutzung der hohen Temperaturen nach Tab. 3 auf $\Theta = 1370^\circ$ führen, während Einstein selbst mit 1450° rechnet. Letzterer Wert liegt der zu unserer Kurve $b = 0,5$ gehörigen Zahl (56) $\Theta = 1430^\circ$ näher. Für die folgende Abschätzung können wir unseren Wert mit dem Einsteinschen identifizieren.

Wir können daher sagen:

Die Einsteinsche Kurve mit etwa $\Theta_E = 1400^\circ$ und
die Debyesche Kurve mit etwa $\Theta_D = 1850^\circ$

stellen den Verlauf der spezifischen Wärme in einem großen Temperaturbereich gleich gut dar. Hängen diese Zahlen zusammen?

Nach Born und v. Kármán¹⁾ kann man die in der Debyeschen Formel auftretende charakteristische Temperatur folgendermaßen berechnen:

$$\Theta_D = \beta \bar{c} \sqrt[3]{\frac{3 \varrho}{4 \pi m}}.$$

Dabei ist $\bar{c}$ eine mittlere Schallgeschwindigkeit; man erhält sie aus den drei zu einer bestimmten Fortpflanzungsrichtung gehörigen Schallgeschwindigkeiten c_1, c_2, c_3 , die bei langen Wellen nur noch von dieser Richtung abhängen, durch folgendes über die Einheitskugel zu erstreckendes Integral:

$$\frac{1}{c_m^3} = \frac{1}{4 \pi} \int \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{1}{c_3^3} \right) d\omega.$$

Eine strenge Auswertung dieses Integrales ist hier weder möglich noch nötig. Die Geschwindigkeit der longitudinal schwingenden Schallwelle ist

$$c_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\varrho}};$$

es wird für unsere Zwecke vollständig genügen, den Mittelwert $\bar{c}$ mit c_l zu identifizieren. In der Tat zeigt eine genauere Abschätzung, daß der dabei begangene Fehler nicht größer

1) Phys. Zeitschr. 14. p. 15. 1913.

ist als der von der Unbestimmtheit der Elastizitätskonstanten herrührende. Dann ergibt sich aber nach (28)

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\varrho}} = \sqrt{\frac{A}{4 a \varrho}}$$

und

$$\Theta_D = \beta \sqrt[2]{\frac{A}{4 a \varrho}} \sqrt[3]{\frac{3 \varrho}{4 \pi m}}.$$

Mit Hilfe von (26) vereinfacht sich das so:

$$\Theta_D = \beta \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi}} \cdot \sqrt{\frac{A}{m}}.$$

Führen wir hier nach (52) die charakteristische Schwingungszahl ν_0 bzw. die zugehörige Temperatur $\Theta = \beta \nu_0$ ein, so erhalten wir:

$$(64) \quad \Theta_D = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[3]{\frac{3 \pi^2}{4}} \cdot \Theta,$$

oder numerisch

$$(64') \quad \Theta_D = 1,38 \cdot \Theta.$$

Dieselbe Beziehung können wir aber auch zwischen Θ_D und Θ_E aufstellen, weil, wie wir sahen, der Einsteinsche Wert Θ_E von unserem Θ nur wenig verschieden ist. Nach obigen Angaben aber ist

$$\Theta_D : \Theta_E = 1850 : 1400 = 1,32.$$

Dieses Verhältnis kommt also dem theoretisch berechneten 1,38 sehr nahe.

Damit ist der merkwürdige Umstand aufgeklärt, daß Einstein und Debye dem Diamanten zwei wesentlich verschiedene molekulare Schwingungszahlen zuschreiben.

Zusammenfassung.

1. Nach den Angaben von Bragg besitzt das Raumgitter des Diamanten die Eigenschaft, daß jedes Kohlenstoffatom vier Nachbarn hat. Unter der Annahme, daß nur diese vier Nachbarn Molekularkräfte auf das Atom ausüben, hat der Diamant nur zwei molekulare Elastizitätskonstanten.

2. Die Eigenschwingungen des Gitters werden streng berechnet; es zeigt sich, daß, wie beim einfachsten regulären

Gitter, eine kubische Gleichung die Schwingungszahlen bestimmt.

3. Der Grenzfall langer Wellen liefert den Zusammenhang zwischen den drei meßbaren und den zwei molekularen Elastizitätskonstanten. Zwischen den meßbaren Konstanten besteht eine Gleichung vom zweiten Grade.

4. Die Formel für die spezifische Wärme wird nach der Methode von Thirring in eine Potenzreihe nach reziproken Potenzen der Temperatur entwickelt und die Koeffizienten der Reihe werden bis zum siebenten berechnet.

5. Die Tabulierung und Zeichnung der Funktion der spezifischen Wärme für verschiedene Werte der elastischen Konstanten erlaubt, diese durch Vergleich mit den Beobachtungen abzuschätzen.

6. Die dem isolierten Kohlenstoffatom zukommende Schwingungszahl entspricht einer Reststrahl-Wellenlänge von 11μ , in Übereinstimmung mit Einsteins Angabe. Die von Debye benutzte Schwingungszahl läßt sich daraus theoretisch berechnen.

(Eingegangen 5. März 1914.)