

#### 4. *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung;* *von P. Debye.*

---

In einigen Notizen habe ich versucht, Belege dafür beizubringen<sup>1)</sup>, daß die Wärmebewegung der Kristallatome einen wesentlichen Einfluß hat auf die von Friedrich-Knip-ping-Laue entdeckten und von Laue<sup>2)</sup> schon theoretisch behandelten Interferenzen von Röntgenstrahlen. Ebenso wie das bei der ursprünglichen Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme der Fall war, wurden bei dieser Berechnung alle Atome als voneinander unabhängig betrachtet und jedes derselben als einfach schwingendes Gebilde in die Rechnung eingeführt. Außerdem aber wurde noch die weitere Beschränkung gemacht, daß die Beobachtungstemperatur so hoch sei, daß von einer Abweichung von der Äquipartition der Energie noch keine Anzeichen zu bemerken sind. Die Summation der Wirkung des jetzt nicht mehr wie bei Laue starren Atomgerüsts auf den einfallenden Strahl ergab dann das Fehlen einer Wirkung auf die Schärfe der Interferenzmaxima und die Existenz eines Intensitätseffektes. Es wurde so ein Grund dafür gefunden, daß merkbare Interferenzintensität meistens nur in Richtungen auftritt, die kleine Winkel mit dem einfallenden Strahl bilden und damit zugleich, daß die sogenannte Reflexion von Röntgenstrahlen unter gewöhnlichen Umständen nur bei nicht zu steilem Einfall beobachtet wird. Ferner lehrt die Rechnung, wie infolge der Wärmebewegung die Interferenzintensität immer begleitet sein muß von einer zerstreuten Strahlung, welche maximal dort auftritt, wo die Interferenzintensität am

---

1) P. Debye, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 678, 738 u. 857. 1913.

2) M. v. Laue, Sitzungsber. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss., p. 303, 1912. Man vergleiche außerdem die Zusammenstellung im „Rapport du deuxième Conseil de physique Solvay“.

schwächsten ist. Außerdem zeigten die Formeln, wie die kleine, im wesentlichen von der geringen Kompressibilität herrührende Amplitude der Wärmebewegung von Diamantatomen Ursache wird von der Sonderstellung, welche dieser Körper auch hier wieder einnimmt.

Wegen der oben angezeigten Beschränkungen konnte die Theorie nur als ein erster Schritt auf dem Wege nach einer vollständigen theoretischen Beschreibung gelten. Beobachtet ist bis jetzt nur das abnormale Verhalten des Diamanten, aber selbst die Frage, ob die Interferenzerscheinungen durch Temperaturänderungen in ihrem Aussehen beeinflusst werden, ist bisher experimentell noch nicht in Angriff genommen. Unter diesen Umständen mag es voreilig scheinen, die Theorie über das schon durch die Näherungsrechnungen Erreichte ausbauen zu wollen. Dennoch haben wir das im folgenden ausgeführt, von dem Gedanken ausgehend, daß es für die experimentelle Prüfung bequemer sein muß, über die Richtigkeit unserer Vorstellungen zu entscheiden, wenn man sich einer bis zu gewissem Grade<sup>1)</sup> abgeschlossenen Theorie gegenüber befindet.

Die Erweiterung der Theorie haben wir ausgeführt in den beiden obengenannten Richtungen.

Erstens haben wir die Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Atome fallen gelassen. Die Bewegung derselben ist in dieser Notiz zusammengesetzt aus übereinander gelagerten elastischen Wellen, deren Schwingungszahlen das elastische Spektrum des Körpers durchlaufen, ein Verfahren, das sich ja bei der Theorie der spezifischen Wärme bewährt hat.

Zweitens haben wir uns dadurch die Gelegenheit geschaffen, die Quantenhypothese in unzweideutiger Weise auch in diesem Falle zur Anwendung zu bringen. Für oder gegen die Nullpunktsenergie haben wir uns nicht entschieden. Der einzig berechtigte Standpunkt ist vorläufig wohl der, beide Hypothesen vollständig auf ihre Folgen zu prüfen, wenn auch verschiedene neuere Arbeiten von A. Einstein und O. Stern, H. Kamerling-Onnes, W. H. Keesom, E. Oosterhuis schwerwiegende Gründe für die Annahme einer Nullpunkts-

---

1) Man vgl. die Anmerkung auf p. 65.

energie bringen. Das war in unserem Falle um so angebrachter, da es sich zeigt, daß man durch Beobachtung der Interferenzen von Röntgenstrahlen eine wahrscheinlich nicht schwer zu handhabende Methode erhält, die Frage zu entscheiden. Tatsächlich ist es von vornherein klar, daß, wenn überhaupt die vorgeschlagene Theorie in ihren Grundlagen richtig ist, das mittlere Quadrat der Amplitude der Atombewegungen und nicht der Differentialquotient dieser Größe nach der Temperatur (wie bei der spezifischen Wärme) maßgebend sein muß. Gerade mit Rücksicht auf diese experimentell beizubringende Entscheidung haben wir die Theorie bis zu einer numerisch brauchbaren Formel durchgeführt und eine numerische und graphische Erläuterung daran angeknüpft. Freilich konnte letzteres wieder nur erreicht werden, indem wir die allgemeine Formel durch näherungsweise Auswertung des elastischen Spektrums auf eine handlichere Gestalt brachten, aber diese Näherungsmethode hat sich schon einmal bei der Berechnung der spezifischen Wärme bewährt und dürfte voraussichtlich auch hier nicht zu wesentlich fehlerhaften Resultaten führen, wenigstens, soweit man sich beschränkt auf einatomige Körper oder solche, welche wie Sylvin z. B. als einatomig behandelt werden dürfen.

Eine Zusammenfassung am Schluß stellt die verschiedenen Gesetze zusammen, zu welchen die hier vorgeschlagene Auffassung führt.

### § 1. Mathematische Formulierung der Hauptfrage.

Die primäre Welle sei eben und monochromatisch mit der Schwingungszahl  $\omega$  in  $2\pi$  sec. Wir beziehen dieselbe auf ein rechtwinkeliges  $x, y, z$ -Koordinatensystem, indem sie sich fortpflanzt in einer Richtung, welche mit den Koordinatenachsen die Richtungsos.  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  bildet. Setzen wir abkürzend

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi c}{\omega},$$

wenn  $\lambda$  die Wellenlänge und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, dann wird die Amplitude dieser Welle bis auf den Zeitfaktor proportional:

$$e^{-i\kappa(\alpha_0 x + \beta_0 y + \gamma_0 z)}.$$

Versteht man unter  $x, y, z$  die Koordinaten eines Atoms, dann mißt diese Funktion zugleich die Phase der von diesem Atom ausgehenden sekundären Strahlung.

Wir setzen nun für ein beliebiges Atom

$$x = x_0 + u, \quad y = y_0 + v, \quad z = z_0 + w;$$

dabei bedeuten  $x_0, y_0, z_0$  die Koordinaten dieses Atoms für den Fall, daß keine Wärmebewegung vorhanden ist; wenn keine Nullpunktsenergie existiert, also die Koordinaten im absoluten Nullpunkt. Die Größen  $u, v, w$  dagegen sind die Komponenten der Verschiebung, welche in unregelmäßiger Weise im Laufe der Zeit wechselt.

Beobachten wir den Körper in großem Abstände und nennen die Entfernung des angenommenen Aufpunktes von dem beliebig herausgegriffenen Atom  $R$ , während der Abstand bis zum Nullpunkt des Koordinatensystems  $r$  gesetzt wird, dann können wir mit genügender Genauigkeit setzen:

$$R = r - [\alpha(x_0 + u) + \beta(y_0 + v) + \gamma(z_0 + w)],$$

wenn  $\alpha, \beta, \gamma$  die Richtungs cos. der Richtung Nullpunkt—Aufpunkt bedeuten, vorausgesetzt, daß der strahlende Kristall sich in unmittelbarer Nähe des Nullpunktes unseres Koordinatensystems befindet.

In einem beliebigen Moment findet man mit Rücksicht auf die eben angegebenen Formeln für die Amplitude der vom ganzen Kristall ausgesandten sekundären Strahlung den Wert:

$$(1) \quad A \frac{e^{-i\kappa r}}{r} \sum e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)(x_0 + u) + (\beta - \beta_0)(y_0 + v) + (\gamma - \gamma_0)(z_0 + w)]}.$$

Die Summation ist zu erstrecken über alle Atome des Körpers, der Faktor  $A$  kann eine Funktion von  $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  sein und wird z. B. dann eine bekannte, leicht angebbare Form annehmen, wenn die Quelle der sekundären Strahlung sich z. B. einem schwingenden Elektron ähnlich verhält. Über diese Abhängigkeit soll im folgenden nicht die Rede sein, wir werden alle folgenden Resultate der Einfachheit halber so aussprechen, als ob  $A$  konstant wäre. In einer Hinsicht ist die obige Formel für die Amplitude schon spezialisiert. Besteht nämlich das Kristallmolekül aus verschiedenen Atomen, dann werden die verschiedenen chemischen Individuen auch im allgemeinen bei

gleicher Anregung verschieden stark strahlen. Um ganz allgemein zu sein, müßte man also  $A$  unter das Summenzeichen bringen und bei der Summation die Verschiedenheit der Koeffizienten  $A$  berücksichtigen. Wir sehen von vornherein von dieser Komplikation ab und behandeln den Kristall so, als ob alle Atome gleich wären.

Die durch die Wärmebewegung verursachten Schwankungen von  $u, v, w$  verlaufen sehr langsam im Vergleich mit den jeder Welle eigentümlichen Schwankungen der elektrischen Amplitude. Während einer kleinen Zeit, welche wir in bezug auf die Zeitdauer einer Schwingung des Röntgenstrahls als sehr groß, in bezug auf die für eine merkliche Schwankung der Anordnung der Atome nötige Zeit aber als Moment auffassen können, finden wir demnach die Intensität  $J$  der sekundären Strahlung, indem wir bei unverändertem  $u, v, w$  die Gleichung (1) mit dem konjugiert komplexen Werte multiplizieren. So erhält man:

$$(2) \left\{ J = \frac{A^2}{r^2} \sum \sum e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')] } e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)(u - u') + (\beta - \beta_0)(v - v') + (\gamma - \gamma_0)(w - w')] } \right\},$$

dieselben Größen, welche für die Ausführung der ersten Summation mit  $x_0 \dots w$  angedeutet sind, haben wir für die Ausführung der zweiten Summation mit einem Strich versehen.

Die beobachtbare mittlere Intensität hat Bezug auf eine Zeitdauer, welche wieder groß ist, verglichen mit der Zeit der Schwankungen der Atomanordnung. Um dieselbe zu finden, müssen wir also in (2) ein zweites Mal mitteln, und zwar in bezug auf die Verschiebungen  $u, v, w$ , welche lediglich im letzten Faktor der Formel (2) auftreten. Ist die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Anordnung bekannt, dann kann der Mittelwert dieses Faktors berechnet werden. Es sei dieser Mittelwert durch

$$e^M$$

dargestellt, dann folgt also für  $J_m$  der endgültige Ausdruck

$$(3) J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum \sum e^M e^{i\kappa[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')] }.$$

In den folgenden Paragraphen beschäftigen wir uns zunächst

mit der Berechnung der oben genannten Wahrscheinlichkeit und dem daraus folgenden Ausdruck für  $e^M$ . Wie Gleichung (3) zeigt, bildet die Bestimmung dieses Mittelwertes die Hauptfrage, welche zu beantworten ist.

## § 2. Einführung von Normalkoordinaten.

Ebenso wie bei der Berechnung der spezifischen Wärme ist auch hier die Einführung von Normalkoordinaten bei der Darstellung der Atombewegung von großem Nutzen. Wir könnten zu diesem Zweck ausgehen von den gewöhnlichen elastischen Differentialgleichungen für ein Stadium mit stetiger Raumerfüllung und würden so eine angenäherte Theorie entwickeln können, ebenso wie das für die Berechnung der mittleren Wärmeenergie geschehen ist.<sup>1)</sup> Statt dessen wollen wir hier aber von vornherein die atomistische Struktur des Körpers zur Geltung bringen und uns deshalb bei der Definition der neuen Koordinaten anschließen an die Ausführungen von Born und v. Kármán.<sup>2)</sup> Allerdings wird bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse über die Atomkräfte dadurch, wenigstens vorläufig, praktisch nicht viel gewonnen, denn bekanntlich erfordert die genaue Berechnung der Atombewegung mit Berücksichtigung der kürzesten mitwirkenden elastischen Wellen die Kenntnis einer viel größeren Zahl von „elastischen Konstanten“ als uns die gewöhnlichen, auf den elastischen Differentialgleichungen sich stützenden Messungen liefern können. Ja sogar bei Beschränkung auf tiefe Temperaturen, wo man nur die langen elastischen Wellen zu berücksichtigen braucht, führt die genaue Berechnung von dem in diesem Falle allein benötigten Anfang des elastischen Spektrums zu Rechnungen, welche immerhin so kompliziert sind, daß sie bis jetzt noch nicht für den einfachsten Fall des regulären Kristalls durchgeführt wurden. Wir werden versuchen die Vorteile der beiden Methoden so gut als möglich auszunutzen, indem wir einerseits bei der Einführung der Normalkoordinaten Born und v. Kármán folgen, so daß für den gesuchten Mittelwert eine Formel entwickelt werden kann, welche in mathematischer Hinsicht vollständig bestimmt ist und dennoch eine allgemeine Gültig-

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

2) M. Born u. Th. v. Kármán, Physik. Zeitschr. 14. p. 65. 1913.

keit beanspruchen darf. Andererseits werden wir dann aber nachträglich verschiedene Vereinfachungen einführen, welche unumgänglich sind, will man ein bestimmtes, praktisch brauchbares Resultat erreichen und welche im wesentlichen wieder die Rückkehr zu einer auf die elastischen Differentialgleichungen gestützten Methode bedeuten.

Dieser Anordnung entsprechend stellen wir in diesem Paragraphen einige Formeln zusammen, welche bei der Einführung der Normalkoordinaten zu benutzen sind. Dieselben sind nur zur bequemeren Orientierung hier angeführt und enthalten nichts Neues gegenüber den Ausführungen von Born und v. Kármán.

Betrachtet man statt dem endlichen Kristall einen unendlich ausgedehnten, dann kann jede stehende Welle als Eigenschwingung angesehen werden. Der Elementarbereich des Kristalles sei ein rechtwinkeliges Parallelpiped mit den Kantenlängen  $a, b, c$ ; die Ruhelage eines beliebigen Atoms sei mittels dreier ganzen Zahlen  $l, m, n$  definiert durch die Koordinaten  $la, mb, nc$ . Definiert man die stehende Welle durch ihre Phasenebenen

$$(4) \quad \Omega = l\varphi + m\psi + n\chi = \text{const}$$

unter Einführung dreier Phasenkonstanten  $\varphi, \psi, \chi$ , dann können die Verschiebungen dargestellt werden in der Form:

$$(5) \quad \begin{cases} u = \mathfrak{A} \cos \Omega e^{i\omega t}, \\ v = \mathfrak{B} \cos \Omega e^{i\omega t}, \\ w = \mathfrak{C} \cos \Omega e^{i\omega t} \end{cases}$$

oder

$$(5') \quad \begin{cases} u = \mathfrak{A} \sin \Omega e^{i\omega t}, \\ v = \mathfrak{B} \sin \Omega e^{i\omega t}, \\ w = \mathfrak{C} \sin \Omega e^{i\omega t}, \end{cases}$$

wenn dafür gesorgt ist, daß die Verhältnisse der Konstanten  $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$  und die Schwingungszahl  $\omega$  in  $2\pi \text{ sec}$  den symmetrischen Gleichungen:

$$(6) \quad \begin{cases} A\mathfrak{A} + F\mathfrak{B} + E\mathfrak{C} = \mu\omega^2\mathfrak{A}, \\ F\mathfrak{A} + B\mathfrak{B} + D\mathfrak{C} = \mu\omega^2\mathfrak{B}, \\ E\mathfrak{A} + D\mathfrak{B} + C\mathfrak{C} = \mu\omega^2\mathfrak{C} \end{cases}$$

genügen.

Hierbei bedeutet  $\mu$  die Masse des Kristallatoms, während  $A, B, C, D, E, F$  im allgemeinen periodische Funktionen von  $\varphi, \psi, \chi$  sind. Die Koeffizienten dieser Entwicklungen sind praktisch allerdings nicht alle bekannt, man würde dieselben erst dann angeben können, wenn man über die Kräfte, welche die Atome aufeinander ausüben, völlig orientiert wäre. Für kleine Werte der Phasenkonstanten  $\varphi, \psi, \chi$ , d. h. also für Wellen, deren Wellenlänge groß ist gegenüber dem Atomabstand, kann man die Koeffizienten  $A \dots C$  dagegen in den gewöhnlichen elastischen Konstanten ausdrücken. Benutzt man die Bezeichnung von Voigt, dann findet man durch Vergleichung mit den elastischen Gleichungen für das rhomboedrische System:

$$(7) \quad \begin{cases} A = \frac{b}{a} c_{11} \varphi^2 + \frac{c}{b} c_{66} \psi^2 + \frac{a}{c} c_{55} \chi^2, \\ B = \frac{c}{b} c_{22} \psi^2 + \frac{a}{c} c_{44} \chi^2 + \frac{b}{a} c_{66} \varphi^2, \\ C = \frac{a}{c} c_{33} \chi^2 + \frac{b}{a} c_{55} \varphi^2 + \frac{c}{b} c_{44} \psi^2, \\ D = a(c_{23} + c_{44}) \psi \chi, \\ E = b(c_{31} + c_{55}) \chi \varphi, \\ F = c(c_{12} + c_{66}) \varphi \psi, \end{cases}$$

wenn  $c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}, c_{23}, c_{31}, c_{12}$  die neun zu diesem Kristallsystem gehörigen elastischen Konstanten bedeuten.

Für das reguläre System  $a = b = c$  ist:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}, \quad c_{44} = c_{55} = c_{66}, \quad c_{23} = c_{31} = c_{12}$$

und kann also für den gleichen Grenzfall wie oben:

$$(7') \quad \begin{cases} A = a[c_{11} \varphi^2 + c_{44}(\psi^2 + \chi^2)], \\ B = a[c_{11} \psi^2 + c_{44}(\chi^2 + \varphi^2)], \\ C = a[c_{11} \chi^2 + c_{44}(\varphi^2 + \psi^2)], \\ D = a(c_{12} + c_{44}) \psi \chi, \\ E = a(c_{12} + c_{44}) \chi \varphi, \\ F = a(c_{12} + c_{44}) \varphi \psi, \end{cases}$$

gesetzt werden.

Für einen wirklich isotropen Körper schließlich könnte man (7') noch weiter vereinfachen, da bekanntlich in diesem Falle

$$(8) \quad 2c_{44} = c_{11} - c_{12}$$



gesetzt werden muß, so daß zwei elastische Konstanten zur Definition des Körpers in üblicher Weise ausreichen.

Sieht man nun  $A \dots F$  als bekannt an, dann folgt in bekannter Weise, daß man (6) nur genügen kann, wenn  $\omega^2$  einer Gleichung dritten Grades genügt, welche drei positive reelle Wurzeln  $\omega_1^2, \omega_2^2, \omega_3^2$  hat. Zu jeder dieser Wurzeln gehören gleichzeitig bestimmte Verhältnisse  $\mathfrak{A} : \mathfrak{B} : \mathfrak{C}$ , so daß noch für jeden Fall eine multiplikative Konstante beliebig festgesetzt werden kann. Über diese Konstante werde so verfügt, daß die Summe der Quadrate der von dem Faktor  $e^{i\omega t}$  in (5) und (5') stehenden Lagenfunktionen jetzt aber nur einen endlichen Kristall mit der Atomzahl  $N$  berechnet den Wert 1 hat. Dann ist

$$(9) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{C}_1^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{C}_2^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{A}_3^2 + \mathfrak{B}_3^2 + \mathfrak{C}_3^2 = \frac{1}{N}, \end{cases}$$

gültig für jede beliebige Schwingungszahl. Führt man nun nach dieser Normierung die Lagenfunktionen:

$$(10) \quad \begin{cases} U' = \mathfrak{A} \cos \Omega, & U'' = \mathfrak{A} \sin \Omega, \\ V' = \mathfrak{B} \cos \Omega, & V'' = \mathfrak{B} \sin \Omega, \\ W' = \mathfrak{C} \cos \Omega, & W'' = \mathfrak{C} \sin \Omega, \end{cases}$$

als Eigenfunktionen ein, wobei wir die zu den drei verschiedenen Wurzeln der Gleichung für  $\omega^2$  gehörigen Funktionen noch durch die Indizes  $k = 1, 2, 3$  voneinander unterscheiden wollen, dann haben Born und v. Kármán gezeigt, daß man die Verschiebungen  $u, v, w$  durch diese Eigenfunktionen darstellen kann in der Form:

$$(11) \quad \begin{cases} u = \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k (Q_k' U_k' + Q_k'' U_k''), \\ v = \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k (Q_k' V_k' + Q_k'' V_k''), \\ w = \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k (Q_k' W_k' + Q_k'' W_k''). \end{cases}$$

Die Größen  $Q_k'$  und  $Q_k''$ , welche beliebige Funktionen von  $\varphi, \psi, \chi$  sind, können als die gesuchten Normalkoordinaten

angesehen werden; die Integration ist über die verschiedenen möglichen Phasen zu erstrecken, d. h. also für jede der Größen  $\varphi, \psi, \chi$ , z. B. von  $-\pi$  bis  $+\pi$ . Die Ausdrücke (11) repräsentieren eine Darstellung, welche eigentlich erst für  $\lim N = \infty$  erreicht wird. Zum fernerem Gebrauch schreiben wir dieselben in einer etwas abweichenden Form, welche damit im Hinblick auf den sehr großen Wert von  $N$  als identisch angesehen werden kann, aber die Existenz von  $3N$  Freiheitsgraden klarer in den Vordergrund rückt. Zu diesem Zwecke konstruiere man in einem  $\varphi$ - $\psi$ - $\chi$ -Koordinatensystem den Phasenwürfel, welcher dem Integrationsbereich in (11) entspricht und teile diesen Würfel durch Ebenen parallel den Koordinatenebenen in  $N$  gleiche Elementarwürfel. Jedes Tripel  $\sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k)$  usw., kann dann z. B. als zum Mittelpunkt eines solchen Elementarwürfels gehörig betrachtet werden. An Stelle der Integration in (11) tritt nun sinngemäß eine Summation über diese  $N$ -Punkte des Phasenwürfels, welche mit Rücksicht darauf, daß das Raumelement  $d\varphi d\psi d\chi$  durch  $(2\pi)^3/N$  ersetzt werden kann, unter Einführung des Summenzeichens  $\mathcal{S}$  den Verschiebungen  $u, v, w$  die Form gibt:

$$(12) \quad \begin{cases} u = \mathcal{S} \sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k), \\ v = \mathcal{S} \sum_k (Q'_k V'_k + Q''_k V''_k), \\ w = \mathcal{S} \sum_k (Q'_k W'_k + Q''_k W''_k). \end{cases}$$

In derselben Weise zeigt sich, daß die potentielle Energie  $\Phi$  und die kinetische Energie  $T$  durch die Normalkoordinaten  $Q$  ausgedrückt werden können in der Form:<sup>1)</sup>

$$(13) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{\mu}{2} \mathcal{S} \sum_k \omega_k^2 (Q'_k{}^2 + Q''_k{}^2), \\ T = \frac{\mu}{2} \mathcal{S} \sum_k (\dot{Q}'_k{}^2 + \dot{Q}''_k{}^2). \end{cases}$$

Wir erinnern noch daran, daß neben den Gleichungen (9), welche die Normierung ausdrücken:

---

1) Der Punkt bedeutet in der üblichen Weise eine Differentiation nach der Zeit.

$$(14) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{C}_1^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{C}_2^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{A}_3^2 + \mathfrak{B}_3^2 + \mathfrak{C}_3^2 = \frac{1}{N} \end{cases}$$

zwischen den neun Koeffizienten noch drei Beziehungen bestehen, welche ohne weiteres aus (6) erhalten werden können, nämlich:

$$(15) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{C}_1 \mathfrak{C}_2 = 0, \\ \mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3 + \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_3 + \mathfrak{C}_2 \mathfrak{C}_3 = 0, \\ \mathfrak{A}_3 \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_3 \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{C}_3 \mathfrak{C}_1 = 0. \end{cases}$$

Die zwei Gleichungstriplet (14) und (15) schließlich ziehen zwei weitere Gleichungstriplet nach sich, von der Form:

$$(14') \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{A}_3^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{B}_3^2 = \frac{1}{N}, \\ \mathfrak{C}_1^2 + \mathfrak{C}_2^2 + \mathfrak{C}_3^2 = \frac{1}{N} \end{cases}$$

und

$$(15') \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1 \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{A}_2 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{A}_3 \mathfrak{B}_3 = 0, \\ \mathfrak{B}_1 \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{B}_2 \mathfrak{C}_2 + \mathfrak{B}_3 \mathfrak{C}_3 = 0, \\ \mathfrak{C}_1 \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{C}_2 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{C}_3 \mathfrak{A}_3 = 0, \end{cases}$$

wie das bei der Transformation zweier Koordinatensysteme aufeinander gezeigt wird.

### § 3. Berechnung des gesuchten Mittelwertes für den Fall verschwindender Nullpunktsenergie.

Jede Eigenschwingung des Kristalles wurde im vorigen Paragraphen zusammengesetzt aus einer sin- und einer cos-Welle, welche noch mit beliebiger durch  $Q'$  und  $Q''$  charakterisierter Amplitude vorkommen konnte. Wir wollen die räumlich konstante Phase der aus diesen beiden zusammengesetzten Welle  $\delta$  nennen und dementsprechend setzen

$$(16) \quad Q' = Q \cos \delta, \quad Q'' = Q \sin \delta;$$

die Phase  $\delta$  sei im folgenden als zeitlich konstant betrachtet, so daß damit das Verhältnis  $Q' : Q''$  festgelegt ist. Nach (13) folgen dann für die potentielle, resp. kinetische Energie die Formeln:

$$\Phi = \frac{\mu}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2,$$

$$T = \frac{\mu}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2,$$

oder auch indem wir die zu  $Q$  gehörige Impulskoordinate  $P$  einführen:

$$(17) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{\mu}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2, \\ T = \frac{1}{2\mu} \sum_k P_k^2. \end{cases}$$

Im  $6N$ -dimensionalen  $Q$ - $P$ -Raum nehmen wir nun ein Volumelement

$$dR = dQ_1 dP_1 \dots dQ_{3N} dP_{3N}$$

an, dann kann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß unser Atomsystem Koordinaten und Impulse hat, welche diesem Element entsprechen, stets gleich

$$w dR$$

gesetzt werden, wobei  $w$  eine Funktion bedeutet, welche je nach der zugrunde gelegten Hypothese über die Wärmebewegung eine andere Form annimmt. Auf alle Fälle aber liefert die Einführung der Normalkoordinaten die Möglichkeit  $w$  in ein Produkt von Einzelfaktoren  $w_1 \dots w_{3N}$  zu zerlegen, von denen jeder nur von zwei zusammengehörigen Impuls- und Lagerkoordinaten abhängt. Dasselbe gilt aber auch von der am Ende des § 1 genannten Funktion, deren Mittelwert zu bestimmen ist, da die Verschiebungen linear in  $P$  und  $Q$  auszudrücken sind. Nach (12) hat man nämlich mit Rücksicht auf (16)

$$u = \sum_k Q_k \mathfrak{A}_k \cos(\Omega - \delta),$$

$$v = \sum_k Q_k \mathfrak{B}_k \cos(\Omega - \delta),$$

$$w = \sum_k Q_k \mathfrak{C}_k \cos(\Omega - \delta),$$

wenn wir nach (10) die Bedeutung von  $U, V, W, U'', V'', W''$  in Rechnung ziehen. Der Exponent der Exponentialfunktion, deren Mittelwert zu bestimmen ist, kann also nach § 1 auf die Form gebracht werden:

$$(18) \begin{cases} i\kappa [(\alpha - \alpha_0)(u - u') + (\beta - \beta_0)(v - v') + (\gamma - \gamma_0)(w - w')] = \\ i\kappa \sum_k Q_k \{ \cos(\Omega - \delta) - \cos(\Omega' - \delta) \} [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_k \\ + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_k] \end{cases}$$

wenn wie früher  $\Omega$  eine Abkürzung ist für den Ausdruck

$$\Omega = l\varphi + m\psi + n\chi,$$

während  $\Omega'$  zu einem anderen in seiner Ruhelage durch die Zahlen  $l'$ ,  $m'$ ,  $n'$  charakterisierten Atom gehört und definiert wird durch die Beziehung

$$\Omega' = l'\varphi + m'\psi + n'\chi.$$

Bezeichnen wir ein beliebiges Glied der Summe (18) durch den Index  $s$  und machen dasselbe mit der zu den entsprechenden Koordinaten  $Q_s$  und  $P_s$  gehörigen Einzelwahrscheinlichkeit, dann haben wir nach der oben als möglich erkannten Zerlegung nur den Wert

$$(19) \quad \left\{ K_s = \iint e^{i\kappa Q_s \{ \cos(\Omega - \delta) - \cos(\Omega' - \delta) \} [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_s + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_s + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_s]} w_s dQ_s dP_s \right.$$

zu bestimmen. Das Produkt dieser zweifachen Integrale über alle möglichen Werte von  $s$  (von 1 bis  $3N$ ) erstreckt liefert dann den im § 1 mit  $e^M$  bezeichneten Mittelwert. So erhalten wir also:

$$(20) \quad e^M = \prod_s K_s$$

oder nach Logarithmierung:

$$(20') \quad M = \sum_s \log K_s.$$

Zur Berechnung von  $K_s$  setzen wir vorübergehend abkürzend:

$$(21) \quad \left\{ \varrho_s = \kappa \{ \cos(\Omega - \delta) - \cos(\Omega' - \delta) \} [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_s + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_s + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_s], \right.$$

dann wird

$$(22) \quad K_s = \iint e^{i\varrho_s Q_s} w_s dQ_s dP_s.$$

Zeichnet man nun in einer  $Q_s$ - $P_s$ -Ebene die Kurven

$$(23) \quad \frac{\mu}{2} \omega_s^2 Q_s^2 + \frac{P_s^2}{2\mu} = \text{const.} = E,$$

auf welchen also die partiellen, zu den Koordinaten  $Q_s$ ,  $P_s$  gehörende Energie  $E$  nach (17) const. ist, dann besagt die

Plancksche Quantenhypothese in ihrer ursprünglichen Form bekanntlich, daß für die Wahrscheinlichkeit eines durch  $Q_s, P_s$  definierten Teilzustandes nur die Kurven eine Rolle spielen, deren Flächeninhalt ein ganzes Vielfaches des elementaren Wirkungsquantums  $h$  ist. In bekannter Weise folgt dann für die const. in Gleichung (23) der Wert

$$(24) \quad E = \frac{z h \omega_s}{2\pi},$$

wenn  $z$  die ganze Zahl bedeutet, mit der  $h$  zu multiplizieren ist, um den zu der betreffenden Kurve gehörigen Flächeninhalt zu bestimmen.

Wir berechnen zunächst den Mittelwert von  $e^{i e_s Q_s}$ , welches zu einer dieser Kurven gehört. Dazu führen wir an Stelle der Koordinaten  $Q_s, P_s$  die Phase der in der Kurve  $E = \text{const.}$  stattfindenden Bewegung  $\varphi$  ein, indem wir setzen

$$Q_s = \sqrt{\frac{2E}{\mu \omega_s^2}} \cos \varphi, \quad P_s = \sqrt{2\mu E} \sin \varphi;$$

jeder Punkt der Ellipse (23) ist dann durch einen Wert von  $\varphi$  zwischen 0 und  $2\pi$  charakterisiert, während alle Werte von  $\varphi$  gleich wahrscheinlich sind. Der zu einer Kurve  $E = \text{const.}$  gehörige Mittelwert von  $e^{i e_s Q_s}$  ergibt sich also zu

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i e_s Q_s} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i e_s \sqrt{\frac{2E}{\mu \omega_s^2}} \cos \varphi} d\varphi.$$

Im allgemeinen führt die Ausrechnung dieses Integrals auf Besselsche Funktionen, man überzeugt sich indessen leicht, daß in unserem Falle eine Entwicklung nach Potenzen des Faktors von  $\cos \varphi$  im Exponenten gestattet ist<sup>1)</sup>, welche bei der zweiten Potenz dieses Faktors abgebrochen werden kann. Tatsächlich zeigt nämlich die Normierung (9), daß eine solche Entwicklung nach negativen Potenzen von  $N^{1/2}$  fortschreitet, so daß man sich wegen dem sehr großen Werte von  $N$  ohne irgendwie merklichen Fehler auf diejenigen Glieder der Entwicklung beschränken kann, welche nach Ausführung

1) Die Entwicklung ist hier möglich im Gegensatz zu dem früher diskutierten Fall (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 749. 1913), weil die Amplitude der Einzelbewegung jetzt außerordentlich klein ist (von der Ordnung  $1/\sqrt{N}$  gegen früher).

aller Rechnungen Glieder von der Ordnung  $N^0$  liefern. Auch vom praktischen Standpunkte aus ist die Näherung verständlich, denn erstens ist nach unserem Ansatz die ganze Bewegung eines Atoms zusammengesetzt aus 3  $N$  Einzelbewegungen, während zweitens bei der Berechnung von  $K_s$  nur eine einzelne dieser notgedrungen äußerst minimalen Bewegungen eine Rolle spielt.

Führt man die Entwickelung aus, dann findet man:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varrho_s Q_s} d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \left[ 1 + i\varrho_s \sqrt{\frac{2E}{\mu\omega_s^2}} \cos\varphi \right. \\ &\quad \left. - \varrho_s^2 \frac{E}{\mu\omega_s^2} \cos^2\varphi \dots \right] \\ &= 1 - \frac{\varrho_s^2}{2\mu\omega_s^2} E, \end{aligned}$$

oder nach Einsetzen des Wertes (24) für  $E$ :

$$(25) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varrho_s Q_s} d\varphi = 1 - z \frac{h\varrho_s^2}{4\pi\mu\omega_s}.$$

Die Wahrscheinlichkeit nun, daß die Bewegung durch einen beliebigen Punkt auf der Ellipse mit dem Inhalt  $z h$  dargestellt wird, ist in bekannter Weise proportional:

$$e^{-\frac{z h \omega_s}{2\pi k T}}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß der darstellende Punkt auf irgendeiner Ellipse in der  $Q_s, P_s$ -Ebene liegt, ist 1, deshalb ist die gesuchte Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Ellipse mit dem Index  $z$  numerisch gleich:

$$(26) \quad \frac{e^{-z \frac{h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-z \frac{h \omega_s}{2\pi k T}}} = \left( 1 - e^{-\frac{h \omega_s}{2\pi k T}} \right) e^{-z \frac{h \omega_s}{2\pi k T}}.$$

Multipliziert man jetzt den für eine Ellipse in (25) angegebenen Mittelwert mit der Wahrscheinlichkeit (26) und summiert dann über alle Ellipsen, d. h. über  $z$  von 0 bis  $\infty$ , dann ist das Resultat nach (22) der gesuchte Wert von  $K_s$ , der sich also ergibt in der Form:

$$(27) \quad K_s = \left( 1 - e^{-\frac{h \omega_s}{2\pi k T}} \right) \sum_z \left( 1 - z \frac{h \varrho_s^2}{4\pi\mu\omega_s} \right) e^{-z \frac{h \omega_s}{2\pi k T}}.$$

Nun ist einerseits:

$$\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right) \sum_s e^{-z \frac{h\omega_s}{2\pi kT}} = 1;$$

andererseits findet man leicht

$$\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right) \sum_s z e^{-z \frac{h\omega_s}{2\pi kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\omega_s}{2\pi kT}} - 1},$$

also kann für  $K_s$  auch geschrieben werden:

$$(28) \quad K_s = 1 - \frac{\varrho_s^2}{2\mu \omega_s^2} \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_s}{2\pi kT}} - 1},$$

während mit derselben Genauigkeit  $\log K_s$  sich hieraus durch Potenzentwicklung ergibt zu

$$(28') \quad \log K_s = - \frac{\varrho_s^2}{2\mu \omega_s^2} \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_s}{2\pi kT}} - 1}.$$

Um hieraus  $M$  zu finden, muß nach (20') über alle möglichen Werte von  $s$  summiert werden. Nun ist nach dem früheren die Summation nach  $s$  so zu verstehen, daß man in jedem der  $N$  Punkte des Phasenwürfels zunächst die Summe über die drei zu diesem Punkte gehörigen Schwingungszahlen bildet und nachträglich über alle  $N$  Punkte dieses Würfels summiert. Führen wir jetzt der besseren Übersicht halber für diese Summation wieder das frühere Zeichen  $\sum_k$  ein und setzen zugleich für  $\varrho_s$  den Wert (21) ein, dann erhält man<sup>1)</sup>:

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} -M &= \sum_k \frac{\alpha^2}{2\mu \omega_k^2} \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_k}{2\pi kT}} - 1} - [(\alpha - \alpha_0)\mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0)\mathfrak{B}_k \\ &\quad + (\gamma - \gamma_0)\mathfrak{C}_k]^2 \{\cos(\Omega - \delta) - \cos(\Omega' - \delta)\}^2. \end{aligned} \right.$$

In diesem Ausdruck tritt vorläufig noch die räumlich konstante Phase  $\delta$  der Einzelschwingungen auf. Nun ist es aber wohl sicher, daß bei einem wirklichen Kristall jede Einzel-

1) Der Index  $k$  ist nicht zu verwechseln mit der Boltzmannschen Konstante  $k$ , welche in der Verbindung  $kT$  in derselben Formel vorkommt.



schwingung nicht, wie das in der Theorie vorausgesetzt ist, ewig ohne Änderung bestehen kann. Die Schwingungen werden vielmehr ihre Phase  $\delta$  unregelmäßig ändern, und zwar so, daß keine Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Eigenschwingungen im Mittel bestehen. Das berechtigt uns dazu, nicht (29) als den endgültigen Ausdruck für  $M$  anzusehen, sondern dafür den nach  $\delta$  genommenen Mittelwert zu substituieren.<sup>1)</sup> Führt man diese Mittelwertsbildung aus, dann erhält man schließlich:

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} -M = S \sum_k \frac{x^3}{\mu \omega_k^2} \cdot \frac{\frac{h \omega_k}{2\pi}}{\frac{h \omega_k}{e^{2\pi k T}} - 1} [(\alpha - \alpha_0) \mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0) \mathfrak{B}_k \\ + (\gamma - \gamma_0) \mathfrak{C}_k]^2. \end{aligned} \right.$$

Nur in einem Falle hat man diesen Ausdruck durch einen anderen zu ersetzen, nämlich dann, wenn  $\Omega = \Omega'$  ist, d. h., wenn sich in dem ursprünglich zur Mittelwertsbildung vorgegebenen Ausdruck die Verschiebungen  $u, v, w$  und  $u', v', w'$  auf dasselbe Atom beziehen, oder, anders ausgedrückt, wenn zugleich:

$$l = l', \quad m = m', \quad n = n'$$

ist. In diesem Spezialfalle wird einfach

$$(30') \quad M = 0.$$

Wir rekapitulieren die einzelnen Schritte, welche zur Berechnung von  $M$  nötig sind. *Nachdem die elastischen „Konstanten“ des Kristalls  $A, B, C, D, E, F$  für eine Welle mit der Phasenebene*

$$l\varphi + m\psi + n\chi = \text{const.}$$

*als Funktionen von  $\varphi, \psi, \chi$  angesetzt sind, berechne man aus (6) die drei mit diesen Gleichungen verträglichen Werte der Schwingungszahl in  $2\pi$  sec, welche wir  $\omega_k$  (mit  $k = 1, 2, 3$ ) nannten und die*

1) Die Mittelwertsbildung wurde hier so ausgeführt, als ob die Bewegungen naher Atome vollständig von einander unabhängig sind. Das steht mit der Gleichung (29) selbst im Widerspruch, nach welcher vielmehr eine Einzelwelle durch den ganzen Körper hindurch ungestört zu verfolgen wäre. Das wirkliche Verhalten der Wellen wird zwischen diesen beiden äußersten liegen und steht in direktem Zusammenhang mit der Frage nach der Wärmeleitfähigkeit. Auf den zweiten hier nicht weiter berücksichtigten Grenzfall beabsichtige ich demnächst zurückzukommen.

zugehörigen Koeffizienten  $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$ , welche unter Hinzuziehung der Normierungsbedingungen (9) ebenso wie  $\omega_k$  absolut bestimmt sind, als Funktionen der Phasen  $\varphi, \psi, \chi$ . Sind dann außerdem die Richtungscos. der einfallenden primären Röntgenwelle  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , die Richtungscos. der Beobachtungsrichtung  $\alpha, \beta, \gamma$  und die Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$  gegeben, dann kann die  $\sum_k$  von (30) berechnet werden, da  $\kappa = 2\pi/\lambda$  gesetzt wurde. Schließlich liefert die Summation  $\sum$  über alle im Phasenwürfel gleichmäßig verteilten  $N$  Punkte den gesuchten Wert von  $M$ .

Für die Diskussion von  $M$  und die daran anzuschließende Berechnung der Intensität  $J_m$  verweisen wir auf § 5. Hier begnügen wir uns mit der Angabe der allgemeinen Formel; im nächsten § 4 wird die Rechnung unter Annahme einer Nullpunktsenergie bis zu dem entsprechenden Stadium ausgeführt.

#### § 4. Berechnung des gesuchten Mittelwertes unter Annahme einer Nullpunktsenergie.

Die Überlegungen des vorigen Paragraphen können bis zur Formel (22) ohne Änderung auf den jetzigen Fall übertragen werden, denn nach wie vor bleibt eine Zerlegung von  $w$  in  $w_1$  bis  $w_{3N}$  möglich. Eine Abweichung gegen früher tritt demnach erst bei der wirklichen Ausrechnung des Doppelintegrals:

$$K_s = \iint e^{ie_s Q_s} w_s dQ_s dP_s,$$

da jetzt  $w_s$  anders zu definieren ist. Bekanntlich besteht der Unterschied zwischen dem neueren und dem älteren Planckschen Ansatz, so weit dieser für uns in Betracht kommt, darin, daß die Rolle, welche im vorigen Paragraphen den einzelnen Ellipsen: Energie = const. zugeteilt wurde, jetzt übernommen wird von den elliptischen Ringen, welche durch diese Ellipsen begrenzt werden und dementsprechend alle den Flächeninhalt  $h$  besitzen. Ähnlich wie im § 3 zuerst der Mittelwert von  $e^{ie_s Q_s}$  auf einer Ellipse bestimmt wurde, haben wir nunmehr diesen Mittelwert zu bestimmen für einen beliebigen der elliptischen Ringe.

Machen wir auch jetzt wieder den Ansatz

$$Q_s = \sqrt{\frac{2E}{\mu \omega_s^2}} \cos \varphi, \quad P_s = \sqrt{2\mu E} \sin \varphi,$$

dann haben wir  $E$  nicht als konstant, sondern als veränderlich anzusehen zwischen den Grenzen

$$E = z \frac{h \omega_s}{2\pi} \quad \text{bis} \quad E = (z + 1) \frac{h \omega_s}{2\pi}.$$

In den neuen Koordinaten  $E$  und  $\varphi$  wird das Flächenelement der  $Q, P$ -Ebene dargestellt durch den Ausdruck:

$$\frac{1}{\omega_s} dE d\varphi,$$

unter Einführung dieser Koordinaten findet man also den gesuchten Mittelwert für einen der elliptischen Ringe nach der Formel:

$$\frac{\iint e^{i Q_s \left( \frac{2E}{\mu \omega_s^2} \right)^{1/2} \cos \varphi} dE d\varphi}{\iint dE d\varphi},$$

wenn die Integration über  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  und über  $E$  zwischen den oben angegebenen Grenzen ausgedehnt wird.

Ebenso wie oben ist es gestattet, die Exponentialfunktion unter dem Integralzeichen nach Potenzen des Exponenten zu entwickeln und nur die ersten Glieder beizubehalten. So findet man:

$$\begin{aligned} \iint e^{i Q_s \left( \frac{2E}{\mu \omega_s^2} \right)^{1/2} \cos \varphi} dE d\varphi &= \iint dE d\varphi \left[ 1 + i Q_s \left( \frac{2E}{\mu \omega_s^2} \right)^{1/2} \cos \varphi \right. \\ &\quad \left. - \frac{Q_s^2 E}{\mu \omega_s^2} \cos^2 \varphi + \dots \right] \\ &= 2\pi \frac{h \omega_s}{2\pi} - \frac{\pi Q_s^2}{2\mu \omega_s^2} \left( \frac{h \omega_s}{2\pi} \right)^2 \{(z+1)^2 - z^2\}, \end{aligned}$$

andererseits ist

$$\iint dE d\varphi = 2\pi \frac{h \omega_s}{2\pi},$$

also wird der Mittelwert, für einen der elliptischen Ringe berechnet:

$$(31) \quad 1 - \frac{Q_s^2}{2\mu \omega_s^2} \frac{h \omega_s}{2\pi} \left( z + \frac{1}{2} \right).$$

Nach der allgemeinen Formel (22) für  $K_s$  und mit Rücksicht auf die Überlegungen, welche zu den Formeln (26) und (27) des vorigen Paragraphen führten, welche hier ohne weiteres übertragen werden können, ergibt sich nach Eintragung des Mittelwertes (31):

$$(32) \quad K_s = \left(1 - e^{-\frac{h \omega_s}{2\pi k T}}\right) \sum_z \left[1 - \frac{h \varrho_s^2}{4\pi \mu \omega_s} \left(z + \frac{1}{2}\right)\right] e^{-z \frac{h \omega_s}{2\pi k T}}.$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (27) nur dadurch, daß unter dem Summenzeichen einmal  $z + \frac{1}{2}$  statt  $z$  auftritt, er ist genau so auszurechnen, wie das im § 3 im Anschluß an (27) angedeutet wurde und liefert:

$$(33) \quad K_s = 1 - \frac{\varrho_s^2}{2\mu \omega_s^2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{h \omega_s}{2\pi} + \frac{\frac{h \omega_s}{2\pi}}{e^{\frac{h \omega_s}{2\pi k T}} - 1} \right\}$$

und im Anschluß daran

$$(33') \quad \log K_s = - \frac{\varrho_s^2}{2\mu \omega_s^2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{h \omega_s}{2\pi} + \frac{\frac{h \omega_s}{2\pi}}{e^{\frac{h \omega_s}{2\pi k T}} - 1} \right\}.$$

Da nun weiterhin der jetzt für  $\log K_s$  gefundene Ausdruck sich von dem früher gefundenen nur im Bau des Klammerausdruckes unterscheidet und insbesondere hier wie dort der Faktor  $\varrho_s^2$  in gleicher Weise vorkommt, darf man die Überlegungen des vorigen Paragraphen bezüglich der Phasen  $\delta$  ohne Änderung übertragen. Deshalb kann das Schlußresultat  $M$  ohne weiteres angegeben werden.

Man findet:

$$(34) \quad -M = \sum_k \frac{\kappa^2}{2\mu \omega_k^2} \left\{ \frac{1}{2} \frac{h \omega_k}{2\pi} + \frac{\frac{h \omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h \omega_k}{2\pi k T}} - 1} \right\} [(\alpha - \alpha_0) \mathfrak{A}_k + (\beta - \beta_0) \mathfrak{B}_k + (\gamma - \gamma_0) \mathfrak{C}_k]^2$$

für alle Fälle mit Ausnahme des Spezialfalles:

$$l = l', \quad m = m', \quad n = n',$$

für welchen auch hier

$$(34') \quad M = 0$$

ist.

Für die Bedeutung der einzelnen Zeichen sei auf die kursiv gedruckte Vorschrift am Ende des vorigen Paragraphen verwiesen.

#### § 5. Allgemeine Resultate über den Einfluß der Wärmebewegung.

Das erste was an dem Ausdruck von  $M$  sowohl in (30) wie in (34) auffällt, ist die Unabhängigkeit von den Größen

$l, m, n, l', m', n'$ . Ein Einfluß der gegenseitigen Lage der Atome, deren Verschiebungen  $u, v, w$  und  $u', v', w'$  in dem Ausdruck vorkamen, durch dessen Mitteilung  $M$  erhalten wurde, ist demnach nicht mehr vorhanden. Daraus folgt das schon früher auf Grund einer elementaren Theorie erhaltene Resultat:

*Die Wärmebewegung hat keinen Einfluß auf die Schärfe der Interferenzpunkte.*

Die Intensität der sekundären Röntgenstrahlung wird nämlich durch die im § 1, Formel (3) angegebene Doppelsumme bestimmt. Achtet man nun auf die Ausnahmewerte (30') oder (34') für  $M$ , dann kann derselbe berechnet werden, indem man zunächst aus der Doppelsumme alle diejenigen Glieder herausnimmt, für welche

$$l = l', m = m', n = n'$$

ist. Dieselben geben insgesamt den Beitrag

$$\frac{A^2}{r^2} \sum 1 = \frac{A^2}{r^2} N.$$

Nun subtrahiere man von der Doppelsumme alle diese Glieder, jedes mit  $e^M$  multipliziert, zum Gesamtbetrage

$$\frac{A^2}{r^2} N e^M$$

und addiere schließlich dasselbe. Was dann von der Doppelsumme, nach dieser Addition, noch zu berücksichtigen ist, kann in der Form

$$\frac{A^2}{r^2} e^M \sum_{l, m, n, l', m', n'} e^{i\pi[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')]}$$

geschrieben werden, wobei  $M$  jetzt durchweg durch (30) oder (34) bestimmt wird wegen der Unabhängigkeit von  $l, m, n, l', m', n'$  außerhalb der Summenzeichen gebracht werden kann und nunmehr die Summation über *alle* Werte von  $l, m, n, l', m', n'$  zu erstrecken ist. Die zuletzt angegebene Doppelsumme ist dieselbe, welche in der Laueschen Theorie auftritt, sie bestimmt die Lage der Interferenzpunkte in bekannter Weise. Setzen wir nun abkürzend

$$(35) \quad Z = N(1 - e^M)$$

und

$$(36) \quad L = \sum \sum e^{i\pi[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x_0') + (\beta - \beta_0)(y_0 - y_0') + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z_0')]}$$

dann läßt sich die gesuchte Intensität  $J_m$  aus  $Z$  im  $L$  zusammenstellen in der Form:

$$(37) \quad J_m = \frac{A^2}{r^2} (Z + e^M L),$$

wonach der vorangestellte Satz ohne weiteres klar ist.

Dagegen kann andererseits behauptet werden:

*Die Wärmebewegung übt einen wesentlichen Einfluß auf die Intensität der sekundären Strahlung.*

Die Größe  $M$ , welche die Temperatur  $T$  als Parameter enthält, ist nach (30) oder (34) stets negativ. Außerdem wächst der absolute Betrag derselben, wie man ohne weiteres sieht, mit  $T$  über alle Grenzen. Für  $\lim T = \infty$  wird demnach  $e^M = 0$  und erhält man für die Intensität den Ausdruck:

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} Z = N \frac{A^2}{r^2}.$$

In dieser Grenze bleibt also von der ganzen Erscheinung nur mehr eine gleichmäßig zerstreute Intensität übrig. Andererseits wird wenigstens dann, wenn keine Nullpunktsenergie existiert, für  $T = 0$ , auch  $M = 0$  und demnach

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} L.$$

Für diesen Grenzfall wird also die Intensitätsverteilung durch den Laueschen Ausdruck genau dargestellt.

Bei mittleren Temperaturen und auch dann noch für  $T = 0$ , wenn eine Nullpunktsenergie existiert sind die beiden Glieder der Klammer (37) zu berücksichtigen. Die Formel zeigt, wie die Wärmebewegung der durch  $L$  gemessenen Interferenzintensität Energie wegnimmt und dieselbe in eine durch  $Z$  gemessene zerstreute Energie umsetzt.

In sehr einfacher Weise ist die den Temperatureinfluß messende Größe  $M$  von der Wellenlänge abhängig. Da nämlich sowohl in (30) wie in (34)  $\lambda^2$  nur als Faktor auftritt, ist  $M$  durchweg umgekehrt proportional der Wellenlänge der sekundären Röntgenstrahlung. Beachtet man nur diese Abhängigkeit und beobachtet bei konstanter Temperatur und fester Richtung von Einfallsstrahl und Sekundärstrahl, dann ist demnach die Interferenzintensität proportional

$$e^{-\frac{\text{const}}{\lambda^2}} L$$

und die zerstreute Intensität proportional

$$1 - e^{-\frac{\text{const}}{\lambda^2}}.$$

Was schließlich die Abhängigkeit von Einfallsrichtung und Beobachtungsrichtung abhängt, darüber zeigt (30) oder (34) sofort, daß  $M$  eine quadratische Funktion der Differenzen  $(\alpha - \alpha_0)$ ,  $(\beta - \beta_0)$ ,  $(\gamma - \gamma_0)$  ist, deren Koeffizienten absolut genommen mit steigender Temperatur stets zunehmen. Man kann indessen leicht einsehen, daß diese quadratische Funktion nicht die allgemeinste mögliche Form hat; tatsächlich kommen in ihr nur die Quadrate der obigen Differenzen und nicht die Produkte derselben vor. Betrachtet man z. B. das mit  $(\alpha - \alpha_0)$   $(\beta - \beta_0)$  multiplizierte Glied von  $-M$  in (30), dann hat der zugehörige Koeffizient den Wert:

$$(38) \quad S \sum_k \frac{\kappa^2}{\mu \omega_k^2} \frac{\frac{h \omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h \omega_k}{2\pi k T}} - 1} \mathfrak{A}_k \mathfrak{B}_k.$$

Nun ist einerseits  $\omega_k$  nach § 2 zu bestimmen als Wurzel der Gleichung dritten Grades

$$\begin{vmatrix} A - \mu \omega_k^2 & F & E \\ F & B - \mu \omega_k^2 & D \\ E & D & C - \mu \omega_k^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Die darin vorkommenden Koeffizienten  $A \dots F$  kann man z. B. durch (7) bestimmt denken, dann sieht man leicht, daß eine Zeichenumkehr von irgendeiner der Größen  $\varphi$ ,  $\psi$  oder  $\chi$  die Determinante nicht ändert.<sup>1)</sup> Hat man also in einem Oktanten des  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$ -Raumes einen bestimmten Punkt gewählt und dafür eine Wurzel  $\omega_k$  berechnet, dann ist dieselbe auch eine Wurzel der vorgelegten Determinante für die sieben in den sieben übrigen Oktanten des Phasenwürfels vorhandenen, durch fortgesetzte Spiegelung aus den Koordinatenebenen entstehenden Punkten. Die Werte der Wurzeln  $\omega_k$  wiederholen sich also in jedem der acht Oktanten, dasselbe gilt also auch für den in (38) vorkommenden Ausdruck:

---

1) Die Symmetrieeigenschaften, welche wir hier benutzen, bleiben auch im Falle des allgemeinen Ansatzes für die Koeffizienten  $A \dots F$  erhalten.

$$\frac{\kappa^2}{\mu \omega_k^2} - \frac{\frac{h \omega_k}{2 \pi}}{\frac{h \omega_k}{2 \pi k T}} - 1$$

Andererseits folgen nach Bestimmung von  $\omega_k$  die Verhältnisse  $\mathfrak{A}_k : \mathfrak{B}_k : \mathfrak{C}_k$  aus (6) in der Form:

$$(39) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_k : \mathfrak{B}_k : \mathfrak{C}_k &= \begin{vmatrix} B - \mu \omega_k^2 & D \\ D & C - \mu \omega_k^2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} D & F \\ C - \mu \omega_k^2 & E \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} F & B - \mu \omega_k^2 \\ E & D \end{vmatrix} \\ &= \Delta_k : \Delta'_k : \Delta''_k \end{aligned} \right.$$

Mit Rücksicht auf die Normierungsgleichungen (14) wird also

$$(40) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A}_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta_k}{\sqrt{\Delta_k^2 + \Delta_k'^2 + \Delta_k''^2}}, & \mathfrak{B}_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta'_k}{\sqrt{\Delta_k^2 + \Delta_k'^2 + \Delta_k''^2}}, \\ \mathfrak{C}_k &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta_k''}{\sqrt{\Delta_k^2 + \Delta_k'^2 + \Delta_k''^2}}. \end{aligned} \right.$$

Die Determinante  $\Delta_k$  ändert sich nicht bei einer Vorzeichenänderung der Phasen  $\varphi$ ,  $\psi$  oder  $\chi$ . Dagegen ändert  $\Delta'_k$  ihr Zeichen bei einer Vorzeichenänderung von  $\varphi$  oder  $\psi$  und  $\Delta''_k$  reagiert in derselben Weise bei einer Vorzeichenänderung von  $\varphi$  oder  $\chi$ , während diese Änderungen an  $\chi$  im ersteren Falle, an  $\psi$  im zweiten Falle ohne Einfluß bleiben. Daraus folgt, daß jede der Kombinationen  $\Delta_k \Delta'_k$ ,  $\Delta'_k \Delta''_k$ ,  $\Delta''_k \Delta_k$  stets in 4 der 8 Oktanten mit demselben Zeichen und in den anderen vier mit entgegengesetztem Zeichen vorkommt. Bei der durch S ausgedrückten Summation müssen also sowohl der Faktor von  $(\alpha - \alpha_0)(\beta - \beta_0)$  wie die Faktoren von  $(\beta - \beta_0)(\gamma - \gamma_0)$  und von  $(\gamma - \gamma_0)(\alpha - \alpha_0)$  verschwinden. Es ist klar, daß daselbe auch für (34) gilt.

Eine anschauliche Vorstellung über die räumliche Verteilung des Temperatureffektes gewinnt man folgendermaßen. Man zeichne in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, dessen Achsen den Kanten des Elementarparallelopipeds parallel laufen einen Punkt mit den Koordinaten  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ . Da diese Größen die Richtungscos. des Einfallsstrahles bedeuten, ist

$$\alpha_0^2 + \beta_0^2 + \gamma_0^2 = 1$$

und liegt also dieser Punkt auf der Einheitskugel dort wo der durch den Nullpunkt gelegte einfallende Strahl dieselbe schneidet. Nun ist der Temperatureinfluß (räumlich) konstant, wenn  $M$ ,



d. h. wenn die Summe (30), resp. (34), konstant ist. Mit Rücksicht auf die obigen Überlegungen kann man diese Bedingung schreiben:

$$(41) \quad K_{11}(\alpha - \alpha_0)^2 + K_{22}(\beta - \beta_0)^2 + K_{33}(\gamma - \gamma_0)^2 = \text{const.}$$

Zeichnet man nun die bei stetig veränderlichem rechten Gliede durch diese Gleichung dargestellte Schar von Ellipsoiden um den Punkt  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  als Mittelpunkt, dann liegen die Achsen derselben in Richtung der Koordinatenachsen und haben Längen proportional  $K_{11}^{-1/2}, K_{22}^{-1/2}, K_{33}^{-1/2}$ , welche nur mehr Funktion von Temperatur und Wellenlänge sind. Die Schnittlinien dieser Flächenschar mit der Einheitskugel sind die Kurven, auf denen der Temperatureffekt konstant ist. In der Fig. 1 ist ein solches Ellipsoid und die zugehörige Schnittlinie schematisch gezeichnet.

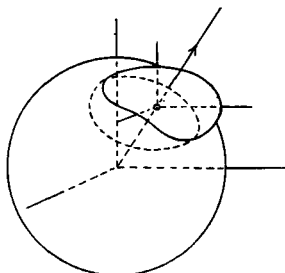


Fig. 1.

Viel einfacher wird das Verhalten für reguläre Kristalle, dann geht das Ellipsoid, von dem eben die Rede war, über in eine Kugel, so daß die Kurven konstanten Temperatureinflusses Kreise werden. Dieselben liegen in Ebenen senkrecht zum Einfallsstrahl und haben ihren Mittelpunkt auf dieser Linie. Nur dieser Spezialfall wurde in der früheren angenäherten Theorie berücksichtigt.

Daß letztere Aussage zu Recht besteht, sieht man folgendermaßen. Im Falle des regulären Kristalles können die Gleichungen (7') als Definitionsgleichungen für die Größen  $A \dots F$  angesehen werden. Denkt man sich nun diese Werte in (6) eingesetzt, dann haben letztere Gleichungen die Eigenschaft, daß 1. die Determinante des Gleichungssystems bei zyklischer Vertauschung von  $\varphi, \psi, \chi$  unverändert bleibt und 2. die Gleichungen selbst sich nicht ändern, wenn gleichzeitig  $\varphi, \psi, \chi$  unter sich und  $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$  unter sich zyklisch vertauscht werden.

Nach dem Früheren ist es nur nötig einen Oktanten des Phasenwürfels genauer zu betrachten, wir wählen dafür den-

jenigen in dem  $\varphi$ ,  $\psi$ ,  $\chi$  positiv sind. Nun wählen wir einen beliebigen Punkt

$$\varphi = \varphi, \quad \psi = \psi, \quad \chi = \chi$$

in demselben, dann können sofort die zwei weiteren Punkte

$$\varphi' = \psi, \quad \psi' = \chi, \quad \chi' = \varphi$$

und

$$\varphi'' = \chi, \quad \psi'' = \varphi, \quad \chi'' = \psi$$

eingezeichnet werden, für welche die Determinante unverändert geblieben ist. Eine Wurzel  $\omega_k$ , welche zum ersten Punkt gehört, gehört also gleichzeitig zu allen drei Punkten. In Fig. 2

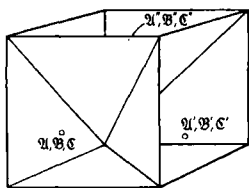


Fig. 2.

haben wir diese drei Punkte eingezeichnet; außerdem haben wir den einen Oktanten des Phasenwürfels durch drei durch den Nullpunkt und je durch eine Kante des Würfels gehende Ebenen so in drei Pyramiden eingeteilt, daß bei der obigen zyklischen Vertauschung die Gesamtheit der Punkte einer Pyramide in die Ge-

samtheit der Punkte der folgenden übergeht.

Zu jedem der drei obengenannten Punkte gehören nach Annahme einer bestimmten Schwingungszahl  $\omega_k$  drei Werte  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$ , welche wir resp. mit  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{C}$ ;  $\mathfrak{A}'$ ,  $\mathfrak{B}'$ ,  $\mathfrak{C}'$ ;  $\mathfrak{A}''$ ,  $\mathfrak{B}''$ ,  $\mathfrak{C}''$  bezeichnet haben. In den Ausdrücken (30) oder (34) hat man nun, sofern man vorläufig nur diese drei Punkte in Betracht zieht, die Ausdrücke

$$\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{A}'^2 + \mathfrak{A}''^2, \quad \mathfrak{B}^2 + \mathfrak{B}'^2 + \mathfrak{B}''^2, \quad \mathfrak{C}^2 + \mathfrak{C}'^2 + \mathfrak{C}''^2$$

zu bilden. Mit Rücksicht auf die oben unter 2. genannte Eigenschaft der Gleichungen (6) ist aber

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}, \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{C} = \mathfrak{C},$$

$$\mathfrak{A}' = \mathfrak{B}, \quad \mathfrak{B}' = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{C}' = \mathfrak{A},$$

$$\mathfrak{A}'' = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{B}'' = \mathfrak{A}, \quad \mathfrak{C}'' = \mathfrak{B},$$

so daß die drei Summen denselben gemeinschaftlichen Wert

$$\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{B}^2 + \mathfrak{C}^2$$

haben. Nimmt man nun immer bei der in (30) und (34) durch  $\mathfrak{S}$  bezeichneten Summation drei durch zyklische Vertauschung miteinander zusammenhängende Punkte des Phasenraums zusammen, so folgt also ohne weiteres die Gleichheit der Koeffi-

zienten von  $(\alpha - \alpha_0)^2$ ,  $(\beta - \beta_0)^2$  und  $(\gamma - \gamma_0)^2$ , womit die vorangestellte Behauptung bewiesen ist.

Mit dem Obigen dürfte das, was sich ohne eingehendere Bearbeitung von (30) oder (34) über den Temperatureinfluß aussagen läßt, im wesentlichen erschöpft sein. Wir gehen im nächsten Paragraphen dazu über, die Form der Temperaturabhängigkeit genauer zu diskutieren, und zwar zunächst für tiefe Temperaturen.

#### § 6. Der Wärmeeinfluß bei tiefen Temperaturen.

Beschränken wir uns zunächst auf die für den Fall fehlender Nullpunktsenergie berechneten Gleichung (30), dann können wir vor allem die Summation  $\sum$  durch eine Integration über den Phasenwürfel ersetzen. Zu einem der  $N$ -Punkte dieses Würfels, worüber die Summation  $\sum$  zu erstrecken ist, gehört ein Volumelement vom Inhalte

$$\frac{(2\pi)^3}{N},$$

wofür im Lim. für  $N = \infty$  auch  $d\varphi d\psi d\chi$  geschrieben werden kann. Deshalb kann (30) auf die Form gebracht werden:

$$(42) \left\{ -M = \frac{N}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi d\psi d\chi \sum_k \frac{z^2}{2\mu\omega_k^2} \frac{\frac{2\pi}{h\omega_k}}{e^{\frac{2\pi kT}{h\omega_k}} - 1} [(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2], \right.$$

wenn wir noch das Resultat des vorigen Paragraphen benutzen, wonach die Produkte  $(\alpha - \alpha_0)(\beta - \beta_0)$  usw. aus dem Endresultat verschwinden.

Für tiefe Temperaturen liefern die Teile des Phasenwürfels, zu denen hohe Schwingungszahlen  $\omega_k$  gehören, keinen nennenswerten Beitrag mehr zu dem Werte von  $M$ ; in diesem Spezialfalle dürfen wir uns also in Strenge beschränken auf lange Wellen, für welche die elastischen Koeffizienten durch (7) mit genügender Genauigkeit dargestellt werden. Eine wesentliche Vereinfachung, welche dadurch erzielt wird, besteht darin, daß nun bekanntlich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elastischen Wellen unabhängig von der Schwingungs-

zahl ist. Setzt man die zu  $\omega_k$  gehörige Geschwindigkeit  $g_k$  und die Wellenlänge gleich  $\lambda$ , dann ist

$$(43) \quad \omega_k = \frac{2\pi g_k}{\lambda}.$$

Nennt man andererseits die Richtungen der Normale zu den Ebenen konstanter Phase  $p, q, r$ , so daß

$$p^2 + q^2 + r^2 = 1$$

ist, dann kann man für  $\varphi, \psi, \chi$  substituieren

$$(44) \quad \varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \quad \psi = \frac{2\pi b}{\lambda} q, \quad \chi = \frac{2\pi c}{\lambda} r,$$

wobei  $a, b, c$  die schon in § 2 eingeführten Längen des elementaren Kristallparallelopipeds bedeuten.

An Stelle der Berechnung von  $\omega_k$  als Funktion von  $\varphi, \psi, \chi$  tritt jetzt die Berechnung von  $g_k$  als Funktion von  $p, q, r$ . Setzt man nämlich in (6) die Werte (43) und (44) ein, dann folgt für  $g$  die Gleichung:

$$(45) \quad \begin{vmatrix} A_0 - \varrho g^2 & F_0 & E_0 \\ F_0 & B_0 - \varrho g^2 & D_0 \\ E_0 & D_0 & C_0 - \varrho g^2 \end{vmatrix} = 0,$$

wobei  $A_0 \dots F_0$  nach (7) Abkürzungen sind für die folgenden Richtungsfunktionen:

$$(46) \quad \begin{cases} A_0 = c_{11} p^2 + c_{66} q^2 + c_{55} r^2, & D_0 = (c_{23} + c_{44}) q r, \\ B_0 = c_{22} q^2 + c_{44} r^2 + c_{66} p^2, & E_0 = (c_{31} + c_{55}) r p, \\ C_0 = c_{33} r^2 + c_{55} p^2 + c_{44} q^2, & F_0 = (c_{12} + c_{66}) p q. \end{cases}$$

Die Gleichung (45) hat drei Wurzeln, von denen eine beliebige oben mit  $g_k$  bezeichnet wurde; der Buchstabe  $\varrho$  bedeutet die Dichte, welche ursprünglich in der Form  $\mu/abc$  auftritt.

Nach Wahl eines bestimmten Wertes  $g_k$  ergeben sich die Größen  $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$  aus den drei zu (45) gehörigen linearen Gleichungen

$$(47) \quad \begin{cases} A_0 \mathfrak{A}_k + F_0 \mathfrak{B}_k + E_0 \mathfrak{C}_k = \varrho g_k^2 \mathfrak{A}_k, \\ F_0 \mathfrak{A}_k + B_0 \mathfrak{B}_k + D_0 \mathfrak{C}_k = \varrho g_k^2 \mathfrak{B}_k, \\ E_0 \mathfrak{A}_k + D_0 \mathfrak{B}_k + C_0 \mathfrak{C}_k = \varrho g_k^2 \mathfrak{C}_k, \end{cases}$$

mit der Nebenbedingung:

$$(47') \quad \mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2 = \frac{1}{N}.$$

Im Exponenten der Exponentialfunktion in (42) steht die Größe

$$(48) \quad \frac{h \omega_k}{2\pi k T} = \frac{h g_k}{\lambda k T} = \xi;$$

diese und die zwei Koordinaten der Einheitskugel

$$p^2 + q^2 + r^2 = 1$$

seien als neue Variablen eingeführt an Stelle von  $\varphi, \psi, \chi$ . Dann berechnet man leicht für die Größe des Volumelementes des Phasenraumes in diesen neuen Koordinaten den Wert:

$$\left(\frac{2\pi k T}{h g_k}\right)^3 a b c \xi^2 d\xi d\Omega,$$

wenn  $d\Omega$  ein Flächenelement der Einheitskugel bedeutet.

Führt man diesen Wert in (42) ein, dann entsteht nach einiger Reduktion der Ausdruck:

$$(45) \quad \left\{ -M = \frac{N}{8\pi^2} \frac{\kappa^2 k^2 T^3}{h q} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} \cdot \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3} [(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2] \right\}.$$

Da wir uns auf tiefe Temperaturen beschränken, konnte einerseits die Integration nach  $\xi$  von 0 bis  $\infty$  erstreckt werden, andererseits sind nach (47) die Größen  $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$  nur von den Koordinaten auf der Einheitskugel und nicht von  $\xi$  abhängig; wir waren demnach berechtigt, das Integral nach  $\xi$  als Faktor vor der Summe zu bringen. Bekanntlich ist

$$\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

und kann also an Stelle von (45) auch geschrieben werden

$$(45') \quad \left\{ -M = \frac{N}{48} \frac{\kappa^2 k^2 T^3}{h q} \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3} [(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2] \right\}.$$

Hieraus folgt das Resultat:

*Bei tiefen Temperaturen wird bei Abwesenheit einer Nullpunktsenergie der Exponent der Exponentialfunktion, welche den Wärmeeinfluß mißt, proportional  $T^2$ .*

Der Faktor von  $T^2$  ist im allgemeinen eine quadratische Funktion von  $(\alpha - \alpha_0), (\beta - \beta_0), (\gamma - \gamma_0)$ , deren Koeffizienten

nach (45') berechnet werden können als Summe über  $k = 1, 2, 3$  der Mittelwerte:

$$\int \frac{\mathfrak{A}_k^2}{g_k^3} d\Omega, \quad \int \frac{\mathfrak{B}_k^2}{g_k^3} d\Omega, \quad \int \frac{\mathfrak{C}_k^2}{g_k^3} d\Omega,$$

welche im allgemeinen voneinander verschieden ausfallen.

Beim regulären Kristall dagegen wurde oben gezeigt, daß diese Mittelwerte einander gleich sein müssen. Jeder derselben kann deshalb auf die Form gebracht werden:

$$\frac{1}{3} \int \frac{\mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2}{g_k^3} d\Omega,$$

was mit Rücksicht auf (14) auch einfach gleich

$$\frac{1}{3N} \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}$$

gesetzt werden kann. An Stelle von (45') bekommt man jetzt für  $M$  den Wert:

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} -M = \frac{1}{144} \frac{\kappa^2 k^3 T^2}{h \varrho} [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 \\ + (\gamma - \gamma_0)^2] \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}, \end{aligned} \right.$$

was noch unter Einführung des Winkels  $\vartheta$  zwischen Beobachtungs- und Einfallrichtung auf die einfache Form

$$(46') \quad -M = \frac{1}{72} \frac{\kappa^2 k^3 T^2}{h \varrho} (1 - \cos \vartheta) \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}$$

gebracht werden kann; ein Ausdruck, dessen Bau natürlich in Übereinstimmung ist mit der am Ende des vorhergehenden Paragraphen angegebenen Konstruktion. Die Summe  $\sum_k$  ist dieselbe, welche auch bei der Theorie der spezifischen Wärme für tiefe Temperaturen auftritt. Nach der von Born und v. Kármán<sup>1)</sup> ausgeführten Berechnung des Faktors in dem  $T^3$ -Gesetz für reguläre Kristalle hat man

$$(47) \quad C = \frac{4\pi^4}{15} \frac{k^4 T^3}{h^3 \varrho} \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3},$$

wenn  $C$  die spezifische Wärme (Wärmemenge pro Gramm) bedeutet. Durch Kombination der beiden Formeln (46') und (47) findet man schließlich

1) Born und v. Kármán, Physik. Ztschr. 14. p. 15. 1913.

$$(48) \quad -M = \frac{5}{96\pi^4} \frac{x^2 h^2}{k^2} \frac{C}{T} (1 - \cos \vartheta),$$

woraus nun ohne Berücksichtigung elastischer Messungen der Temperatureinfluß bei tiefen Temperaturen aus der beobachteten spezifischen Wärme zu berechnen ist.

Wie (48) unter Beobachtung des  $T^3$ -Gesetzes für die spezifische Wärme noch einmal deutlich zeigt, verschwindet  $M$  und damit der Temperatureinfluß für tiefe Temperaturen vollständig, wenn keine Nullpunktsenergie existiert. Die im vorigen Paragraphen durch  $Z$  charakterisierte zerstreute Strahlung verschwindet bei  $T = 0$  für alle Beobachtungsrichtungen, während ein Abnehmen der Interferenzintensität mit zunehmendem Winkelabstand  $\vartheta$  zwischen Beobachtungs- und Einfallrichtung nicht mehr exponentiell stattfindet. Ein anderes Bild erhalten wir, wenn die Nullpunktsenergie vorhanden ist. In diesem Falle gilt für  $M$  nicht mehr Gleichung (30), sondern Gleichung (34),  $M$  ist also gegenüber dem oben angegebenen Wert bei allen Temperaturen um den von der Temperatur unabhängigen Betrag:

$$(49) \quad \left\{ \Delta M = S \sum_k \frac{x^2}{4\mu \omega_k^2} \frac{h \omega_k}{2\pi} [(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2] \right.$$

größer, ein Ausdruck, der ähnlich wie oben auch geschrieben werden kann:

$$(49') \quad \left\{ \Delta M = \frac{1}{4} \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k \frac{x^2}{\mu \omega_k^2} \frac{h \omega_k}{2\pi} [(\alpha - \alpha_0)^2 \mathfrak{A}_k^2 + (\beta - \beta_0)^2 \mathfrak{B}_k^2 + (\gamma - \gamma_0)^2 \mathfrak{C}_k^2] \right.$$

Die Rechnung, welche man auszuführen hat, um den Wert von  $\Delta M$  aus (49') zu finden, ist natürlich vollständig bestimmt. Man hat zu jedem Punkt  $\varphi, \psi, \chi$  des Phasenraumes die drei Wurzeln  $\omega_k$  und die zugehörigen Konstanten  $\mathfrak{A}_k, \mathfrak{B}_k, \mathfrak{C}_k$  aus den Gleichungen (6) zu berechnen und dann die Integration über den Phasenraum auszuführen. Das ist nun in Strenge nicht allein sehr umständlich, sondern nicht einmal zahlenmäßig durchzuführen, weil dazu die Größen  $A \dots F$  in (7) als Funktionen von  $\varphi, \psi, \chi$  genauer bekannt sein müßten als das durch elastische Messungen überhaupt erreichbar ist. Wesentlich ist dabei vor allen Dingen, daß in (49') jetzt nicht

mehr wie bei den früheren Rechnungen dieses Paragraphen der Einfluß der hohen Schwingungszahlen durch eine Plancksche Funktion neutralisiert wird. Indessen wir brauchen durchaus eine Zahlenangabe über den für die Frage nach der Nullpunktsenergie ganz wesentlichen Wert von  $\Delta M$ , deshalb möge es gestattet sein, das Annäherungsverfahren, das sich bei der Berechnung der spezifischen Wärme bewährt hat, auch hier anzuwenden.

Beschränken wir uns auf den regulären Kristall, dann fanden wir früher schon ganz allgemein, daß die in (49') auftretenden Faktoren von  $(\alpha - \alpha_0)^2$ ,  $(\beta - \beta_0)^2$ ,  $(\gamma - \gamma_0)^2$  untereinander gleich sind. Für jeden dieser Faktoren können wir demnach schreiben:

$$\frac{1}{12} \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k \frac{\kappa^2}{\mu \omega_k^3} \frac{h}{2\pi} (\mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2).$$

Mit Rücksicht auf (14) wird also unter Einführung des oben schon benutzten Winkels  $\vartheta$ :

$$(50) \quad \Delta M = \frac{1}{96 \pi^4} (1 - \cos \vartheta) \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k \frac{\kappa^2 h}{\mu \omega_k}$$

oder auch

$$(50') \quad \Delta M = \frac{1}{96 \pi^4} (1 - \cos \vartheta) \frac{\kappa^2 h}{\mu} \sum_k \iiint \frac{d\varphi d\psi d\chi}{\omega_k}.$$

Bis hierher ist die Rechnung noch streng richtig, jetzt führen wir an Stelle von  $\varphi, \psi, \chi$  die neuen Variablen  $\omega_k$  und zwei Winkel der Einheitskugel ein, dann kann für  $d\varphi d\psi d\chi$  nach (44) substituiert werden:

$$\frac{\alpha^3}{g_k^3} \omega^2 d\omega d\Omega,$$

wenn  $d\Omega$  das Element des räumlichen Winkels bedeutet und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $g_k$  näherungsweise als von der Schwingungszahl und der Fortpflanzungsrichtung unabhängig angesehen wird. Dann nehmen wir wie in der Theorie der spezifischen Wärme für  $\omega$  einen Maximalwert  $\omega_{\max}$  an und tun so, als ob wir von  $\omega = 0$  bis  $\omega_{\max}$  über das Innere einer Kugel zu integrieren haben<sup>1)</sup>, so wird

1) In dieser Weise wurde von M. Born und Th. v. Kármán (Physik. Ztschr. 14. p. 15. 1913) der Übergang von ihrer Theorie zu der von mir abgeleiteten Formel für die spezifische Wärme bewerkstelligt.



$$(51) \quad \Delta M = \frac{1}{48\pi^3} (1 - \cos \vartheta) \frac{x^2 h}{\varrho} \omega_{\max}^2 \sum \frac{1}{g_k^3}.$$

Beim isotropen Körper, bei dem wenigstens die Unabhängigkeit von  $g_k$  von der Fortpflanzungsrichtung gewährleistet ist, kann dann die Summe berechnet werden in der Form:

$$\sum \frac{1}{g_k^3} = \frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3},$$

mittels der beobachteten oder berechneten Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $g_l$  der Longitudinal- und  $g_t$  der Transversalwellen. Statt dessen kann man auch (51) zurückführen auf die früher<sup>1)</sup> eingeführte charakteristische Temperatur:

$$(52) \quad \Theta = \frac{h \omega_{\max}}{2 \pi k}.$$

An der betreffenden Stelle wurde gezeigt, daß für ein Volumen  $V$  mit der Atomzahl  $N$  die Beziehung besteht

$$(52') \quad 3 N = \frac{V}{6 \pi^2} \omega_{\max}^3 \left( \frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3} \right) = \frac{V}{6 \pi^2} \omega_{\max}^3 \sum \frac{1}{g_k^3},$$

so daß man unter Einführung des einem Atom zukommenden Volumens  $V/N$  und der eben erwähnten charakteristischen Temperatur an Stelle von (51) erhält:

$$(53) \quad \Delta M = \frac{3}{16 \pi^2} (1 - \cos \vartheta) \frac{N}{V} \frac{x^2 h^2}{\varrho k} \frac{1}{\Theta}.$$

Unter Einführung der Avogadroschen Zahl  $N$  (Anzahl der Atome pro Atomgewicht) und des Atomgewichtes  $A$  kann man schließlich bei einatomigen Körpern geradeso gut schreiben

$$(53') \quad \Delta M = \frac{3}{16 \pi^2} \frac{x^2 h^2}{k} \frac{N}{A \Theta} (1 - \cos \vartheta).$$

Während bei Abwesenheit der Nullpunktsenergie der Temperatureffekt für  $T = 0$  verschwindet, wird im entgegengesetzten Falle die Temperaturfunktion konvergieren nach  $e^{-\Delta M}$ , ein Wert, der sich experimentell unter Umständen recht erheblich bemerkbar machen muß, wie die numerische Diskussion im § 8 zeigt.

#### § 7. Angenäherte Formel für die Temperaturfunktion im ganzen Temperaturgebiet.

Wie das von der Theorie der spezifischen Wärmen bekannt ist und es auch der vorige Paragraph für unseren Fall wiederum

1) P. Debye, loc. cit.

zeigt, werden die strengen Rechnungen schließlich unausführbar. Nun hat andererseits die Nachprüfung meiner angenäherten Theorie der spezifischen Wärme ergeben, daß bei einatomigen Körpern und solchen, welche wie z. B. KCl ebenso zu behandeln sind nur minimale Differenzen zwischen dem theoretischen und experimentellen Verlauf der Kurven: spezifische Wärme als Funktion der Temperatur, vorhanden sind. Es liegt deshalb nahe, für dieselben Fälle auch hier eine möglichst einfache Näherungsformel zu entwickeln, welche möglichst genau die experimentellen Erscheinungen beschreibt. Dieses Ziel werden wir im folgenden zu erreichen suchen, man wird die Formel als Wegweiser benutzen können für die Experimente, welche auf diesem Gebiete noch alle erst ausgeführt werden müssen. Der Kristall, auf den wir unsere Rechnung beziehen wollen, sei regulär, außerdem werde zunächst von einer Nullpunktsenergie abgesehen. Für diesen Fall kann mit Rücksicht auf das am Ende des § 5 erhaltene allgemeine Resultat unter Hinzuziehung von (14) für  $M$  nach (42) geschrieben werden:

$$(54) \quad M = \frac{1}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} (1 - \cos \vartheta) \sum_k \iiint d\varphi d\psi d\chi \frac{x^2}{\mu \omega_k^2} \frac{\frac{h \omega_k}{2\pi}}{e^{2\pi k T} - 1},$$

wenn wir wieder wie in § 6 den Winkel  $\vartheta$ , zwischen Beobachtungsrichtung und Einfallrichtung einführen. Nun sehe man näherungsweise die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $g_k$  als konstant an und führe dann unter Benutzung von (43) und (44) an Stelle von  $\varphi, \psi, \chi$  die neuen Variablen

$$(55) \quad \xi = \frac{h \omega_k}{2\pi k T}$$

und zwei Koordinaten auf der Einheitskugel ein. Dann erhält man statt (54) unter Benutzung der im § 6 benutzten Bezeichnungen:

$$- M = \frac{1}{12\pi^2} (1 - \cos \vartheta) \frac{x^2 k^2 T^2}{h q} \sum_k \iiint \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} \frac{d\Omega}{g_k^3}.$$

Schließlich erstrecke man die Integration nach  $\xi$  von 0 bis zu einem Maximalwert  $x$ , der der maximalen Grenzwinkelzahl des elastischen Spektrums entspricht und für den wir  $\Theta/T$  schreiben unter Einführung der obengenannten charakterischen Temperatur  $\Theta$ . Andererseits berechne man

das Integral über die Einheitskugel, so wie das einem isotropen Körper entsprechen würde, bei welchem

$$\iint \frac{d\Omega}{g^3} = 4\pi \left( \frac{1}{g_i^3} + \frac{2}{g_t^3} \right)$$

ist. Dann findet man für  $M$  den Ausdruck

$$(56) \quad -M = \frac{1}{3\pi} (1 - \cos \vartheta) \frac{x^2 k^2 T^2}{h \varrho} \left( \frac{1}{g_i^3} + \frac{2}{g_t^3} \right) \int_0^{x = \frac{\Theta}{T}} \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Die Summe der reciproken dritten Potenzen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten kann ebenfalls nach (52) und (52') in  $\Theta$  ausgedrückt werden; tut man das, dann kann man an Stelle von (56) auch schreiben:

$$(56') \quad -M = \frac{3}{4\pi^2} \frac{x^2 h^2}{\mu k \Theta} (1 - \cos \vartheta) \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1},$$

wenn  $\mu$  die Masse eines Atoms der betreffenden Substanz bedeutet. Unter Einführung der Anzahl Atome pro Atomgewicht  $N$  und des Atomgewichtes  $A$  kann man (56') auch die Form geben:

$$(56'') \quad -M = \frac{3}{4\pi^2} \frac{x^2 h^2}{k} \frac{N}{A \Theta} (1 - \cos \vartheta) \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}.$$

Damit ist die gesuchte Darstellung von  $M$  für das ganze Temperaturgebiet gefunden.

Im nächsten Paragraphen werden wir eine eingehendere, numerische Diskussion an diese Formel anschließen, hier mögen nur die zwei Grenzfälle  $T \ll \Theta$  und  $T \gg \Theta$  eine besondere Erwähnung finden.

a)  $T \ll \Theta$ .

In diesem Falle ist  $x = \Theta/T \gg 1$ , die obere Grenze im Integral kann dann gleich  $\infty$  gesetzt werden und man findet:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} &= \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^\infty \xi (e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \dots) d\xi \\ &= 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{9} + \frac{1}{16} + \dots = \frac{\pi^2}{6}. \end{aligned}$$

Ersetzt man nun noch  $1/x^2$  durch  $T^2/\Theta^2$ , dann wird z. B. (56'):

$$(57) \quad -M = \frac{1}{8} \frac{\pi^2 h^2}{\mu k \Theta^3} (1 - \cos \vartheta) T^2.$$

Wir finden also das schon im § 6 für tiefe Temperaturen ausgesprochene Resultat wieder, wonach  $-M$  proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur wird.<sup>1)</sup>

b)  $T \gg \Theta$ .

In diesem Falle ist  $x = \Theta/T \ll 1$  und kann man das Integral in (56') näherungsweise berechnen zu

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

Damit wird (56'):

$$(58) \quad -M = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\pi^2 h^2}{\mu k \Theta^3} (1 - \cos \vartheta) T.$$

Dieselbe Temperaturabhängigkeit gab auch die frühere Näherungstheorie. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir jetzt nicht mehr eine nur angenähert bekannte „quasielastische Kraft“  $f$  für das Atom einzuführen haben. Man kann das auch so ausdrücken: durch (58) werde die früher eingeführte quasielastische Kraft  $f$  bestimmt. In der Näherungstheorie fanden wir nämlich

$$-M = 2 \frac{\pi^2 k}{f} (1 - \cos \vartheta) T,$$

ein Vergleich mit (58) liefert also für  $f$  die Bestimmungsgleichung:

$$f = \frac{4\pi^2}{3} \frac{\mu k^2 \Theta^3}{h^2}.$$

Mit Rücksicht auf die Definition von  $\Theta$ :

$$\Theta = \frac{h \nu_{\max}}{k}$$

mittels der Grenzwinkelzahl des elastischen Spektrums kann man auch noch schreiben

$$\frac{f}{\mu} = \frac{2}{3} 4\pi^2 \nu_{\max}^2$$

---

1) Die Identität mit (48) folgt sofort, wenn man für  $C$  den für tiefe Temperaturen gültigen Wert

$$C = \frac{12\pi^4}{5} \frac{k}{\mu} \frac{T^3}{\Theta^3}$$

substituiert.

und deshalb das Schlußresultat folgendermaßen aussprechen:

*Die jetzige, verbesserte Theorie liefert im Grenzfall für hohe Temperaturen dasselbe Resultat, wie die frühere, ohne Rücksicht auf die gegenseitige Bindung der Atome, entworfene; als „Schwingungszahl der Atome“ hat man in letztere einen Wert einzusetzen, der  $\sqrt[3]{\frac{2}{3}}$  Mal der Schwingungszahl des elastischen Spektrums ist.*

Der Fall, daß eine Nullpunktsenergie existiert, kann ohne weitere Rechnung erledigt werden; die Änderung  $\Delta M$ , welche  $M$  durch die Berücksichtigung dieses Umstandes erfährt, wurde schon im vorigen Paragraphen berechnet. Mit Rücksicht auf (53) oder (53') findet man jetzt

$$(59) \quad -M = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\kappa^2 h^2}{\mu \kappa \Theta} (1 - \cos \vartheta) \left[ \frac{1}{4} + \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^{\xi} - 1} \right]$$

an Stelle von (56'), womit auch hier eine Darstellung für das ganze Temperaturgebiet erhalten ist. An dem obigen Satz ist nichts zu ändern, nur liegen die Temperaturen, welche als „hoch“ zu bezeichnen sind, erheblich höher, wie bei verschwindender Nullpunktsenergie.

### § 8. Numerische Diskussion und graphische Erläuterung.

Der Temperaturverlauf von  $M$  wird bestimmt durch das in (56') und (59) auftretende Integral. Wir schreiben dasselbe:

$$\frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^{\xi} - 1} = \frac{\Phi(x)}{x},$$

die Funktion  $\Phi(x)$  hat dann die folgenden Entwicklungen:<sup>1)</sup>

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(x) &= 1 - \frac{x}{4} + \frac{B_1}{3!} x^2 - \frac{B_2}{5!} x^4 + \frac{B_3}{7!} x^6 - + \dots \\ &= 1 - \frac{x}{4} + \frac{x^2}{36} - \frac{x^4}{3600} + \frac{x^6}{211680} - \frac{x^8}{10886400} + \dots \end{aligned} \right.$$

und

$$(60') \quad \Phi(x) = \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{x} - e^{-x} \left( 1 + \frac{1}{x} \right) - e^{-2x} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{4x} \right) - e^{-3x} \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{9x} \right) - \dots,$$

1)  $B_1, B_2, B_3 \dots$  — bedeuten die Bernouillischen Zahlen.

von denen (60) für kleine Werte und (60') für große Werte von  $x$  geeignet ist. Bricht man (60) beim dritten Gliede ab, dann ist der Fehler noch kleiner wie 1 Proz. für  $x = 2$ , dasselbe gilt für (60') von  $x$  wenig größer als 2 an. Die Reihen folgen ganz analog wie das für die in der Theorie der spezifischen Wärme auftretende Funktion früher gezeigt wurde. Mittels (60) und (60') wurde für  $\Phi(x)$  die folgende Tabelle berechnet.

$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$	$x$	$\Phi(x)$
0	1	1,2	0,740	3	0,483	9	0,183
0,2	0,951	1,4	0,704	4	0,388	10	0,164
0,4	0,904	1,6	0,669	5	0,321	12	0,137
0,6	0,860	1,8	0,637	6	0,271	14	0,114
0,8	0,818	2,0	0,607	7	0,234	16	0,103
1,0	0,778	2,5	0,540	8	0,205	20	0,0822

Für den Temperaturverlauf ist die Funktion  $\Phi/x$ , resp.  $\frac{1}{4} + \Phi/x$  maßgebend (vgl. (62) resp. (62')). Zur besseren Veran-

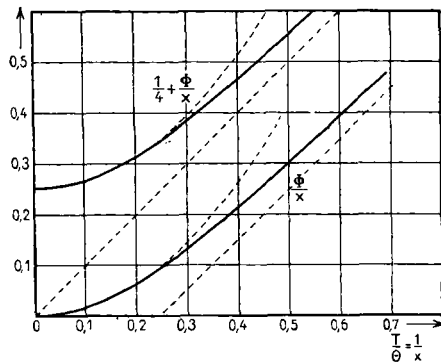


Fig. 3.

schaulichung haben wir in Fig. 3 die beiden Funktionen als Funktion von  $1/x = T/\Theta$  aufgetragen. Sie liegen zwischen den beiden Näherungen

$$\frac{\Phi}{x} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T^2}{\Theta^2} \quad \text{und} \quad \frac{\Phi}{x} = \frac{T}{\Theta} - \frac{1}{4},$$

resp.

$$\frac{1}{4} + \frac{\Phi}{x} = \frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \frac{T^2}{\Theta^2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{4} + \frac{\Phi}{x} = \frac{T}{\Theta},$$

welche ebenfalls, und zwar gestrichelt eingezeichnet wurden.

Man überzeugt sich leicht, daß die obige Näherungsgleichung für tiefere Temperaturen gilt bis  $T/\Theta = \frac{1}{3}$ , während die Näherungsgleichung für hohe Temperaturen gilt von  $T/\Theta = 1,6$  an, mit einem Fehler von höchstens 1 Proz. Läßt man einen Fehler von 10 Proz. zu, dann erstrecken sich die Gültigkeitsbereiche von  $T/\Theta = 0$  bis  $T/\Theta = \frac{1}{5,5}$  und von  $T/\Theta = \frac{1}{1,2}$  bis  $T/\Theta = \infty$ .

Die für die absolute Größe des Temperatureffektes bei der Interferenz von Röntgenstrahlen maßgebende reine Zahl sei  $P$  genannt, dann ist nach (56') oder (56'') und (59)

$$(61) \quad P = \frac{1}{4\pi^2} \frac{x^2 h^2}{\mu k \Theta} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{N h^2}{k} \frac{x^2}{A \Theta},$$

wobei  $x$  das  $2\pi$ -fache des reziproken Wertes der Wellenlänge der Röntgenstrahlen bedeutet,  $h$  und  $k$  die bekannten universellen Konstanten sind,  $\Theta$  die für den Verlauf der spezifischen Wärme charakteristische Temperatur,  $\mu$  die wirkliche Masse eines Atoms,  $A$  das übliche Atomgewicht und  $N$  die universelle Zahl der Atome pro Atomgewicht bedeutet. Führt man die Wellenlänge  $\lambda$  ein und setzt nach Planck:  $N = 6,20 \cdot 10^{23}$ ,  $k = 1,34 \cdot 10^{-16}$  erg,  $h = 6,41 \cdot 10^{-27}$  erg sec., dann kann  $P$  auch berechnet werden aus der Beziehung:

$$(61') \quad P = \frac{0,571 \cdot 10^{-12}}{A \Theta \lambda^2},$$

in der  $\lambda$  in Zentimeter einzusetzen ist.

Der Exponent der Exponentialfunktion, welcher den Verlauf der Intensität regelt und den wir früher  $M$  nannten, kann geschrieben werden:

a) bei fehlender Nullpunktsenergie:

$$(62) \quad M = -P(1 - \cos \vartheta) \frac{\Phi(x)}{x},$$

b) bei Anwesenheit von Nullpunktsenergie:

$$(62') \quad M = -P(1 - \cos \vartheta) \left[ \frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right],$$

wobei  $P$  die eben definierte Zahl ist,  $\Phi$  die Funktion von  $x = \Theta/T$  bedeutet, mit deren Besprechung dieser Paragraph angefangen wurde und  $\vartheta$  der Winkel ist zwischen Beobachtungs- und Einfallstrichtung.

Im Anschluß an § 5 erinnern wir daran, daß die zerstreute Intensität proportional ist

$$(63) \quad N(1 - e^M),$$

während die Interferenzintensität gemessen wird durch

$$(63') \quad e^M L,$$

wobei  $L$  der dort noch näher definierte Lauesche Ausdruck und  $N$  die Zahl der beleuchteten Atome bedeutet.

Als erstes Beispiel sei der Fall des Diamanten gewählt, dessen eigenartiges experimentelles Verhalten den Anstoß zu der Theorie gegeben hat. Hier ist  $A = 12$  und  $\Theta = 1830$ ; für  $\lambda = 10^{-8}$  cm wird demnach (vgl. (61')):

$$P = 0,26,$$

für  $\lambda = 5 \cdot 10^{-9}$  cm wäre  $P$  viermal so groß, also

$$P = 1,04.$$

Unter Benutzung der Tabelle von  $\Phi(x)$  kann jetzt der Exponent der Temperaturfunktion  $M$  leicht nach (62) oder (62') berechnet werden für jede beliebige Temperatur  $T$  und einen beliebigen Winkel  $\vartheta$ . Schließlich ergeben sich nach Berechnung von  $e^M$  die Ausdrücke (63) und (63'), welche den Verlauf von zerstreuter, resp. Interferenzintensität charakterisieren.

Die Rechnung wurde durchgeführt für zwei Wellenlängen  $\lambda = 7,1 \cdot 10^{-9}$  cm und  $\lambda = 3,5 \cdot 10^{-9}$  cm; das Resultat derselben wird durch die folgenden vier Figuren veranschaulicht.

In jeder Figur ist senkrecht zu einer horizontalen  $\vartheta$ -Achse, welche von 0 bis  $\pi$  geht, die Größe  $e^M$  aufgetragen, und zwar für die Temperaturen  $T = 0, 300, 600, 900, 1200$ . Die Figuren mit dem Index  $a$  beziehen sich auf den Fall verschwindender Nullpunktsenergie (Gl. (62)), die Figuren mit dem Index  $b$  dagegen wurden unter Annahme einer Nullpunktsenergie berechnet (Gl. (62')). Für 4a und 4b ist  $\lambda = 7,5 \cdot 10^{-9}$  cm, für 5a und 5b ist  $\lambda = 3,5 \cdot 10^{-9}$  cm. Die Zahlen neben oder an den Kurven bedeuten die Temperaturen, für welche sie berechnet sind.<sup>1)</sup>

Die Ordinaten der Kurven messen den Intensitätsabfall der Interferenzintensität; der senkrechte Abstand von den Kurven

1) Durch ein Versehen wurden in den folgenden Figuren unrichtige Zahlen für die zugehörigen Wellenlängen eingezeichnet. Statt  $10^{-8}$ , resp.  $5 \cdot 10^{-9}$ , soll es heißen  $7,1 \cdot 10^{-9}$ , resp.  $3,5 \cdot 10^{-9}$ .



bis zur oberen Horizontale in der Höhe 1 ist proportional der gleichzeitig vorhandenen, zu derselben Wellenlänge gehörigen zerstreuten Intensität, soweit die Veränderlichkeit ihre Ursache in der Wärmebewegung findet.<sup>1)</sup>

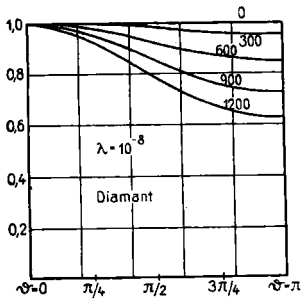


Fig. 4 a.

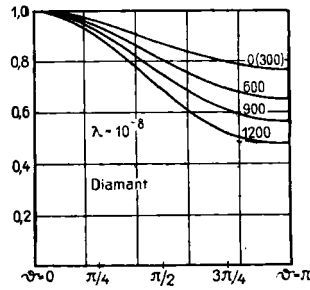


Fig. 4 b.

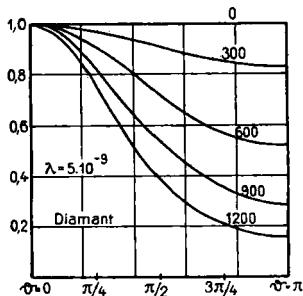


Fig. 5 a.

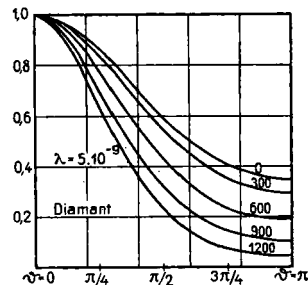


Fig. 5 b.

Vor allem zeigen die Figuren den großen Einfluß einer Nullpunktsenergie vorausgesetzt, daß bei genügend kleiner Wellenlänge beobachtet wird. Während nämlich in den Figuren mit dem Index  $a$  die Kurve schließlich für  $T=0$  mit der Horizontalen in der Höhe 1 zusammenfällt, ist das bei Anwesenheit einer Nullpunktsenergie nicht der Fall. Wie die Figuren  $b$  zeigen ist die Grenzkurve für  $T=0$  erheblich von den eben genannten horizontalen verschieden, besonders bei der Wellenlänge  $3,5 \cdot 10^{-9}$ . Bei noch kleinerer Wellenlänge würde der Unterschied noch viel größer werden.

1) Für die Reduktion auf die wirklich beobachtbare und im Experiment aufhebende Intensität vgl. man den zweiten Zusatz am Schluß.

Um die Sonderstellung, welche Diamant einnimmt, näher zu beleuchten, wurde dieselbe Rechnung wie oben auch noch für Sylvin durchgeführt.<sup>1)</sup> In diesem Falle erhält man eine leidliche Darstellung der Kurve für die spezifische Wärme

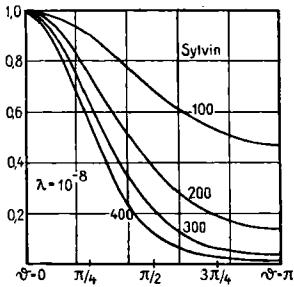


Fig. 6 a.

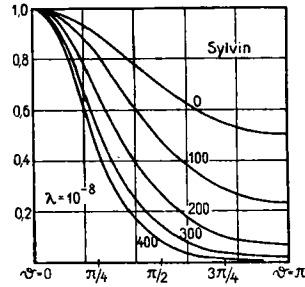


Fig. 6 b.

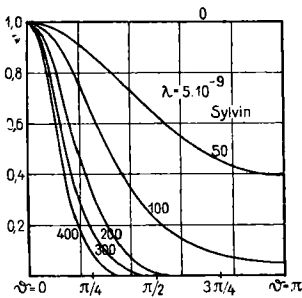


Fig. 7 a.

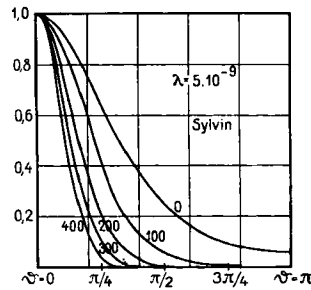


Fig. 7 b.

nach meiner Formel mit  $\Theta = 219$ . Dieser Wert für  $\Theta$  wurde angenommen, außerdem wurde  $A$  gleich 37 gesetzt (Mittel zwischen  $K = 39$  und  $Cl = 35$ ). Die Kurven wurden ebenfalls wieder berechnet für  $\lambda = 7,1 \cdot 10^{-9}$  cm und für  $\lambda = 3,5 \cdot 10^{-9}$  cm, unter Annahme verschwindender Nullpunktsenergie (Kurven a) und unter Annahme der Existenz einer Nullpunktsenergie (Kurven b).

Der Unterschied der beiden Auffassungen, bezüglich der Grenzkurve für  $T = 0$ , kommt hier noch deutlicher zum Ausdruck wie beim Diamanten. Insbesondere aber kommt die stär-

1) Sylvin wurde gewählt, weil diese Substanz mit großer Wahrscheinlichkeit als einatomiger Körper behandelt werden darf.

kere Amplitude der Wärmebewegung voll zur Geltung. Dem entspricht es, daß wir jetzt starke Veränderungen wahrnehmen im Temperaturgebiete unterhalb mittlerer Zimmertemperatur, während beim Diamanten kein sehr großer Unterschied zwischen  $T = 0$  und  $T = 300$  mehr zu verzeichnen ist. Wir zeichneten deshalb die Kurven für  $T = 0, 100, 200, 300, 400$ . Auch sei noch darauf aufmerksam gemacht, wie sich bei Sylvin und fehlender Nullpunktsenergie eine rapide Veränderlichkeit der Intensitätskurve erst von etwa  $T = 100$  an zeigt. Deshalb haben wir in Fig. 7a auch noch die Kurve für die Zwischentemperatur  $T = 50$  eingetragen.

Die Kurven dürften klar erkennen lassen, daß es die wenigstens angenäherte Richtigkeit der vorgeschlagenen Theorie vorausgesetzt, möglich sein muß mittels Messungen über die Intensitätsverteilung als Funktion der Temperatur eine endgültige Entscheidung für oder wider der Hypothese der Nullpunktsenergie zu erbringen.

An der hiesigen Stelle fehlten leider die Mittel zu dieser Untersuchung, ich muß mich deshalb jeder Vermutung über das wahrscheinliche Resultat solcher Versuche enthalten.

#### **Zusammenfassung.<sup>1)</sup>**

1. Die Wärmebewegung der Atome hat einen wesentlichen Einfluß auf die bei Röntgenstrahlen beobachtbaren Interferenzerscheinungen.

2. Die Schärfe der Interferenzmaxima wird nicht, ihre Intensität, ebenso wie die räumliche Intensitätsverteilung aber wohl beeinflußt.

3. Die Interferenzintensität nimmt wegen der Wärmebewegung exponentiell ab

a) mit zunehmendem Winkelabstand zwischen Einfalls- und Beobachtungsrichtung,

b) mit zunehmender Temperatur,

c) mit abnehmender Wellenlänge.

4. Der Exponent der eben genannten Exponentialfunktion verschwindet bei  $T = 0$  bei fehlender Nullpunktsenergie und behält einen endlichen, wesentlich in Betracht kommenden Wert, wenn eine Nullpunktsenergie existiert.

---

1) Man beachte die Einschränkung der Anmerkung p. 65.

5. Der Exponent ist stets umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge.

6. Die Interferenzintensität ist stets begleitet von einer zerstreuten Intensität, welche dort am intensivsten ist, wo die Interferenzintensität am meisten geschwächt erscheint und umgekehrt.

7. Der Verlauf der Erscheinungen läßt sich annäherungsweise vorausberechnen, wenn Daten über den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur vorliegen.

8. In der betreffenden Näherung gilt ein Ähnlichkeitsgesetz wie bei den spezifischen Wärmen einatomiger Körper, wonach auch hier der Temperaturverlauf nur Funktion von dem Verhältnis der charakteristischen Temperatur  $\Theta$  zur Beobachtungstemperatur ist.

Utrecht, 29. September 1913.

(Eingegangen 10. Oktober 1913.)

*Zusätze bei der Korrektur* (26. November 1913):

1. Inzwischen teilte mir A. Sommerfeld eine Fassung der obigen Resultate mit, welche die räumliche Verteilung der Wärmewirkung auf die Interferenzpunkte in sehr einfacher Weise allgemein zu übersehen gestattet.

Wir fanden, daß z. B. bei fehlender Nullpunktsenergie der Wärmeeffekt gemessen wird durch eine Exponentialfunktion mit einem Exponenten  $M$ , welcher nach (62) und (61) unter Wiedereinführung der Richtungskos.  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$  auf die Form:

$$(63) \quad M = - \frac{3h^2}{2\mu k \Theta \lambda^2} \frac{\Phi(x)}{x} [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]$$

gebracht werden kann. In einem Interferenzpunkt aber kann dafür nach den Grundformeln

$$(64) \quad \alpha - \alpha_0 = h_1 \frac{\lambda}{a}, \quad \beta - \beta_0 = h_2 \frac{\lambda}{a}, \quad \gamma - \gamma_0 = h_3 \frac{\lambda}{a}$$

der Laueschen Theorie (für das reguläre System bei beliebiger Incidenz gültig) auch geschrieben werden

$$(63') \quad M = - \frac{3h^2}{2\mu k \Theta a^2} \frac{\Phi(x)}{x} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$