Zur Thermodynamik der Kristallgitter II.

Von M. Born und E. Brody in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. August 1921.)

Einleitung. In einer unter gleichem Titel veröffentlichten Abhandlung¹⁾ hat der eine von uns ein Verfahren angegeben, die thermischen Eigenschaften der Kristalle aus der Gittertheorie abzuleiten. Dabei wurden die Zusammenhänge, die zwischen den verschiedenen thermischen Parametern (den Konstanten der Elastizität, Piezoelektrizität, thermischen Ausdehnung, Pyroelektrizität und der Umkehreffekte) bestehen, aufgedeckt und Regeln angegeben, wie die Werte der Parameter aus den Atomkräften bei gegebener Gitterstruktur berechnet werden können. Zugleich wurde auch die Abhängigkeit aller Parameter von der Temperatur auf Grund der Quantentheorie entwickelt und das merkwürdige Ergebnis gewonnen, daß das früher von Grüneisen für die thermische Ausdehnung gefundene Gesetz nicht exakt gültig sein soll. Nach Grüneisen ist der Koeffizient der thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen der spezifischen Wärme proportional, fällt also wie T^3 zu Null ab, während die Gittertheorie Proportionalität mit T ergab. Dieses Resultat schien²⁾ in Messungen über Pyroelektrizität von Ackermann³⁾ und älteren theoretischen Deutungen derselben durch Boguslawski⁴⁾ eine Stütze zu finden.

Wir haben nun den Versuch gemacht, nach den angegebenen Regeln für Ionengitter vom Steinsalztypus mit Hilfe der Annahme elektrostatischer Kohäsion die thermische Ausdehnung wirklich zu berechnen. Dabei stellte sich heraus, daß in der allgemeinen Theorie ein Fehler steckt, der den in der früheren Arbeit gefundenen Widerspruch gegen das Grüneisensche Gesetz verschuldet hat. Die dort aufgestellten Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Parameter sind also nicht richtig. Der Fehlschluß liegt in der Näherungsmethode, die bei der Auflösung der Gleichungen (49) angewandt wurde; bei dieser muß vorausgesetzt werden, daß die sämtlichen $3s$ Wurzeln Ω_j der Säkulargleichung von (49a) einfach sind, und zwar für jeden Wert von $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$, und sie sind es tatsächlich im allgemeinen auch, angenommen für $\tau = 0$. Für diesen Wert ist aber bekanntlich $\Omega^0 = 0$

¹⁾ M. Born, ZS. f. Phys. 7, 217, 1921. Im folgenden zitiert als Th. K. I.

²⁾ M. Born, Phys. ZS. 23, 125, 1922.

³⁾ W. Ackermann, Diss., Göttingen 1914; Ann. d. Phys. (4) 46, 197, 1915.

⁴⁾ S. Boguslawski, Phys. ZS. 15, 569, 805, 1914.

eine dreifache Wurzel. Die folgenden Formeln sind dann für jedes von Null verschiedene τ allerdings richtig; aber schließlich wird bei der Anwendung des Debyeschen Näherungsverfahrens eine Entwicklung nach Potenzen von τ benutzt, und hier müssen die Formeln versagen, da sie gerade bei $\tau = 0$ nicht gelten.

Wird der Fehler richtiggestellt, so führt die Gittertheorie im Bereiche tiefster Temperaturen auf das Grüneisensche Gesetz (Proportionalität mit T^3), und zwar nicht nur für die thermische Ausdehnung, sondern auch für die Pyroelektrizität, im Widerspruch mit den Messungen Ackermanns. Wie dieser Widerspruch zu beheben ist, können wir nicht sagen; es scheint uns jedenfalls wünschenswert, daß die pyroelektrischen Messungen bei tiefen Temperaturen noch einmal mit größerer Genauigkeit wiederholt würden.

Den Hauptteil dieser Arbeit bildet die Durchrechnung der zweiatomigen, regulären Kristalle vom Steinsalztypus. Dabei gilt es vor allem der Entscheidung der Frage, ob die Annahme elektrostatischer Kohäsionskräfte ebenso wie zur Berechnung der elastischen Eigenschaften und der ultraroten Frequenzen auch zur Erklärung der thermischen Ausdehnung ausreicht. Da sich in früheren Berechnungen der Elastizitätskonstanten und der Reststrahlfrequenzen ein geringfügiger Rechenfehler gefunden hat, werden diese Rechnungen wiederholt; es zeigt sich, daß nunmehr die Genauigkeit der Theorie ausreicht, um einen Schluß auf das Verhältnis und Vorzeichen der Kräfte zu ziehen, die zwischen gleichartigen und ungleichartigen Ionen umgekehrt proportional ungefähr zur zehnten Potenz der Entfernung wirken. Das Resultat ist [in Übereinstimmung mit dem früher bei Zinkblende¹⁾ gefundenen], daß diese Kräfte bei ungleichartigen Ionen Abstoßungen, bei gleichartigen aber Anziehungen sind. Dieses Ergebnis scheint uns für das Verständnis der Natur dieser Kräfte von Bedeutung zu sein.

Für die thermische Ausdehnung erhält man im Bereiche tiefster Temperaturen Proportionalität mit T^3 , also mit der Atomwärme, wie es das Grüneisensche Gesetz verlangt; das Verhältnis beider Größen läßt sich aus den Atomkräften berechnen, und man erhält dafür leicht einen Ausdruck, von dem eine beträchtliche Genauigkeit erwartet werden darf. Leider liegen keine Messungen des Ausdehnungskoeffizienten bei Kristallen vom Steinsalztypus in diesem Temperaturbereich vor. Bei höheren Temperaturen läßt die Theorie, wie schon

¹⁾ M. Born u. E. Bormann, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 733, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920.

Grüneisen¹⁾ erkannt hat, keine Proportionalität zwischen Atomwärme und Ausdehnungskoeffizient erwarten. Im Grenzfall hoher Temperaturen (Bereich des Gesetzes von Dulong und Petit) werden beide Größen konstant, und man erhält für ihr Verhältnis mit Hilfe der von Debye entwickelten Näherungsmethode einen Ausdruck, der beträchtlich größer ist als der entsprechende Grenzwert beim absoluten Nullpunkt. Doch ist nicht zu erwarten, daß diese Formel eine exakte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung liefern wird. Bei der genannten Näherungsmethode werden nämlich die beiden Typen von Gitterschwingungen verschieden behandelt: Die langsamen (elastischen) werden nach dem Vorgange von Debye so berechnet, als wäre das Gitter ein Kontinuum; die Frequenzen werden daher der Wellenlänge umgekehrt proportional. Die schnellen (ultraroten optischen) Schwingungen aber werden näherungsweise durch eine konstante, von der Wellenlänge unabhängige Grenzfrequenz dargestellt. Während dieses Verfahren bei der spezifischen Wärme für hohe Temperaturen unbedenklich ist, ist es für die thermische Ausdehnung zu roh; es zeigt sich, daß auf diese Weise die schnellen (ultraroten) Schwingungen zu viel Einfluß gewinnen, und dadurch fallen die berechneten Ausdehnungskoeffizienten etwas zu groß aus. Hier hätte eine Verfeinerung der Theorie einzusetzen.

Wir haben die numerischen Rechnungen zwar nicht mit großer Genauigkeit, aber in beträchtlicher Breite ausgeführt, um eine Übersicht über die quantitativen Verhältnisse zu gewinnen, die qualitativ bereits von Grüneisen vollständig aufgeklärt worden sind. Im ganzen glauben wir in den gewonnenen Ergebnissen eine Bestätigung der Annahme elektrostatischer Kohäsionskräfte sehen zu dürfen.

§ 1. Berechnung der freien Energie. Wir knüpfen an die Formel (60) der zitierten Arbeit Th. K. I. an, durch welche die Dichte der freien Energie des Gitters F dargestellt wird.

Für die immer wieder vorkommenden quantentheoretischen Funktionen führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\left. \begin{aligned} F(x) &= \ln(1 - e^{-x}), & P(x) &= \frac{x}{e^x - 1}, \\ D(x) &= \frac{3}{x^3} \int_0^x y^2 P(y) dy = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy, \\ S(x) &= P(x) - x P'(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

¹⁾ E. Grüneisen, 2. Conseil de Physique Solvay 1913. Molekulartheorie der festen Körper. Siehe insbes. V, S. 41.

Statt $d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3$ schreiben wir einfach $d\varphi$. Dann wird

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{(2\pi)^3 \mathcal{A}} \int \sum_j \mathbf{F} \left(\frac{h\nu_j^*}{kT} \right) d\varphi. \quad (2)$$

Dabei sind die ν_j^* die Eigenfrequenzen des homogen deformierten Gitters, dessen potentielle Energie nach Th. K. I, (36) durch

$$\Psi = N\mathcal{A}(U_0 + U_2) + \frac{1}{4} \sum_{kk'} \sum_{ll'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})^*_{xy} \nu_{kk'x}^{ll'} \nu_{kk'y}^{ll'} \quad (3)$$

gegeben ist, mit

$$\left. \begin{aligned} (\varphi_{kk'}^l)^*_{xy} &= (\varphi_{kk'}^l)_{xy} + \sum_z (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} u_{kk'z}^l \\ &= (\varphi_{kk'}^l)_{xy} + \sum_z (\varphi_{kk'}^l)_{xyz} [u_{kz} - u_{k'z} + \sum_{\bar{z}} u_{z\bar{z}} \bar{z}_{kk'}^l]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Wegen des in der Einleitung erläuterten singulären Verhaltens der Frequenzen bei $\tau = 0$ läßt sich keine für alle τ geltende Darstellung für sie gewinnen. Wir beschränken uns daher von vornherein auf den Grenzfall unendlich langer Wellen, d. h. auf die Umgebung von $\tau = 0$; man weiß aus der Theorie der spezifischen Wärmen, daß man so für manche Zwecke eine hinreichende Annäherung gewinnt. Bezeichnet man mit $j = 1, 2, 3$ die drei langsamen (akustischen), mit $4, 5, \dots 3p$ die schnellen (optischen) Eigenfrequenzen des p -atomigen Gitters, so gilt bekanntlich in erster Näherung:

$$\left. \begin{aligned} \nu_j^* &= \frac{c_j^*}{2\pi} \tau & (j = 1, 2, 3) \\ \nu_j^* &= \nu_j^{0*} & (j = 4, 5, \dots 3p) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

und man erhält nach einfachen Umformungen

$$F = U_0 + U_2 + \frac{kT}{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[\overline{\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right)} - \frac{1}{3} \overline{\mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right)} \right] + \sum_{j=4}^{3p} \mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j^*}{T} \right) \right\}; \quad (6)$$

dabei bedeutet der Strich Mittelbildung über die Einheitskugel und es ist

$$\left. \begin{aligned} \Theta_j^* &= \frac{h\nu_j^*}{k}, & \nu_j^* &= c_j^* \sqrt{\frac{3}{4\pi\mathcal{A}}} & (j = 1, 2, 3), \\ \Theta_j^* &= \frac{h\tilde{\nu}_j^*}{k} & & & (j = 4, 5, \dots 3p). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Die c_j^* sind die Schallgeschwindigkeiten, die $\tilde{\nu}_j^*$ die Grenzfrequenzen des deformierten Gitters; sie sind aus den Koeffizienten (4) der potentiellen Energie zu ermitteln und werden, wie diese, lineare Funktionen der Deformationskomponenten u_k, u_{xy} .

Der Gang der Rechnung ist folgender¹⁾. Man bilde zunächst die Klammersymbole Th. K. I, (26) für das deformierte Gitter

$$\left. \begin{aligned} [kk']^*_{xy} &= \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_l (\varphi^l_{kk'})^*_{xy}, \\ \left[\begin{smallmatrix} k \\ xy \end{smallmatrix} \right]^* &= \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{k'} \sum_l (\varphi^l_{kk'})^*_{xy} \varphi^l_{kk'}, \\ [xy\bar{xy}]^* &= \frac{1}{2\mathcal{A}} \sum_{kk'} \sum_l (\varphi^l_{kk'})^*_{xy} \bar{\varphi}^l_{kk'} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

sodann durch Auflösen der linearen Gleichungen [die Th. K. I, (77) entsprechen]

$$\sum_{k'} \sum_y [\begin{smallmatrix} k k' \\ xy \end{smallmatrix}]^* u_{k'y} = u_{kx} \quad (9)$$

die Klammersymbole $\{\begin{smallmatrix} k k' \\ xy \end{smallmatrix}\}^*$, definiert durch [Th. K. I, (88)]

$$u_{kx} = \sum_{k'} \sum_y \{\begin{smallmatrix} k k' \\ xy \end{smallmatrix}\}^* u_{k'y} \quad (9')$$

und daraus die Elastizitätskonstanten des deformierten Gitters [Th. K. I, (86c)]

$$[|xy|\bar{xy}|]^* = [xy\bar{xy}]^* + \sum_{kk'} \sum_{\bar{z}\bar{z}} [\begin{smallmatrix} k \\ xy \end{smallmatrix}]^* \{\begin{smallmatrix} k k' \\ \bar{z}\bar{z} \end{smallmatrix}\}^* [\begin{smallmatrix} k \\ \bar{x}\bar{y}\bar{z} \end{smallmatrix}]^*. \quad (10)$$

Alle diese Größen werden in erster Näherung lineare Funktionen von u_{kx} , u_{xy} .

Die Gleichungen für die Fortpflanzung elastischer Wellen lauten dann

$$\rho c^2 u_x - \sum_{\bar{x}} u_{\bar{x}} \sum_{\bar{y}\bar{y}} [|xy|\bar{xy}|]^* \bar{\varepsilon}_{\bar{y}} \bar{\varepsilon}_{\bar{y}} = 0 \quad (11)$$

und die Schwingungsgleichungen für die Grenzfrequenzen

$$(2\pi\bar{\nu}^*)^2 m_k u_{kx} + \mathcal{A} \sum_{k'} \sum_y [\begin{smallmatrix} k k' \\ xy \end{smallmatrix}]^* u_{k'y} = 0. \quad (12)$$

Durch Nullsetzen der Determinanten dieser beiden Gleichungssysteme ergeben sich eine kubische Gleichung für das Quadrat der Schallgeschwindigkeit c^* und eine Gleichung $3(p-1)^{\text{ten}}$ Grades für das Quadrat der Grenzfrequenz $\bar{\nu}^*$. Ihre Wurzeln

$$c_1^*, c_2^*, c_3^*, \bar{\nu}_1^*, \dots, \bar{\nu}_3^*$$

¹⁾ Ganz ähnliche Betrachtungen finden sich in Abhandlungen von M. J. M. v. Everdingen (Proefschrift, Utrecht 1914), H. A. Lorentz (Versl. Kon. Akad. **24**, 671, 1915), Ornstein und Zernike (I, II, III, ebenda **24**, 1561, 1689, 1916; **25**, 396, 1916), J. Tresling (Proefschrift., Leiden 1919). Doch ist das Ziel dieser Arbeiten nicht die Zurückführung der Konstanten der thermischen Ausdehnung auf die Atomkräfte, sondern auf meßbare Abweichungen vom Hooke'schen Gesetz. Daher ist die Art des Näherungsverfahrens auch durchaus anders als in der vorliegenden Abhandlung.

werden lineare Funktionen der u_{kx} , u_{xy} . So erhält man schließlich Ausdrücke der Form

$$\Theta_j^* = \Theta_j \left(1 - \sum_k \mathfrak{B}_k^j u_k - \sum_{xy} B_{xy}^j u_{xy} \right), \quad (13)$$

wo die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{B}_k^j$ und der Tensoren B_{xy}^j für $j = 1, 2, 3$ Funktionen der Wellenrichtung s , für $j = 4, 5, \dots, 3p$ Konstante sind. Der Tensor ist symmetrisch

$$B_{xy}^j = B_{yx}^j \quad (14)$$

und von den p Vektoren $\mathfrak{B}_k^j$ ($k = 1, 2, \dots, p$) sind nur $p - 1$ unabhängig, da die Identität

$$\sum_k \mathfrak{B}_k^j = 0 \quad (15)$$

gelten muß.

Nun wird die freie Energie pro Volumeneinheit [Th. K. I, (66)]

$$F = F_0 - \sum_k \mathfrak{R}_k^0 u_k - \sum_{xy} K_{xy}^0 u_{xy} + U_2, \quad (16)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} F_0 &= U_0 + \frac{kT}{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[\overline{\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} - \frac{1}{3} \overline{\mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} \right] + \sum_{j=4}^{3p} \overline{\mathbf{F} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} \right\}, \\ \mathfrak{R}_k^0 &= \frac{kT}{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \overline{\mathfrak{B}_k^j \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} + \sum_{j=4}^{3p} \overline{\mathfrak{B}_k^j \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} \right\}, \\ K_{xy}^0 &= \frac{kT}{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \overline{B_{xy}^j \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} + \sum_{j=4}^{3p} \overline{B_{xy}^j \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Daraus folgt für die Energiedichte im unverzerrten Zustande:

$$E_0 = F_0 - T \frac{dF_0}{dT} = U_0 + \frac{kT}{\mathcal{A}} \left\{ \sum_{j=1}^3 \overline{\mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} + \sum_{j=4}^{3p} \overline{\mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right)} \right\}. \quad (17')$$

Diese Formeln treten an die Stelle der unrichtigen Th. K. I. (61), (62), (63).

Alle Schlüsse in dieser Arbeit aber, die nicht die Temperaturabhängigkeit der Parameter, sondern ihre formalen Zusammenhänge betreffen, bleiben ungeändert bestehen und sollen hier nicht wiederholt werden.

§ 2. Das Grüneisensche Gesetz. Die Grenzfälle tiefer und hoher Temperaturen. Wir beschränken uns von jetzt an der Einfachheit halber auf reguläre Kristalle von zentrischer Symmetrie. Bei diesen sind die K_{xy}^0 direkt die thermischen Spannungen, und es gilt aus Symmetriegründen

$$K_{xx}^0 = K_{yy}^0 = K_{zz}^0, \quad K_{yz}^0 = K_{zx}^0 = K_{xy}^0 = 0.$$

Der Koeffizient der linearen Ausdehnung ist

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \frac{dK_{xx}^0}{dT} = \frac{\kappa}{3} \cdot \frac{k}{A} \left\{ \sum_{j=1}^3 B_{xx}^j \left[4 \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) - 3 \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right] + \sum_{j=4}^{3p} B_{xx}^j \mathbf{S} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\}, \quad (18)$$

wobei κ den Modul der kubischen Kompressibilität bedeutet.

Die Atomwärme bei fehlender Deformation ist

$$C_v = V \frac{dE_0}{dT} = V \frac{k}{A} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[4 \mathbf{D} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) - 3 \mathbf{P} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right] + \sum_{j=4}^{3p} \mathbf{S} \left(\frac{\Theta_j}{T} \right) \right\}, \quad (19)$$

wo das Atomvolumen

$$V = \frac{NA}{p} \quad (N = \text{Loschmidtsche Zahl pro Mol}) \quad (20)$$

eingeführt ist.

Der Vergleich von (18) und (19) zeigt, daß α und C_v nicht streng proportional sind, wie es das Grüneisensche Gesetz verlangt. Wohl aber gilt dies bei tiefen Temperaturen, im Bereich des Debyeschen T^3 -Gesetzes. Denn für große x verschwinden die Funktionen $\mathbf{P}(x)$ und $\mathbf{S}(x)$ exponentiell und es wird

$$\lim x^3 \mathbf{D}(x) = \frac{\pi^4}{5}.$$

Also erhält man

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\kappa}{3} \cdot \frac{k}{A} \cdot \frac{4\pi^4}{5} \sum_{j=1}^3 \frac{B_{xx}^j}{\Theta_j^3} \cdot T^3, \\ C_v &= V \cdot \frac{k}{A} \cdot \frac{4\pi^4}{5} \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\Theta_j^3} \cdot T^3. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Wir bilden nun die schon von Mie¹⁾ und Grüneisen²⁾ in ihren Untersuchungen über die Zustandsgleichung der festen Körper eingeführte Größe

$$\gamma = \frac{3V\alpha}{\kappa C_v}. \quad (22)$$

Dann zeigen die Formeln (21), daß diese bei sehr tiefen Temperaturen konstant ist, und zwar gleich

$$\gamma_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \gamma = \frac{\sum_{j=1}^3 \frac{B_{xx}^j}{\Theta_j^3}}{\sum_{j=1}^3 \frac{1}{\Theta_j^3}}. \quad (23)$$

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. **11**, 657, 1903.

²⁾ E. Grüneisen, ebenda **39**, 257, 1912; **55**, 371, 1918; **58**, 758, 1919.
2. Conseil Solvay, Brüssel 1913.

Das Grüneisensche Gesetz ist also für sehr tiefe Temperaturen exakt richtig.

Man kann nun den aus der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme bekannten Mittelwert $\bar{\Theta}$ durch

$$\frac{3}{\bar{\Theta}^3} = \sum_{j=1}^3 \frac{1}{\Theta_j^3} \quad (24)$$

eingführen und näherungsweise die einzelnen Θ_j im Zähler von γ_0 durch $\bar{\Theta}$ ersetzen; dann wird

$$\gamma_0 = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \overline{B_{xx}^j}. \quad (25)$$

Im entgegengesetzten Grenzfalle hoher Temperaturen werden α und C_v konstant, und zwar erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{\kappa}{3} \cdot \frac{k}{A} \left\{ \sum_{j=1}^3 \overline{B_{xx}^j} + \sum_{j=4}^3 B_{xx}^j \right\}, \\ C_v &= V \frac{k}{A} 3p = 3Nk = 3R. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Wir bilden nun wieder die durch (22) definierte Größe γ und erhalten

$$\gamma_\infty = \lim_{T=\infty} \gamma = \frac{1}{3p} \left\{ \sum_{j=1}^3 \overline{B_{xx}^j} + \sum_{j=4}^{3p} B_{xx}^j \right\}. \quad (27)$$

Um den Übergang von $T = 0$ bis $T = \infty$ übersichtlich darzustellen, kann man in den allgemeinen Formeln (18) und (19) nach Debyes Vorgang die Θ_j der akustischen Anteile durch $\bar{\Theta}$ ersetzen; führt man dann die Funktionen

$$\Psi_j(T) = \frac{S\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)}{4D\left(\frac{\bar{\Theta}}{T}\right) - 3P\left(\frac{\bar{\Theta}}{T}\right)} \quad (28)$$

ein, so erhält man

$$\gamma = \frac{\sum_{j=1}^3 \overline{B_{xx}^j} + \sum_{j=4}^{3p} B_{xx}^j \Psi_j(T)}{3 + \sum_{j=4}^{3p} \Psi_j(T)}, \quad (29)$$

und da $\Psi(0) = 0$, $\Psi(\infty) = 1$ ist, sieht man sofort, daß die Grenzfälle γ_0 , γ_∞ durch (25) und (27) richtig wiedergegeben werden.

Wir wollen uns auf die Betrachtung von γ_0 und γ_∞ beschränken. Der Unterschied beider Größen rührt von dem mit wachsender Temperatur bemerkbar werdenden Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen her. Hierzu ist aber folgende Bemerkung zu machen:

Die Formeln (17) und damit auch (27) beruhen auf der Annahme, daß die schnellen (optischen) Eigenfrequenzen ν_j^* durch die konstanten Grenzfrequenzen $\bar{\nu}_j^*$ (5) ersetzt werden dürfen. Aber das ist keineswegs unter allen Umständen erlaubt; man sieht das besonders deutlich, wenn man ein zweiatomiges, reguläres Gitter betrachtet, dessen beide Atome hinsichtlich ihrer Masse und ihrer wechselseitigen Kraftwirkungen nahezu gleich sind. Dann verhält sich das Gitter offenbar fast wie ein einatomiges; die schnellen Eigenfrequenzen ν_j^* werden also auch nicht annähernd von der Wellenlänge unabhängig sein. Die freie Energie ist dann sinngemäß nur durch drei Debyesche Funktionen darzustellen. Zwischen diesem Grenzfall und dem umgekehrten, wo die Atome sehr verschieden sind, wird es alle Übergänge geben; man ist aber heute noch nicht in der Lage, diese durch ein rationelles Näherungsverfahren zu behandeln. Wir werden sehen, daß bei der thermischen Ausdehnung für hohe Temperaturen die Anteile der langsamen und schnellen Frequenzen wesentlich verschieden sind und das Resultat davon abhängt, ob man die schnellen Schwingungen durch eine konstante Grenzfrequenz ersetzen darf.

Eine vollständige Theorie hätte auf die strenge Formel (2) zurückzugehen und die darin vorkommende Funktion $F(x)$ für kleine Werte von x (entsprechend großen Werten von T) durch $\ln x$ zu ersetzen; dann wird

$$F = U_0 + U_2 + \frac{p k T}{A} \ln \frac{h \bar{\nu}^*}{k T},$$

wo $\bar{\nu}^*$ den durch

$$\ln \bar{\nu}^* = \frac{1}{(2x)^3 p} \int \ln(\nu_1^* \nu_2^* \dots \nu_{3p}^*) d\varphi$$

definierten Mittelwert bedeutet. Nun kann man, wie schon O. Stern¹⁾ bemerkt hat, das Produkt aller Frequenzen auf die Determinante der Schwingungsgleichungen zurückführen. Doch scheint vorläufig kein Weg bekannt zu sein, um von hier aus zu übersichtlichen Ergebnissen zu gelangen; wir müssen die Durchführung dieses Gedankens der Zukunft überlassen.

Hier wollen wir uns darauf beschränken, die beiden Ausdrücke γ_0 und γ_∞ nach (25) und (27) zu berechnen, von denen der erste bei tiefen Temperaturen mit großer Annäherung gilt, der zweite bei hohen wahrscheinlich zu groß ausfallen wird. Die Prüfung der Theorie kann dann nur darin bestehen, daß die aus den Beobachtungen bei hohen Temperaturen berechneten Werte von γ zwischen die berechneten Zahlen γ_0 und γ_∞ fallen.

¹⁾ O. Stern, Ann. d. Phys. (4) 51, 237, 1916.

Bei der Berechnung der in (25) und (27) vorkommenden Summen kann man den schon erwähnten Gedanken von Stern benutzen, der es ermöglicht, mit rationalen Operationen auszukommen. Nach (13) ist nämlich

$$B_{xy}^j = -\frac{\partial \ln \Theta_j^*}{\partial u_{xy}};$$

also wird

$$\sum_{j=1}^3 B_{xy}^j = -3 \frac{\partial \ln \bar{\Theta}^*}{\partial u_{xy}},$$

$$\sum_{j=4}^{3p} B_{xy}^j = -3(p-1) \frac{\partial \ln \bar{\Theta}^0}{\partial u_{xy}},$$

wo $\bar{\Theta}^* = \frac{h \bar{v}^*}{k}$, $\bar{\Theta}^0 = \frac{h \bar{v}^0}{k}$ Mittelwerte bedeuten, die so definiert sind:

$$\bar{\Theta}^{*3} = \left(\frac{h \bar{v}^*}{k}\right)^3 = \Theta_1^* \Theta_2^* \Theta_3^* = \left(\frac{h}{k}\right)^3 v_1^* v_2^* v_3^*,$$

$$\bar{\Theta}^{0\,3(p-1)} = \left(\frac{h \bar{v}^0}{k}\right)^{3(p-1)} = \Theta_4^* \dots \Theta_{3p}^* = \left(\frac{h}{k}\right)^{3(p-1)} \bar{v}_4^* \dots \bar{v}_{3p}^*.$$

Diese lassen sich aber rational aus den Koeffizienten der Schwingungsgleichungen (11) und (12) herstellen; dann setzt man

$$\left. \begin{aligned} \Pi^* &= \text{Det.} \left(\sum_{y\bar{y}} [|xy | \bar{x}\bar{y}|]^* \delta_y \bar{\delta}_{\bar{y}} \right), \\ \Pi^0 &= \text{Det.} \left(\begin{bmatrix} k\bar{k} \\ xy \end{bmatrix}^* \right), \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

so wird

$$\begin{aligned} (v_1^* v_2^* v_3^*)^2 &\text{ proportional } \Pi^*, \\ (\bar{v}_4^* \bar{v}_5^* \dots \bar{v}_{3p}^*)^2 &\text{ „ } \Pi^0, \end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned} 3 \ln \bar{\Theta}^* &= 1/2 \ln \Pi^* + \text{konst.}, \\ 3(p-1) \ln \bar{\Theta}^0 &= 1/2 \ln \Pi^0 + \text{konst.} \end{aligned}$$

Nun sind Π^* und Π^0 Funktionen der u_k , u_{xy} ; entwickelt man sie nach diesen und setzt

$$\left. \begin{aligned} \Pi^* &= \Pi_0^* \left(1 - \sum_k \mathfrak{B}_k^* u_k - \sum_{xy} B_{xy}^* u_{xy} \right), \\ \Pi^0 &= \Pi_0^0 \left(1 - \sum_k \mathfrak{B}_k^0 u_k - \sum_{xy} B_{xy}^0 u_{xy} \right), \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

so erhält man

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^3 B_{xy}^j &= 1/2 B_{xy}^*, \\ \sum_{j=4}^{3p} B_{xy}^j &= 1/2 B_{xy}^0. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Hier hängt B_{xy}^* noch von ξ ab, während B_{xy}^0 konstant ist. Man bekommt schließlich nach (25) und (27)

$$\left. \begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{1}{6} \overline{B_{xx}^*}, \\ \gamma_\infty &= \frac{1}{6p} (\overline{B_{xx}^*} + B_{xx}^0). \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Die Mittelbildung in γ_0 ist nicht ganz elementar ausführbar, weil es sich um gebrochen rationale Funktionen von ξ_x, ξ_y, ξ_z handelt; wir werden diese Schwierigkeit umgehen, indem wir uns mit einer Annäherung begnügen.

§ 3. Zurückführung der physikalischen Parameter auf Gittersummen. Wir beschränken uns jetzt auf zweiatomige, reguläre, zentrische Gitter vom Steinsalztypus ($p = 2$).

Zunächst sind die Klammersymbole (8) zu bilden; diese sind sämtlich Null außer den folgenden¹⁾:

$$A^* = [xxxx]^*, \quad B^* = [xyxy]^*, \quad D_{kk'}^* = \left[\begin{smallmatrix} kk' \\ xx \end{smallmatrix} \right]^*; \quad (34)$$

alle durch zyklische Vertauschung der x, y, z aus diesen hervorgehenden Klammergrößen sind einander gleich. Ferner ist

$$D_{12}^* = D_{21}^* = -D_{11}^* = -D_{22}^* = D^* = \left[\begin{smallmatrix} 12 \\ xx \end{smallmatrix} \right]^*. \quad (35)$$

Bei rein thermischer Deformation gilt aus Symmetriegründen

$$u_k = 0, \quad u_{xx} = u_{yy} = u_{zz} = u, \quad u_{yz} = u_{zx} = u_{xy} = 0. \quad (36)$$

Daher werden die A^*, B^*, D^* lineare Funktionen von u ; wir setzen

$$A^* = A + uA', \quad B^* = B + uB', \quad D^* = D + uD'. \quad (37)$$

Hier sind A, B, D die Konstanten des undeformierten Gitters, für die man die Ausdrücke erhält [Th. K. I, (26)]:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{2A} \sum_{kk'} \sum_l Q_{kk'}^l (x_{kk'}^l)^4, \\ B &= \frac{1}{2A} \sum_{kk'} \sum_l Q_{kk'}^l (y_{kk'}^l)^2 (z_{kk'}^l)^2, \\ D &= \frac{1}{A} \sum_l \{ D_{12}^l + Q_{12}^l (x_{12}^l)^2 \}. \end{aligned} \right\} \quad (k, k' = 1, 2). \quad (38)$$

Die kubische Kompressibilität κ hängt mit A und B so zusammen:

$$\frac{3}{\kappa} = A + 2B = \frac{1}{2A} \sum_{kk'} \sum_l Q_{kk'}^l (r_{kk'}^l)^4; \quad (39)$$

¹⁾ Die Bezeichnung ist in Übereinstimmung mit der früher gebrauchten (s. M. Born, Phys. ZS. 19, 539, 1918; Ann. d. Phys. 61, 87, 1919; M. Born und E. Bormann, Ann. d. Phys. 62, 218, 1920).

sie läßt sich ferner durch die potentielle Energie aller Zellen des Gitters auf eine (gleich der doppelten Energie des Gitters pro Zelle)

$$\varphi_0 = \sum_{kk'} \sum_l \varphi_{kk'}^l \quad (40)$$

so ausdrücken:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{18\delta} \frac{d^2 \varphi_0}{d\delta^2}. \quad (41)$$

Für die Konstanten des deformierten Gitters erhält man nun aus (8), indem man (4) einsetzt und die Symmetrieeigenschaften berücksichtigt:

$$\left. \begin{aligned} A' &= 3A + 2B + \frac{1}{2A} \sum_{kk'} \sum_l R_{kk'}^l (r_{kk'}^l)^2 (x_{kk'}^l)^4, \\ B' &= A + 4B + \frac{1}{2A} \sum_{kk'} \sum_l R_{kk'}^l (r_{kk'}^l)^2 (y_{kk'}^l)^2 (z_{kk'}^l)^2, \\ D' &= 5D - \frac{5}{A} \sum_l P_{12}^l + \frac{1}{3A} \sum_l R_{12}^l (r_{12}^l)^4. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Statt B' kann man auch die bequemere Größe

$$A' + 2B' = 5(A + 2B) + \frac{1}{6A} \sum_{kk'} \sum_l R_{kk'}^l (r_{kk'}^l)^6 \quad (43)$$

benutzen. Ferner erkennt man leicht die Gültigkeit der Relation¹⁾

$$D' = \frac{1}{\delta^2} \frac{dA'D}{d\delta}. \quad (44)$$

Wegen der zentrischen Symmetrie sind die A^* , B^* direkt gleich den Elastizitätskonstanten (10); in der Voigtschen Bezeichnung wird man zu schreiben haben:

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= A, & c_{12} &= c_{44} = B, \\ c_{11}^* &= A^* = A + uA', & c_{12}^* &= c_{44}^* = B^* = B + uB'. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Jetzt kann man ohne weiteres die Schwingungsgleichungen (11) und (12) oder die zugehörigen Determinanten (30) bilden. Man erhält direkt

$$II^0 = D^{*3} = (D + uD')^3,$$

also nach (31)

$$B_{xx}^0 = -\frac{D'}{D}. \quad (46)$$

Ebenso leicht läßt sich die Determinante der elastischen Schwingungen II^* hinschreiben; doch kommt man dann bei der Mittelbildung über die Einheitskugel zu den schon erwähnten Schwierigkeiten. Um diese zu umgehen, wollen wir die vereinfachende Annahme machen, daß der (undeformierte) Kristall elastisch nahezu isotrop ist,

¹⁾ Für A' , B' gelten keine analogen Relationen; das hängt damit zusammen, daß die Ausdrücke (38) für A , B nicht für beliebige Gitterkonstante δ , sondern nur für das Gleichgewicht gelten, so daß man sie nicht nach δ differenzieren darf.

d. h. daß mit genügender Annäherung $c_{11} = 3c_{12}$, $A = 3B$ gesetzt werden kann. Das ist bei Steinsalz nahezu erfüllt. Sodann erhält man

$$\Pi^* = B^* \begin{vmatrix} 1 + p^* \varepsilon_x^2 & 2 \varepsilon_x \varepsilon_y & 2 \varepsilon_x \varepsilon_z \\ 2 \varepsilon_y \varepsilon_x & 1 + p^* \varepsilon_y^2 & 2 \varepsilon_y \varepsilon_z \\ 2 \varepsilon_z \varepsilon_x & 2 \varepsilon_z \varepsilon_y & 1 + p^* \varepsilon_z^2 \end{vmatrix},$$

wo

$$p^* = \frac{A^*}{B^*} - 1 = 2 + u \cdot 3 \left(\frac{A'}{A} - \frac{B'}{B} \right) + \dots$$

gesetzt ist. Entwickelt man nun Π^* nach u , so wird

$$\Pi^* = 3B^* \left\{ 1 + u \left[\frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} + 4 \left(\frac{A'}{A} - \frac{B'}{B} \right) (\varepsilon_y^2 \varepsilon_z^2 + \varepsilon_z^2 \varepsilon_x^2 + \varepsilon_x^2 \varepsilon_y^2) \right] \right\}.$$

Nach (31) hat man somit

$$B_{xx}^* = -\frac{1}{3} \left\{ \frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} + 4 \left(\frac{A'}{A} - \frac{B'}{B} \right) (\varepsilon_y^2 \varepsilon_z^2 + \varepsilon_z^2 \varepsilon_x^2 + \varepsilon_x^2 \varepsilon_y^2) \right\}. \quad (47)$$

Durch Mittelbildung folgt daraus

$$\bar{B}_{xx}^* = -\frac{1}{3} \left\{ \frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} + \frac{4}{5} \left(\frac{A'}{A} - \frac{B'}{B} \right) \right\} = -\frac{1}{5} \left(3 \frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} \right). \quad (48)$$

Setzt man nun (46) und (48) in (33) ein, so erhält man (mit $p = 2$):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_0 &= -\frac{1}{30} \left(3 \frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} \right), \\ \gamma_\infty &= -\frac{1}{60} \left(3 \frac{A'}{A} + 2 \frac{B'}{B} + 5 \frac{D'}{D} \right). \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Wie schon gesagt, muß man erwarten, daß der empirische Wert von γ zwischen diesen beiden Grenzwerten liegt.

§ 4. Berechnung der Gittersummen für das Steinsalzgitter. Für die Gitter vom Typus des Steinsalzes wählt man am besten als Zelle das Rhomboeder¹⁾ mit den Kanten

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= r_0 (i_2 + i_3), & a_2 &= r_0 (i_3 + i_1), \\ a_3 &= r_0 (i_1 + i_2); \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

dabei sind i_1, i_2, i_3 die Einheitsvektoren parallel zu den Würfelkanten und r_0 ist der Abstand eines Paares benachbarter Na- und Cl-Ionen (s. Figur). Das Zellenvolumen ist dann

$$\mathcal{A} = \delta^3 = 2 r_0^3. \quad (51)$$

¹⁾ Siehe M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 87, 1919. Dort ist die Bezeichnung etwas anders; während hier δ die dritte Wurzel aus dem Zellenvolumen $\mathcal{A}$ bedeutet, ist dort δ gleich dem Abstand zweier gleicher Ionen längs der Würfelkante, also in der hier gebrauchten Bezeichnung gleich $2r_0$.

Die Zelle enthält je ein Na- und ein Cl-Ion, deren Lage man so wählen kann

$$r_1 = 0, \quad r_2 = r_0(i_1 + i_2 + i_3). \quad (52)$$

Es wird demnach

$$\left. \begin{aligned} r_{11}^l &= r_{22}^l = r_0 \{i_1(l_2 + l_3) + i_2(l_3 + l_1) + i_3(l_1 + l_2)\}, \\ r_{21}^l &= -r_{12}^l = r_0 \{i_1(1 + l_2 + l_3) + i_2(1 + l_3 + l_1) + i_3(1 + l_1 + l_2)\} \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Das elementare Potential entwickeln wir in eine Reihe nach fallenden Potenzen der Entfernung:

$$\varphi_{kk'}(r) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{b_{kk'}^{(p)}}{r^p} \quad (k, k' = 1, 2). \quad (54)$$

Dann erhält man

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{kk'}^l &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{b_{kk'}^{(p)}}{(r_{kk'}^l)^p}, & P_{kk'}^l &= -\sum_{p=1}^{\infty} \frac{p b_{kk'}^{(p)}}{(r_{kk'}^l)^{p+2}}, \\ Q_{kk'}^l &= \sum_{p=1}^{\infty} \frac{p(p+2) b_{kk'}^{(p)}}{(r_{kk'}^l)^{p+4}}, & R_{kk'}^l &= -\sum_{p=1}^{\infty} \frac{p(p+2)(p+4) b_{kk'}^{(p)}}{(r_{kk'}^l)^{p+6}}. \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Man setze nun

$$b_{12}^{(p)} = b_p, \quad \frac{b_{11}^{(p)} + b_{22}^{(p)}}{2 b_{12}^{(p)}} = \beta_p, \quad (56)$$

ferner

$$\left. \begin{aligned} S_0'(p) &= \sum_i [(1 + l_2 + l_3)^2 + (1 + l_3 + l_1)^2 + (1 + l_1 + l_2)^2]^{-\frac{p}{2}}, \\ S_0''(p) &= \sum_i' [(l_2 + l_3)^2 + (l_3 + l_1)^2 + (l_1 + l_2)^2]^{-\frac{p}{2}}, \\ S_1'(p) &= 3 \sum_i [(1 + l_2 + l_3)^2 + \dots]^{-\frac{p+4}{2}} (1 + l_2 + l_3)^4, \\ S_1''(p) &= 3 \sum_i' [(l_2 + l_3)^2 + \dots]^{-\frac{p+4}{2}} (l_2 + l_3)^4 \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

und

$$\left. \begin{aligned} S_0(p) &= S_0'(p) + \beta_p S_0''(p), \\ S_1(p) &= S_1'(p) + \beta_p S_1''(p); \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

dann wird nach (38) und (40)

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0 &= 2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p S_0(p), \\ A &= \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p(p+2) S_1(p), \\ A + 2B &= \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p(p+2) S_0(p), \\ B &= \frac{1}{6A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p(p+2) \{S_0(p) - S_1(p)\}, \\ D &= \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^{p+2}} b_p p(p-1) S_0'(p+2). \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Zwischen r_0 und den Konstanten b_p , β_p muß die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{d\varphi_0}{dr_0} = -\frac{2}{r_0} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p S_0(p) = 0 \quad (60)$$

bestehen. Sodann erhält man weiter aus (42), (43):

$$\left. \begin{aligned} A' &= 3A + 2B - \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p (p+2)(p+4) S_1(p), \\ A' + 2B' &= 5(A + 2B) - \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p (p+2)(p+4) S_0(p), \\ D' &= 5D - \frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^{p+2}} b_p p \{(p+2)(p+4) - 15\} S'_0(p+2), \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

oder mit Rücksicht auf (59):

$$\left. \begin{aligned} A' &= -\frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p (p+2) \{(p+2) S_1(p) - S_0(p)\}, \\ B' &= -\frac{1}{6A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p (p+2) \{p S_0(p) - (p+2) S_1(p)\}, \\ D' &= -\frac{1}{3A} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{r_0^p} b_p p (p+2) (p-1) S'_0(p+2). \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Wir spezialisieren jetzt das Kraftgesetz in derselben Weise, wie es Mie¹⁾ und Grüneisen²⁾ getan haben, indem wir nur zwei Glieder der Reihe (54) beibehalten, mit den Exponenten $p = m$ und $p = n > m$. Das erste soll eine Anziehung, das zweite eine Abstoßung bedeuten; wir setzen also

$$\left. \begin{aligned} b_m &= -a, & a > 0, & & \beta_m &= \alpha, \\ b_n &= b, & b > 0, & & \beta_n &= \beta, \\ b_p &= 0 & \text{für } p \neq m, n; & & \beta_p &= 0 \text{ für } p \neq m, n. \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

Dann kann man noch b mit Hilfe von (60) eliminieren und erhält nach einfacher Rechnung:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0 &= -2 \frac{am}{r_0^m} S_0(m) \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{n} \right), \\ A &= \frac{1}{3A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m) f_1(n, m), \\ A + 2B &= \frac{1}{3A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m) (n - m), \\ B &= \frac{1}{6A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m) f_2(n, m), \\ D &= \frac{1}{3A} \frac{am}{r_0^{m+2}} S_0(m) f_3(n, m); \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **11**, 657, 1903.

²⁾ E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **26**, 211, 393, 1908; **39**, 257, 1912; Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 836, 1911; **14**, 322, 1912.

dabei ist gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} f_1(n, m) &= (n+2) \frac{S_1(n)}{S_0(n)} - (m+2) \frac{S_1(m)}{S_0(m)}, \\ f_2(n, m) &= (n-m) - f_1(n, m), \\ f_3(n, m) &= (n-1) \frac{S'_0(n+2)}{S_0(n)} - (m-1) \frac{S'_0(m+2)}{S_0(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Aus $n > m$ folgt $\varphi_0 < 0$, $A > 0$, $A + 2B > 0$, $D > 0$; das Vorzeichen von B ist nicht ohne weiteres anzugeben.

Die Formeln (65) liefern die Gitterenergie und die elastischen Konstanten $c_{11} = A$, $c_{12} = c_{44} = B$. Zwischen der Kompressibilität κ , gegeben durch

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{3}(A + 2B) = \frac{1}{9A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m)(n-m), \quad (66)$$

und der Gitterenergie φ_0 besteht die einfache Beziehung

$$\kappa \varphi_0 = -18A \frac{1}{mn}, \quad (67)$$

oder

$$U_0 = \frac{\Phi_0}{V_0} = \frac{\varphi_0}{2A} = \frac{9}{mn} \cdot \frac{1}{\kappa}; \quad (67')$$

hier bedeutet V_0 das Volumen, Φ_0 die Energie des Gitters im Gleichgewicht, U_0 seine Energiedichte. Diese Relation findet sich für einatomige Körper in etwas anderer Form schon bei Grüneisen¹⁾. Weiter erhält man aus (62)

$$\left. \begin{aligned} A' &= -\frac{1}{3A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m) f'_1(n, m), \\ B' &= -\frac{1}{6A} \frac{am}{r_0^m} S_0(m) f'_2(n, m), \\ D' &= -\frac{1}{3A} \frac{am}{r_0^{m+2}} S_0(m) f'_3(n, m); \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

dabei ist gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} f'_1(n, m) &= (n+2) \left[(n+2) \frac{S_1(n)}{S_0(n)} - 1 \right] - (m+2) \left[(m+2) \frac{S_1(m)}{S_0(m)} - 1 \right], \\ f'_2(n, m) &= (n-m)(n+m+1) - f'_1(n, m), \\ f'_3(n, m) &= (n+2)(n-1) \frac{S'_0(n+2)}{S_0(n)} - (m+2)(m-1) \frac{S'_0(m+2)}{S_0(m)}. \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

¹⁾ A. a. O. Ann. 2, S. 341. Siehe insbes. Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912, Nr. 12, Formel (41). Dort ist Φ_0 mit der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt $(Q_{13})_0$ identifiziert; ferner sind die hier mit m, n bezeichneten Exponenten dort $3m, 3n$ genannt.

Nunmehr wird die Konstante der thermischen Ausdehnung (49):

$$\gamma_0 = \frac{1}{30} \left(3 \frac{f'_1}{f_1} + 2 \frac{f'_2}{f_2} \right). \quad (70)$$

$$\gamma_\infty = \frac{1}{60} \left(3 \frac{f'_1}{f_1} + 2 \frac{f'_2}{f_2} + 5 \frac{f'_3}{f_3} \right). \quad (70')$$

Diese Formeln sind in ihrer Struktur ganz analog den von Mie und Grüneisen für einatomige Körper aufgestellten Gesetzen.

Nimmt man an, daß n sehr groß gegen m , also auch gegen 1 ist, so folgt aus (65) und (69) näherungsweise

$$\frac{f'_1}{f_1} = \frac{f'_2}{f_2} = \frac{f'_3}{f_3} = n + 2,$$

also

$$\gamma_0 = \gamma_\infty = \frac{n + 2}{6}. \quad (71)$$

Mit diesem Wert hat Mie in seiner ersten Arbeit gerechnet, und Grüneisen hat ihn ebenfalls diskutiert.

Im allgemeinen hängt γ von beiden Exponenten m und n ab, außerdem von der Konstanten β , welche das Verhältnis der Kräfte zwischen gleichartigen und ungleichartigen Ionen, bezogen auf gleichen Abstand, bedeutet.

§ 5. Elektrostatische Kohäsion. Wir machen jetzt die Annahme, daß die Kohäsionskräfte elektrostatischer Natur sind, daß also $m = 1$ ist. Für diesen Fall ist die Berechnung der elastischen Konstanten und der Reststrahl-Wellenlänge bereits durchgeführt worden¹⁾, und wir können die früher mitgeteilten Resultate hier benutzen. Doch soll wegen eines Rechenfehlers in der zitierten Arbeit das Wesentliche hier in verbesserter Form wiederholt werden.

Für $m = 1$ lassen sich die Gittersummen (57), (58) nicht direkt summieren, sondern müssen nach den Methoden von Madelung²⁾ oder Ewald³⁾ berechnet werden. Man hat offenbar

$$a = e^2, \quad \alpha = -1 \quad (72)$$

zu setzen, wo e die Ionenladung ist; dann wird

$$S_0(1) = S'_0(1) - S''_0(1), \quad S_1(1) = S'_1(1) - S''_1(1),$$

und durch die ganzzahligen Substitutionen

$$\left. \begin{aligned} l'_1 &= 1 + l_2 + l_3 & l''_1 &= l_2 + l_3 \\ l'_2 &= 1 + l_3 + l_1 & l''_2 &= l_3 + l_1 \\ l'_3 &= 1 + l_1 + l_2 & l''_3 &= l_1 + l_2 \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

¹⁾ M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 87, 1919. Die entsprechenden Rechnungen über die Zinkblende (M. Born u. E. Bormann, Ann. d. Phys. **52**, 218, 1920) enthalten einen analogen Rechenfehler und sollen demnächst wiederholt werden.

²⁾ E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918.

³⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.

verwandeln diese Summen sich in

$$\left. \begin{aligned} S_0(1) &= - \sum_i \frac{(-1)^{l_1+l_2+l_3}}{\sqrt{l_1^2+l_2^2+l_3^2}}, \\ S_1(1) &= -3 \sum_i \frac{(-1)^{l_1+l_2+l_3} l_1^4}{(\sqrt{l_1^2+l_2^2+l_3^2})^5}. \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Die erste Summe ist das elektrostatische Potential aller Gitterpunkte außer dem Nullpunkt in diesem und hat den Wert¹⁾

$$S_0(1) = 1,747. \quad (75)$$

Ferner findet man leicht²⁾

$$S_1(1) = \frac{1}{3} S_0(1) - C,$$

wo

$$\begin{aligned} C &= \sum_i (-1)^{l_1+l_2+l_3} l_1^2 \left[\frac{\partial}{\partial x^2} \frac{1}{\sqrt{(x-l_1)^2+l_2^2+l_3^2}} \right]_{x=0} \\ &= 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} x^2 \right)_{x=p} \end{aligned}$$

gesetzt ist; dabei bedeutet Φ das Potential der Netzebene $x=0$ in einem Aufpunkte $x, 0, 0$. Diese Größe C ist früher berechnet worden zu

$$C = -2,644;$$

daher erhält man

$$S_1(1) = 3,226. \quad (76)$$

Das in f_s und f'_s vorkommende Glied $(m-1)S'_0(m+2)$, dessen erster Faktor für $m=1$ verschwindet, rührt von der Kraft her, die das Gitter der positiven Ionen auf das der negativen ausübt. Diese darf bekanntlich nicht aus dem gewöhnlichen, der Laplaceschen Differentialgleichung genügenden Potential abgeleitet werden, sondern aus einer Funktion φ , die der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{4\pi e}{A}$$

genügt. Daher erhält man die Kraft pro Zelle

$$-e \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi e^2}{3A},$$

das ist der elektrodynamische Teil der Größe AD . Der Vergleich mit (64), (65) zeigt, daß man formal

$$(m-1)S'_0(m+2) = 2\pi \quad (77)$$

zu setzen hat.

¹⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **69**, 253, 1921.

²⁾ In der zitierten Arbeit (Ann. I, S. 343) ist $S_1(1)$ einfach gleich $-C$ gesetzt [s. dort Anhang (f), (g)]. Darin besteht der oben erwähnte Rechenfehler.

Für die Abstoßungskraft ist n etwa gleich 9; eine Tabelle der Summen (57) findet sich in der zitierten Arbeit¹⁾, wobei allerdings die Bezeichnung etwas anders ist.

Mittels der Substitution (73) kann man schreiben:

$$\left. \begin{aligned} S'_0(p) &= \sum_{\substack{l_1+l_2+l_3 \\ \text{ungerade}}} (l_1^3 + l_2^3 + l_3^3)^{-\frac{p}{2}} & [\text{früher } S_1(p)], \\ S''_0(p) &= \sum'_{\substack{l_1+l_2+l_3 \\ \text{gerade}}} (l_1^3 + l_2^3 + l_3^3)^{-\frac{p}{2}} & [\text{früher } S_2(p)], \\ S'_1(p) &= 3 \sum_{\substack{l_1+l_2+l_3 \\ \text{ungerade}}} (l_1^3 + l_2^3 + l_3^3)^{-\frac{p+4}{2}} l_1^4 & [\text{früher } 3 C_1(p+4)], \\ S''_1(p) &= 3 \sum_{\substack{l_1+l_2+l_3 \\ \text{gerade}}} (l_1^3 + l_2^3 + l_3^3)^{-\frac{p+4}{2}} l_1^4 & [\text{früher } 3 C_2(p+4)]. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Die früher mitgeteilte Tabelle nimmt nun folgende Gestalt an:

Tabelle 1.

p	$S'_0(p)$	$S''_0(p)$	$S'_0(p+2)$	$S'_1(p)$	$S''_1(p)$
7	6,231	1,149	6,065	6,084	0,5739
8	6,144	0,785	6,036	6,045	0,3942
9	6,065	0,544	6,020	6,021	0,2730
10	6,036	0,381	6,011	6,012	0,1908

Man hat nun zunächst den Abstoßungsexponenten aus der Gleichung (66) zu bestimmen, die für $m = 1$ so lautet:

$$n - 1 = \frac{18}{1,747} \cdot \frac{r_0^4}{e^2} \cdot \frac{1}{\kappa}. \quad (79)$$

Hier ist r_0 in bekannter Weise aus der Dichte ρ und den Atomgewichten μ_1, μ_2 zu bestimmen; man erhält mit $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ ESE:

$$\frac{e^2}{r_0^4} = 2,947 \cdot 10^{13} \left(\frac{\rho}{\mu_1 + \mu_2} \right)^{4/3}, \quad (80)$$

also

$$n = 1 + 3,496 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{\rho} \right)^{4/3}. \quad (79')$$

Die folgende Tabelle gibt n für 6 Na- und K-Halogenide. Die Kompressibilitäten sind, wie früher, einer Arbeit von Richards und Jones²⁾ entnommen; nur bei KCl ist der etwas größere Wert der neuen Messung von Madelung und Fuchs³⁾ benutzt (bei NaCl stimmen

¹⁾ I. c. Anm. 1, S. 343.

²⁾ Th. W. Richards u. Gr. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 158, 1909.

³⁾ E. Madelung u. R. Fuchs, Ann. d. Phys. (4) **65**, 289, 1921.

Tabelle 2.

	μ_1	μ_2	$Q_{\text{beob.}}$	$\kappa_{\text{beob.}}$	n
Na Cl . . .	23,0	35,5	2,17	$4,13 \cdot 10^{-12}$	7,84
Na Br . . .	23,0	79,9	3,01	5,1	8,61
Na J . . .	23,0	126,9	3,55	6,9	8,45
K Cl . . .	39,1	35,5	1,98	5,62	8,86
K Br . . .	39,1	79,9	2,70	6,2	9,78
K J . . .	39,1	126,9	3,07	8,6	9,31

die beiden Messungen genau überein). Die Werte von n liegen sämtlich zwischen 7 und 10; man kann daher die zugehörigen Werte der Gittersummen aus Tabelle 1 durch (graphische) Interpolation entnehmen und erhält damit die Tabelle 3.

Tabelle 3.

	n	$S'_0(n)$	$S''_0(n)$	$S'_0(n+2)$	$S'_1(n)$	$S''_1(n)$
Na Cl	7,84	6,157	0,835	6,040	6,040	0,420
Na Br	8,61	6,093	0,625	6,025	6,025	0,315
Na J	8,45	6,106	0,660	6,027	6,027	0,335
K Cl	8,86	6,075	0,570	6,021	6,023	0,290
K Br	9,78	6,040	0,410	6,012	6,013	0,205
K J	9,31	6,052	0,485	6,016	6,018	0,245

Nunmehr kann man die Funktionen (65) und (69) für jede einzelne Substanz tabulieren. Die Rechnung wurde mit der Genauigkeit des Rechenschiebers ausgeführt.

Tabelle 4.

f_1	$\beta =$	-1,5	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		5,28	4,88	4,45	4,10	3,81	3,54	3,30
Na Br		5,88	5,56	5,25	4,96	4,69	4,47	4,26
Na J		5,74	5,36	5,05	4,76	4,46	4,29	4,07
K Cl		6,08	5,76	5,47	5,22	4,99	4,75	4,56
K Br		6,85	6,59	6,37	6,17	5,96	5,85	5,65
K J		6,46	6,16	5,94	5,69	5,47	5,28	5,21

Tabelle 5.

f_2	$\beta =$	-1,5	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		1,56	2,01	2,39	2,74	3,03	3,30	3,54
Na Br		1,73	2,05	2,36	2,65	2,92	3,14	3,35
Na J		1,71	2,09	2,40	2,69	2,99	3,16	3,38
K Cl		1,78	2,10	2,39	2,64	2,87	3,11	3,30
K Br		1,93	2,19	2,41	2,61	2,82	2,93	3,13
K J		1,85	2,15	2,37	2,62	2,84	3,03	3,10

Tabelle 6.

f_3	$\beta =$	- 1,5	- 1,0	- 0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		4,82	4,17	3,60	3,11	2,75	2,31	1,97
Na Br		5,31	4,80	4,35	3,94	3,56	3,24	2,93
Na J		5,18	4,64	4,17	3,75	3,37	3,04	2,72
K Cl		5,48	5,01	4,59	4,20	3,86	3,53	3,23
K Br		6,13	5,77	5,44	5,14	4,85	4,59	4,32
K J		5,79	5,38	5,01	4,66	4,35	4,05	3,78

Tabelle 7.

f'_1	$\beta =$	- 1,5	- 1,0	- 0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		83,0	78,5	74,8	71,4	68,5	65,9	63,5
Na Br		97,2	93,5	90,3	87,2	84,4	82,0	79,9
Na J		93,6	89,7	86,5	83,6	80,4	78,6	76,4
K Cl		101,6	98,2	95,2	92,4	89,7	87,2	84,9
K Br		120,4	117,5	114,9	112,5	110,0	108,5	106,3
K J		110,8	107,4	104,8	102,3	99,6	97,4	96,6

Tabelle 8.

f_2	$\beta =$	- 1,5	- 1,0	- 0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		- 15,7	- 11,2	- 7,5	- 4,1	- 1,2	+ 1,4	+ 3,8
Na Br		- 16,4	- 12,7	- 9,5	- 6,4	- 3,6	- 1,2	+ 0,9
Na J		- 15,6	- 11,7	- 8,5	- 5,6	- 2,4	- 0,6	+ 1,6
K Cl		- 16,2	- 12,8	- 9,8	- 7,0	- 4,3	- 1,8	+ 0,5
K Br		- 17,0	- 14,1	- 11,5	- 9,1	- 6,6	- 5,1	- 2,9
K J		- 16,8	- 13,4	- 10,8	- 8,3	- 5,6	- 3,4	- 2,6

Tabelle 9.

f'_3	$\beta =$	- 1,5	- 1,0	- 0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		72,1	65,7	60,0	55,2	51,7	47,4	44,0
Na Br		83,8	78,3	73,6	69,2	65,2	61,8	58,5
Na J		81,0	75,2	70,5	66,1	62,1	58,6	55,2
K Cl		87,7	82,7	78,1	73,8	70,2	66,6	63,3
K Br		103,8	99,4	95,5	92,1	88,7	85,6	82,5
K J		95,3	90,8	86,7	82,7	79,2	75,8	72,7

Endlich erhält man für die Grenzwerte der Größe γ nach (70) und (70'):

Tabelle 10.

γ_0	$\beta =$	-1,5	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		0,90	1,26	1,47	1,64	1,77	1,89	2,01
Na Br		1,02	1,27	1,45	1,60	1,72	1,81	1,89
Na J		1,02	1,30	1,48	1,62	1,75	1,82	1,91
K Cl		1,06	1,30	1,47	1,59	1,70	1,80	1,87
K Br		1,17	1,36	1,49	1,59	1,69	1,74	1,82
K J		1,11	1,33	1,46	1,59	1,69	1,77	1,80

Tabelle 11.

γ_∞	$\beta =$	-1,5	-1,0	-0,5	0	0,5	1,0	1,5
Na Cl		1,70	1,94	2,12	2,30	2,45	2,65	2,86
Na Br		1,82	2,00	2,14	2,26	2,39	2,49	2,61
Na J		1,81	2,00	2,15	2,28	2,41	2,52	2,65
K Cl		1,87	1,85	2,15	2,26	2,38	2,47	2,57
K Br		2,10	2,11	2,21	2,29	2,37	2,42	2,50
K J		1,93	2,07	2,17	2,27	2,36	2,45	2,50

Man erkennt aus diesen Tabellen, daß γ_0 und γ_∞ zwar beträchtlich von β , aber sehr wenig von n abhängen.

§ 6. Vergleich mit der Erfahrung. Die Elastizitätskonstanten c_{11} und c_{44} sind nur für 2 Kristalle, NaCl und KCl, gemessen¹⁾, und zwar ist in CGS-Einheiten

$$\begin{aligned} \text{für NaCl} \quad c_{11} &= 4,68 \cdot 10^{11} \\ \text{" KCl} \quad c_{11} &= 3,68 \cdot 10^{11}. \end{aligned}$$

Wir berechnen daraus den Wert von f_1 aus der Formel (64)

$$c_{11} = A = \frac{e^2 S_0(1)}{6 r_0^4} f_1. \quad (81)$$

Mit Benutzung der Werte (75) und (80) wird

$$f_1 = 1,168 \cdot 10^{-13} c_{11} \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{\varrho} \right)^{3/4}, \quad (81')$$

und daraus folgt

$$\begin{aligned} \text{für NaCl} \quad f_1 &= 4,42 \\ \text{" KCl} \quad f_2 &= 5,43. \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Werte mit denen der Tabelle 4, so findet man, daß beide sehr nahe zu der Spalte $\beta = -0,5$ gehören.

Das bedeutet nach (56), daß bezüglich der mit r^{-n} proportionalen Kraft gleichartige und ungleichartige Ionen sich verschieden

¹⁾ W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, § 373, S. 744. Eine Berechnung der ebenfalls gemessenen Konstanten c_{12} liefert keine unabhängige Prüfung der Theorie, da sich c_{12} durch n und c_{11} ausdrücken läßt $\left(\frac{3}{n} = c_{11} + 2 c_{12} \right)$.

verhalten: Ungleichartige Ionen müssen als nächste Nachbarn im Gitter sich natürlich abstoßen, weil sonst das Gitter zusammenbräche; gleichartige Ionen aber ziehen sich an. Die mit r^{-n} proportionalen Strukturkräfte verhalten sich also hinsichtlich der Richtung gerade entgegengesetzt, wie die mit r^{-1} proportionalen Coulombschen Kräfte. Man kann diese Anziehung gleichartiger Ionen vielleicht damit in Zusammenhang bringen, daß ihre Elektronen nicht nur in äquivalenten Bahnen, sondern auch in gleicher Phase laufen¹⁾. Für die Größe dieser Kräfte findet man mit $\beta = -\frac{1}{2}$ aus (56):

$$b_{11}^{(n)} + b_{22}^{(n)} = -b_{12}^{(n)}; \quad (82)$$

wenn man annimmt, daß die (auf gleiche Entfernung reduzierte) Anziehung zwischen zwei positiven Ionen etwa ebenso groß ist, wie die zwischen zwei negativen ($b_{11}^{(n)} = b_{22}^{(n)}$), so sieht man, daß beide etwa halb so groß sind als die Abstoßung zweier verschiedener Ionen:

$$b_{11}^{(n)} = b_{22}^{(n)} = -\frac{1}{2} b_{12}^{(n)}.$$

Natürlich ist das nur eine rohe Schätzung.

Wir wollen nun mit diesem Werte $\beta = -0,5$ die Wellenlängen der Reststrahlen berechnen²⁾.

Die Eigenfrequenz ω_0 wird durch die Konstante D bestimmt nach der Gleichung

$$\omega_0^2 = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \Delta D; \quad (83)$$

dabei ist nach (64)

$$\Delta D = \frac{S_0(1)}{3} \frac{e^2}{r_0^3} f_3. \quad (84)$$

Führt man nun die Dichte $\varrho = \frac{m_1 + m_2}{2r_0^3}$, die Faradaysche Konstante $F = Ne = 2,90 \cdot 10^{14}$ ESE, die Atomgewichte $\mu_1 = Nm_1$, $\mu_2 = Nm_2$ und die Eigenwellenlänge $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$ ein, so erhält man

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{\lambda_0^2} = \frac{2 S_0(1) F^2 \varrho}{3 \mu_1 \mu_2} f_3, \quad (85)$$

also

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{6\pi^2 e^2}{S_0(1) F^2} \cdot \frac{\mu_1 \mu_2}{\varrho f_3}} = 6,03 \sqrt{\frac{\mu_1 \mu_2}{\varrho f_3}}. \quad (86)$$

¹⁾ M. Born, Die Naturwissenschaften **10**, 677, 1922.

²⁾ Der umgekehrte Weg, aus den Reststrahlfrequenzen die Werte von f_3 zu ermitteln und mit der Tabelle 4 zu vergleichen, ist nicht vorteilhaft wegen der Unsicherheit der Daten zur Umrechnung vom Reflexionsmaximum auf die Eigenfrequenz.

Tabelle 12.

	λ_0	ε	λ_R ber.	λ_R beob.
Na Cl	61,6	5,82	50	52,0
Na Br	71,4	—	—	—
Na J	84,6	—	—	—
K Cl	74,5	4,75	61	63,4
K Br	88,0	4,66	75	82,6
K J	108,3	5,10	93	94,1

Indem man μ_1, μ_2, ϱ der Tabelle 2 und f_3 der Spalte $\beta = -0,5$ von Tabelle 6 entnimmt, erhält man die Spalte λ_0 der Tabelle 12. Diese Größen unterscheiden sich noch, wie Försterling¹⁾ bemerkt hat, beträchtlich von den beobachteten Wellenlängen der Reststrahlen, die das Maximum des Reflexionsvermögens angeben. Die Korrektur gewinnt man nach Försterling folgendermaßen:

Es sei n der Brechungsindex und n_0 der Anteil, der von den Elektronenschwingungen herrührt; dann gilt bei Vernachlässigung der Dämpfung für das ultrarote Gebiet außerhalb des Absorptionsstreifens selbst die Dispersionsformel²⁾

$$n^2 = n_0^2 + \frac{K}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}, \quad K = \frac{4 \pi F^2 \varrho}{\mu_1 \mu_2 \omega_0^2}. \quad (87)$$

Die statische Dielektrizitätskonstante ε ist der Wert von n^2 für $\omega = 0$, also $\varepsilon = n_0^2 + K$. Dann ist die Reststrahlwellenlänge

$$\lambda_R = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \frac{K}{2(\varepsilon - K)}}}. \quad (88)$$

Für K erhält man aus (85) und (87)

$$K = \frac{6 \pi}{S_0(1)} \cdot \frac{1}{f_3} = \frac{10,78}{f_3}. \quad (89)$$

In der zweiten Spalte von Tabelle 12 sind die gemessenen Werte der Dielektrizitätskonstante ε ³⁾ eingetragen und damit sind die in der nächsten Spalte aufgeführten Werte von λ_R berechnet. Die beobachteten Werte sind daneben gestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung, nur bei KBr fällt der berechnete Wert etwas zu klein aus.

¹⁾ K. Försterling, Ann. d. Phys. (4) **61**, 577, 1920.

²⁾ M. Born, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1918, S. 604, § 3., Formel (6), (7).

³⁾ Diese sind aus der soeben zitierten Arbeit (Tab. 1, S. 611) entnommen, wo sie mit D bezeichnet sind.

Endlich betrachten wir die thermische Ausdehnung. Setzt man für die Atomwärme den Dulong-Petitschen Wert $C_v = 3R$, so erhält man für

$$\gamma = \frac{3V\alpha}{\kappa C_v} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2R\rho} \cdot \frac{\alpha}{\kappa}$$

die Werte ¹⁾ der Tabelle 13, die von den theoretischen Werten von γ_0 und γ_∞ nach Tabelle 10 und 11, Spalte $\beta = -0,5$, umrahmt sind.

Tabelle 13.

	$\kappa \cdot 10^{12}$	$\alpha \cdot 10^5$	γ_0	γ	γ_∞
Na Cl . . .	4,13	4,04	1,47	1,59	2,12
K Cl . . .	5,62	3,80	1,47	1,53	2,15
K Br . . .	6,2	4,20	1,49	1,80	2,21
K J . . .	8,6	4,27	1,46	1,61	2,17

In der Tat fällt γ zwischen γ_0 und γ_∞ , und zwar etwas näher an γ_0 ; das bedeutet, daß die ultraroten Schwingungen durchaus nicht als monochromatisch behandelt werden dürfen. Zu beachten ist auch, daß die größten Werte von γ , γ_0 , γ_∞ übereinstimmend bei KBr angetroffen werden; danach scheint die Hoffnung berechtigt, daß die Theorie bei weiterem Ausbau auch feinere Unterschiede der Kristalle wiedergeben wird.

Zusammenfassung.

1. Die in einer früheren Arbeit aufgestellte Behauptung, daß das Grüneisensche Gesetz von der Proportionalität zwischen Atomwärme und thermischer Ausdehnung bei tiefen Temperaturen nicht gilt, wird als unrichtig nachgewiesen.

2. Es werden Näherungsformeln für die Temperaturabhängigkeit der Kristallkonstanten aufgestellt, die auf demselben Prinzip beruhen, das Debye in die Theorie der spezifischen Wärme eingeführt hat.

3. Die Elastizitätskonstanten, die Reststrahl-Wellenlängen und der Ausdehnungskoeffizient werden für die Gitter vom Steinsalztypus durch Gittersummen ausgedrückt. Diese werden unter der Annahme berechnet, daß die Kohäsion auf der elektrostatischen Anziehung der Ionen beruht und außerdem eine r^{-n} proportionale Kraft wirkt.

¹⁾ Dieselben Größen γ finden sich bei Grüneisen (2. Conseil de Physique Solvay 1913; E. Grüneisen, Molekulartheorie der festen Körper) tabelliert, unter der Bezeichnung $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v$, Tab. 8, S. 44. Die Abweichungen von unseren Zahlen rühren davon her, daß Grüneisen mit individuellen C_v -Werten rechnet, während wir $C_v = 3R$ setzen.

4. Aus den Dichten und Kompressibilitäten werden die Werte des Exponenten n bestimmt. Dann ergibt sich aus dem Vergleich der berechneten Elastizitätskonstanten mit den beobachteten, daß die mit r^{-n} proportionale Kraft zwischen ungleichartigen Ionen abstoßend, zwischen gleichartigen anziehend wirkt und daß die letztere, auf gleiche Entfernung reduziert, etwa halb so stark ist wie die erstere.

5. Aus denselben Daten ergeben sich die Reststrahl-Wellenlängen in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

6. Für die von Mie und Grüneisen eingeführte Konstante γ , die im wesentlichen das Verhältnis des Ausdehnungskoeffizienten zur Atomwärme bestimmt, erhält man zwei Grenzwerte für tiefe und hohe Temperaturen. Die aus Messungen bei gewöhnlichen Temperaturen bestimmten Werte von γ liegen zwischen diesen Grenzwerten. Daraus ist zu schließen, daß die Annahme einer monochromatischen Eigenfrequenz, die bei der Berechnung der Atomwärme neben dem kontinuierlichen Spektrum angesetzt wird, für die Darstellung der thermischen Ausdehnung nicht ausreicht. Eine genauere Theorie ist zurzeit noch nicht durchführbar.