



De warmte-beweging der atomen in een kubisch rooster en het Debije-effect

<https://hdl.handle.net/1874/289950>

De Warmte-Beweging der Atomen
in een Kubisch Rooster en het
Debye-Effect

DOOR

P. DOORNENBAL

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

H. J. PARIS — AMSTERDAM

DE WARMTE-BEWEGING DER ATOMEN
IN EEN KUBISCH ROOSTER EN HET
DEBIJE-EFFECT

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 3647

Diss. Utrecht 1928

De Warmte-Beweging der Atomen in een Kubisch Rooster en het Debije-Effect

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE
UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNI-
FICUS Dr H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT VAN GODGELEERDHEID, VOL-
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DIER UNI-
VERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP VRIJDAG 21 DECEMBER 1928
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

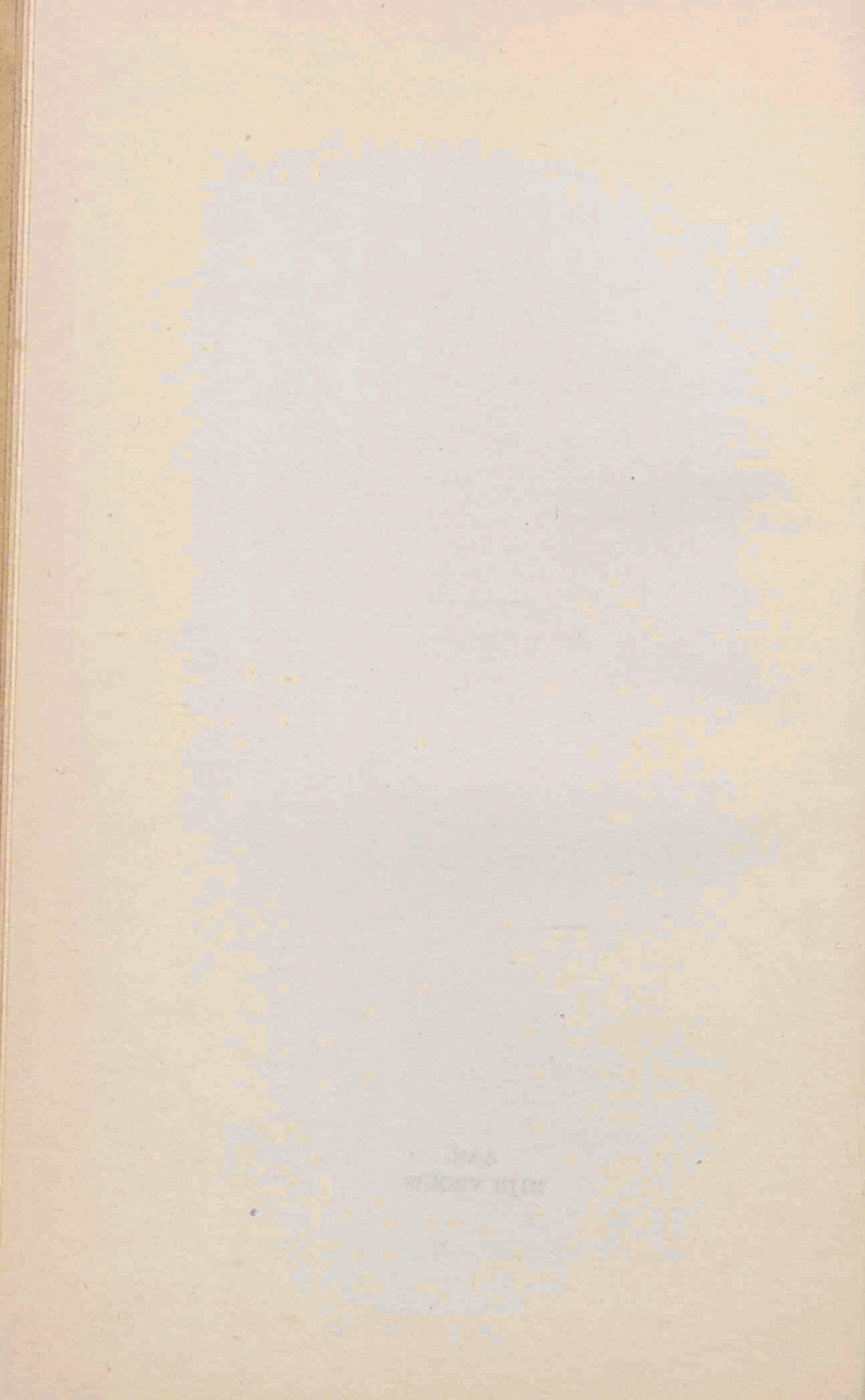
DOOR

PIETER DOORNENBAL
GEBOREN TE DE BILT (U.)

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXVIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN
MIJN VROUW



Het is voor mij een aangename taak, U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn oprechte dank te kunnen brengen voor het onderwijs, dat ik van U heb mogen ontvangen en voor de welwillendheid, mij zoo dikwijls bewezen.

Inzonderheid U, Hooggeleerde Ornstein, Hooggeachte Promotor, ben ik zeer veel dank verschuldigd en voor het zeer vele, dat ik in de afgelopen jaren van U leerde en niet in het minst voor de voortdurende steun, die ik bij de bewerking van dit proefschrift van U mocht ondervinden. De vele uren, waarin gij mij met uw raad bijstond, zal ik steeds dankbaar blijven gedenken.

INHOUD

	Blz.
HOOFDSTUK I — INLEIDING	1
1 — Interferentie van Röntgenstralen en warmtebeweging (Debije)	
2 — Andere theoretische onderzoeken op dit gebied — Uitbrei- ding en verbetering van de theorie van Debije	
3 — Metingen van het „Debije-effect”	
HOOFDSTUK II — BESCHRIJVING DER METHODE	13
HOOFDSTUK III — HET LINEAIRE ROOSTER MET GELIJKE ATOMEN	16
1 — Oplossing der bewegingsvergelijkingen en berekening der energie	
2 — Afleiding van de formule voor de waarschijnlijkheid	
3 — Andere afleiding van dezelfde formule	
4 — Invloed der warmtebeweging op de interferentie-verschijnse- len	
Noot bij formule (14), § 2	
HOOFDSTUK IV — HET KUBISCH ROOSTER MET GELIJKE ATOMEN	38
1 — De invoering van normaal-coördinaten	
2 — Afleiding van de formules voor de waarschijnlijkheid	
3 — Berekening van M voor hooge temperaturen	
4 — Berekening van M voor lage temperaturen	
5 — Benaderde formules voor M — Vergelijking van de gevonden formule met die van Debije en Waller	
Vergelijking met de experimenten	
6 — Gewijzigde uitdrukking voor M bij het aannemen van een nulpuntsenergie	
7 — Invloed der randvoorwaarden	
HOOFDSTUK V — ROOSTERS MET VERSCHILLENDE ATOMEN	77
HOOFDSTUK VI — ENKELE TOEPASSINGEN VAN DE GEVON- DEN FORMULES	79
1 — Een dimensieformule voor de ultrarode eigenfrequenties . .	
2 — De temperatuur-afhankelijkheid van het electrisch geleidings- vermogen	

HOOFDSTUK I

Inleiding

1 — INTERFERENTIE VAN RÖNTGENSTRALEN EN WARMTEBEWEGING (DEBIJE)

In 1912 verscheen de eerste theoretische behandeling door von Laue ¹⁾ van de interferentie van Röntgenstralen bij buiging door kristallen, een door von Laue en zijn medewerkers Friedrich en Knipping ontdekt verschijnsel ²⁾. De invloed van de warmtebeweging der kristalatomen op de scherpte en intensiteit der optredende interferentie-maxima wordt in deze behandeling nog buiten beschouwing gelaten.

Door Debye is deze invloed van de temperatuur het eerst theoretisch onderzocht ³⁾. Experimenten met het doel de temperatuurinvloed te bestudeeren waren nog niet uitgevoerd, zoodat het niet mogelijk was de uitkomsten met het resultaat van metingen te vergelijken.

Volgens de Braggsche opvatting zal het spectrum van de n^o orde, dat optreedt als een evenwijdige bundel Röntgenstralen met golflengte λ , die onder een invalshoek ϑ ten opzichte van een reeks evenwijdige netvlakken met afstand d invalt, beschouwd mogen worden als te zijn ontstaan door terugkaatsing tegen deze vlakken, als geldt:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

In de eerste verhandeling van von Laue worden de atomen in de netvlakken vastgelegd, waardoor de bijdragen van al deze atomen tot het spectrum in phase zullen zijn. Door Debye wordt

¹⁾ M. v. Laue, Sitzungsber. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 303, 1912.

²⁾ W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue, Ann. d. Phys. 41, 971, 1913 en M. v. Laue, Ann. d. Phys. 41, 989, 1913.

³⁾ Verh. der deutsch. Phys. Ges. XV, 678, 738 en 857, 1913.

nu nagegaan welke verandering de interferentie-maxima zullen vertoonen als de atomen, tengevolge van de warmtebeweging, zich over kleine afstanden uit het netvlak verplaatsen (een verplaatsing in het netvlak is van geen invloed). Bij deze berekening worden de atomen als onafhankelijk van elkaar beschouwd, terwijl elk atoom door een quasi-elastische kracht aan zijn evenwichtsstand gebonden wordt gedacht. Bovendien wordt aangenomen dat de temperatuur, waarbij de waarnemingen plaats vinden, zóó hoog is, dat van een afwijking van de aequipartitie der energie mag worden afgezien.

Van een bepaalde configuratie der atomen wordt in een bepaalde richting de intensiteit berekend, de verkregen intensiteit wordt vermenigvuldigd met de waarschijnlijkheid voor het optreden van de beschouwde configuratie en door te sommeeren over alle mogelijke configuraties wordt een waarde gevonden voor de gemiddelde intensiteit in een bepaalde richting. De genoemde waarschijnlijkheid wordt berekend volgens de Maxwell-Boltzman'sche verdeelingswet. Gevonden wordt dat de warmtebeweging de intensiteit der maxima verzwakt doch de scherpte niet verandert, terwijl een verstrooide straling optreedt, waarvan de intensiteit maximaal is daar, waar de interferentie-intensiteit het sterkst verzwakt is.

Door M. v. Laue is deze theorie uitgebreid voor roosters met een meer-atomige basis ¹⁾.

Een zeer belangrijke uitbreiding van de theorie geeft Debye in zijn artikel „Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung“, als hij de bovengenoemde beperkingen laat vallen ²⁾. Allereerst de zeker niet gerechtvaardigde onderstelling, dat de atomen als van elkaar onafhankelijk mogen beschouwd worden. De beweging, die een atoom onder invloed van de warmtebeweging uitvoert, wordt nu beschreven als een superpositie van elastische golven, waarvan de trillingsgetallen uit het elastische spectrum gevonden kunnen worden ³⁾. Vervolgens wordt de quantenhypothese van Planck bij de berekening ingevoerd. Het

¹⁾ M. v. Laue, Ann. d. Phys. 42, 1561, 1913.

²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. 43, 49, 1914.

³⁾ Phys. Zeitschr. 13, 297, 1912 en 14, 15 en 65, 1913. Verder Born: Dynamik der Kristallgitter en Atomtheorie des festen Zustandes.

al of niet bestaan van een nulpuntsenergie wordt in het midden gelaten. De invloed van de warmtebeweging wordt berekend voor beide gevallen. Daar wij telkens op dit artikel zullen terugkomen laat ik een kort overzicht van de berekening volgen:

Laat op een kubisch rooster, bestaande uit N atomen, een vlakke primaire golf invallen met frequentie ω en golflengte λ zóó, dat de voortplantingsrichting met een rechthoekig X - Y - Z coördinatenstelsel richtingscosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ vormt. In een punt op afstand r van de oorsprong van het coördinatenstelsel, in een richting met richtingscosinus α, β, γ , kan de intensiteit gedurende een kleine tijd, groot ten opzichte van de trillingstijd van de Röntgenstraal, klein ten opzichte van de tijd noodig voor een merkbare verandering in de configuratie der atomen, voorgesteld worden door:

$$J = \frac{A^2}{r^2} \sum_N \sum_N e^{i\kappa[(\alpha-\alpha_0)(x_0-x'_0)+(\beta-\beta_0)(y_0-y'_0)+(\gamma-\gamma_0)(z_0-z'_0)]} \cdot e^{i\kappa[(\alpha-\alpha_0)(u-u')+(\beta-\beta_0)(v-v')+(\gamma-\gamma_0)(w-w')]} \dots (2)$$

waarin $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$, terwijl x_0, y_0, z_0 de coördinaten van een wille-

keurig atoom voorstellen, wanneer er geen warmtebeweging is (dus $x_0 = la, y_0 = ma, z_0 = na$) en u, v, w de componenten der verschuiving. A wordt onafhankelijk gesteld van $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$. Bovendien is de formule in zooverre gespecialiseerd, dat alle atomen gelijk worden genomen. De tijd, gedurende welke de gemiddelde intensiteit wordt waargenomen, is groot t. o. v. de tijd, waarin de configuratie der atomen merkbaar verandert. Een tweede bepaling van een middelwaarde moet dus plaats vinden met betrekking tot de componenten der verschuiving u, v, w . De gemiddelde waarde van de laatste factor van (2) kan bepaald worden, als de waarschijnlijkheid van een willekeurige configuratie bekend is. Als deze gemiddelde waarde voorgesteld wordt door e^M , dan vinden we voor de gemiddelde intensiteit:

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_N \sum_N e^M \cdot e^{i\kappa[(\alpha-\alpha_0)(x_0-x'_0)+(\beta-\beta_0)(y_0-y'_0)+(\gamma-\gamma_0)(z_0-z'_0)]} \dots (3)$$

Ter berekening van e^M worden nu normaalcoördinaten ingevoerd volgens Born en von Kármán, zoodat de potentiële en kinetische energie en u , v , w in deze coördinaten kunnen worden uitgedrukt:

$$u = \sum \sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k)^1) \dots\dots\dots (4)$$

Debye stelt nu

$$Q' = Q \cos \delta \quad Q'' = Q \sin \delta$$

waarin δ onafhankelijk van de tijd is en onregelmatig wisselt bij overgang van de eene naar de andere eigentrilling, waardoor nu in verband met andere betrekkingen geschreven kan worden:

$$u = \sum \sum_k Q_k \mathcal{U}_k \cos (\Omega - \delta) \dots\dots\dots (4')$$

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

De potentiële en kinetische energie kunnen geschreven worden in de vorm

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\mu}{2} \sum \sum_k \omega_k^2 Q_k^2 \\ T &= \frac{\mu}{2} \sum \sum_k \dot{Q}_k^2 = \frac{1}{2\mu} \sum \sum_k P_k^2. \end{aligned} \dots\dots\dots (5)$$

De Q_k worden door Debye als normaal-coördinaten beschouwd.

In bovenstaande uitdrukkingen heeft de eerste sommatie betrekking op de N punten van de phasenkubus ($-\pi \leq \varphi, \psi, \chi \leq +\pi$), terwijl $k = 1, 2, 3$ gesteld moet worden, daar ω^2 voldoen moet aan een vergelijking van de derde graad, die drie reële wortels heeft. (Zie Born: Dynamik der Kristallgitter); tenslotte stelt μ de massa van het atoom voor.

Wordt nu in een $6N$ -dimensionale Q - P ruimte een volume element

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

aangenomen, dan kan de waarschijnlijkheid, dat het atomen-systeem coördinaten en impulsen heeft, die aan dit element beantwoorden, gelijk gesteld worden aan

$$W \, dR$$

De invoering van de normaal-coördinaten levert de mogelijkheid W gelijk te stellen aan een produkt van factoren

$$W_1 \dots W_s \dots W_{3N},$$

¹⁾ Voor v en w gelden natuurlijk dgl. uitdrukkingen.

waarbij W_s alleen afhangt van de twee bij elkaar behorende coördinaten Q_s en P_s . Daardoor wordt verkregen

$$e^M = \prod_s K_s \text{ en dus } M = \sum_s \log K_s.$$

K_s wordt berekend door gebruik te maken van de quanten-hypothese van Planck in de oorspronkelijke vorm, wanneer de nulpuntsenergie = 0 wordt gesteld, met nulpuntsenergie wordt ter berekening van K_s deze hypothese in de nieuwe vorm toegepast. In de voor M afgeleide uitdrukking komt nu nog voor de fasenconstante δ . Om nu tot de definitieve uitdrukking voor M te komen voert Debije een middelwaarde-bepaling uit t. o. v. δ , daarbij onderstellend dat de bewegingen van naast elkaar gelegen atomen geheel van elkaar onafhankelijk zijn. Hij laat dus zijn aanvankelijke onderstelling een oogenblik los. Door H. Faxén is aangetoond ¹⁾, dat deze inconsequentie niet noodig is. De door hem uitgevoerde berekeningen laten zien, dat in enkele opzichten de uitkomsten van Debije wijziging ondergaan, in het algemeen veranderen echter de resultaten niet.

De nu gevonden uitdrukking voor M is nog niet geschikt om voor een experimenteele toetsing gebruikt te worden. Als vereenvoudiging gevende veronderstelling voert Debije nu in, voor een regulair kristal, dat de voortplantingssnelheid van de elastische golven onafhankelijk is van het trillingsgetal. Door de benaderings-rekening is het mogelijk voor M de volgende formule op te stellen

$$-M = \frac{3h^2}{\mu k \lambda^2 \Theta} (1 - \cos \vartheta) \frac{\Phi(x)}{x} \dots\dots\dots (6)$$

geldig voor het geheele temperatuur-gebied. Hierin is Θ de karakteristieke temperatuur van het kristal, $x = \frac{\Theta}{T}$, h en k zijn de constanten van Planck en Boltzmann, ϑ is de hoek tusschen de invalrichting en de waarnemingsrichting ²⁾. Voor $\Phi(x)$ wordt een tabel gegeven.

Voor de twee gevallen $T \ll \Theta$ en $T \gg \Theta$ worden afzonderlijke formules afgeleid, waaruit blijkt dat in het eerste geval de temperatuurcoëfficiënt, die het Debije-effect bepaalt, evenredig is

¹⁾ H. Faxén, Ann. d. Phys. 54, 615, 1918.

²⁾ ϑ uit (1) is de helft van de hier optredende ϑ .

met T^2 en in het tweede geval met T . Tevens blijkt dat hier een dergelijke wet geldt als bij de soortelijke warmte voor één-atomige lichamen nl. dat het temperatuurverloop alléén afhangt van $\frac{\Theta}{T}$.

Door gebruik te maken van de resultaten verkregen in deze theorie is het mogelijk in de uitdrukking voor M de elastische constanten te ontgaan, waardoor het mogelijk is het verloop der optredende verschijnselen te voorspellen zonder elastische metingen te behoeven.

In het geval van een nulpuntsenergie moet (6) vervangen worden door:

$$-M = \frac{3h^2}{\mu k \lambda^2 \Theta} (1 - \cos \vartheta) \left\{ \frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right\} \dots \dots \dots (6')$$

De gemiddelde intensiteit in een bepaalde richting kan nu voorgesteld worden door:

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} (Z + e^M L) \dots \dots \dots (7)$$

waarin

$$L = \sum_{lmn} \sum_{l'm'n'} e^{ix[(\alpha-\alpha_0)(x_0-x'_0) + (\beta-\beta_0)(y_0-y'_0) + (\gamma-\gamma_0)(z_0-z'_0)]} \dots (7')$$

terwijl

$$Z = N(1 - e^M) \dots \dots \dots (7'')$$

De dubbele sommatie L is dezelfde als die optreedt in de theorie van von Laue; uit L wordt de plaats der interferentie-maxima bepaald. Uit de gegeven formules blijkt dat de scherpte der interferentie-maxima niét (M is nl. onafhankelijk van l, m, n, l', m', n'), de intensiteitsverdeeling in de ruimte wél wordt beïnvloed door de warmtebeweging.

De interferentie-intensiteit neemt tengevolge van de warmtebeweging exponentiël af en wel des te sneller naarmate de hoek tusschen inval- en waarnemingsrichting grooter, de temperatuur hooger en de golflengte kleiner is (M is steeds evenredig met $\frac{1 - \cos \vartheta}{\lambda^2}$). De interferentie-intensiteit is steeds vergezeld van een verstrooide intensiteit, die daar het intensiefste is, waar de interferentie-intensiteit het sterkst verzwakt is en omgekeerd.

Voor $T = 0$ wordt $M = 0$ zoodat, wanneer nulpuntsenergie niet bestaat, het temperatuur-effect verdwijnt, terwijl in het tegengestelde geval, zooals uit een numerieke discussie volgt, het temperatuur-effect een zeker experimenteel te vinden bedrag bereikt.

Door Lorentz is nog opgemerkt, dat men in werkelijkheid nòch met absoluut monochromatische straling nòch met één enkele invalsricting werkt ¹⁾. Bij het experiment zal men dus in een bepaalde waarnemingsrichting energie van verschillende golflengte en invalsricting samenvatten. Voor de juiste intensiteitsberekening zal dus een integratie over een golflengte-gebied en over verschillende invalsrictingen noodzakelijk zijn. De invloed hiervan op de werkelijk waar te nemen intensiteit in een interferentie-punt wordt bepaald door de „Lorentzsche factor”

$$\frac{1}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2} = \frac{1}{n^2} \cdot \frac{d^2}{a^2},$$
 waarin h_1, h_2, h_3 de drie getallen zijn, die de orde van het spectrum bepalen.

2 — ANDERE THEORETISCHE ONDERZOEKINGEN OP DIT GEBIED — UITBREIDING EN VERBETERING VAN DE THEORIE VAN DEBIJE

Voordat Debye in zijn tweede publicatie de zooeven besproken verbeteringen in zijn theorie invoerde, had ook Schrödinger het probleem behandeld, eveneens omdat hij zich niet vereenigen kon met de onderstelling dat de atomen hun bewegingen uitvoeren onafhankelijk van elkaar ²⁾. Hij heeft behandeld het geval van een lineair rooster, als dit bestaat uit gelijke atomen op gelijke afstand a , in de onderstelling, dat twee atomen een kracht op elkaar uitoefenen, die gelijk nul is als hun afstand a bedraagt, evenredig is met de afstandsverandering en wel zóó, dat de kracht bij grotere afstand dan a aantrekkend, bij kleinere afstand afstootend is.

Hij komt tot het resultaat, dat de buigingsbeelden met toenemende temperatuur breder worden en ongeveer symmetrisch, dat de centrale intensiteit van het buigingsbeeld afneemt en dat

¹⁾ Zie het slot van het gec. artikel van Debye. Verder: J. Kern, Phys. Zeitschr. 15, 136, 1914. M. v. Laue, *Enz. d. Math. Wiss.* V, 24; 471, 1915.

²⁾ E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 15, 79, 1914.

de totale straling van één buigingsbeeld onafhankelijk van de temperatuur is. Op de door Kern uitgeoefende kritiek ¹⁾ en op het antwoord daarop van Schrödinger ²⁾ komen wij in hoofdstuk III terug.

Aan het werk van Debije is verder op verschillende punten uitbreiding en verbetering gegeven door H. Faxén en I. Waller. Behalve de reeds op blz. 5 genoemde publicatie van den eersten verscheen een tweede publicatie ³⁾, waarin hij vooral onderzocht de invloed van de temperatuur op de verstrooide straling.

Waller heeft er op gewezen ⁴⁾, dat de exponent van de functie, die de onafhankelijkheid van de temperatuur bepaalt (e^M), door het dubbele van de waarde moet vervangen worden, die Debije hiervoor berekent. In (4') zagen wij, dat de Q_k door Debije als normaal-coördinaten zijn ingevoerd, terwijl oorspronkelijk optraden Q'_k en Q''_k , met behulp van de onderstelling

$$Q'_k = Q_k \cos \delta_k \quad Q''_k = Q_k \sin \delta_k.$$

Zooals Waller opmerkte is het in strijd met de Bornsche vergelijkingen, dat Debije onderstelt dat δ_k onregelmatig wisselt, als men van de eene naar de andere eigentrilling overgaat. De moeilijkheid, die optreedt, als deze invoering van δ_k niet plaats heeft dat het aantal normaalcoördinaten $6N$ bedraagt, terwijl het aantal vrijheidsgraden slechts $3N$ is, ontgaat hij door slechts de helft van de phasenkubus te gebruiken. Hij bewijst nl. dat, als men ter verkrijging der normaalcoördinaten niet, zooals Born en von Kármán, de loopende harmonische golven van het rooster, maar de daaraan beantwoordende staande golven als eigentrillingen beschouwt, alle staande golven van het „oneindige rooster” reeds voor de φ , ψ , χ waarden van de halve phasenkubus verkregen worden. Dit heeft de genoemde verdubbeling van de exponent tengevolge, zooals ook in de volgende hoofdstukken blijken zal. Waller bewijst verder, dat men de berekeningswijze van Debije bij consequente doorvoering kan blijven volgen, als men slechts de potentiële en de kinetische energie op een bijzondere wijze berekent. Hij vindt dan nl. voor de tijdgemiddelden van de

¹⁾ J. Kern, Phys. Zeitschr. 15, 337, 1914.

²⁾ E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 15, 497, 1914.

³⁾ H. Faxén, Zeitschr. f. Phys. 17, 266, 1923.

⁴⁾ I. Waller, Zeitschr. f. Phys. 17, 398, 1923.

potentiële en de kinetische energie de helft van de door Debije aangegeven waarden, dus

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{4} \sum_k \omega_k^2 \bar{Q}_k^2$$

$$\bar{T} = \frac{1}{4} \sum_k \bar{\dot{Q}}_k^2.$$

In het eerste gedeelte van zijn dissertatie ¹⁾ heeft Waller zijn berekeningen, in het voorgaande artikel uitgevoerd voor een „eenvoudig” rooster, uitgebreid op een zoo algemeen mogelijk rooster. Alleen voor het kubische rooster kan hij komen tot voor een experimenteele toetsing bruikbare formules. Verder geeft hij, eveneens in het eerste gedeelte, berekeningen over de verstrooide straling. Enkele stellingen, die hij afleidt, zullen we in dit proefschrift nog ontmoeten.

Toen enkele jaren geleden met de bewerking van dit proefschrift werd begonnen, waren, behalve de geciteerde dissertatie, de op de vorige blz. naar voren gebrachte studies gepubliceerd. Juist omdat tegen de grondgedachte, die aan het werk van Debije ten grondslag ligt en die door alle navolgers van Debije is behouden, bedenkingen aangevoerd kunnen worden, werd dit proefschrift begonnen. In hoofdstuk II zal onze gedachtengang, die in de verdere hoofdstukken zal gevolgd worden, beschreven worden.

In het laatst van 1926 verscheen een stuk van de hand van von Laue ²⁾, waarin deze eveneens een andere berekeningswijze aangeeft. Zooals reeds gezegd is, middelt Debije ter berekening van de intensiteit eerst over een tijd, waarin de atomen zich slechts weinig van uit hun oogenblikkelijke plaats bewegen, een tijd, die zeer vele Röntgenperioden omvat en wel zóó, alsof de atomen stilstonden en daarna over een tijd (waarin de gemiddelde intensiteit wordt waargenomen) groot t. o. v. de tijd, waarin de configuratie der atomen een merkbare verandering ondergaat. Tegen deze ongewone wijze van middelen, in twee stappen uitgevoerd, heeft von Laue bezwaren. Hij vervangt de berekeningswijze van Debije door een meer aan de optica aangepaste methode, waarbij hij vindt dat in de secundaire straling naast de oorspronkelijke Röntgenfrequenties, een weinig veranderde frequenties optreden, een soort Doppler-effect dus. De

¹⁾ I. Waller, Diss. Uppsala 1925.

²⁾ M. v. Laue, Ann. d. Phys. 81, 877, 1926.

uitkomsten voor de functie, die de temperatuur-afhankelijkheid meet, blijven echter, zoowel wanneer hij de atomen als van elkaar onafhankelijk beschouwt (1e verhandeling van Debije), als wanneer hij ze als van elkaar afhankelijk opvat (2e verhandeling van Debije), dezelfde als die Debije vond.

Waller heeft daarna aangetoond ¹⁾, dat in de vroegere verhandelingen het Doppler-effect reeds in voldoende benadering in aanmerking was genomen. In deze zelfde publicatie geeft hij een uitbreiding omtrent zijn vroegere onderzoekingen omtrent de verstrooide straling en toont aan, dat in sommige gevallen een tamelijk belangrijke bijdrage tot de intensiteit van een spectraallijn kan worden gegeven door verstrooide straling. Daar reeds von Laue in het vorige artikel opmerkte, dat de slechte overeenstemming tusschen de berekening en het experiment wellicht een gevolg is van het feit, dat steeds gewerkt wordt met een potentiële energie, quadratisch in de uitwijkingen, heeft Waller bij een ééndimensionaal rooster onderzocht de invloed der 3e en 4e graads termen. Men kan uit zijn beschouwing van het ééndimensionale rooster de conclusie trekken, dat ook bij één-atomige drie-dimensionale roosters de grootheid M termen van de 2e graad in T moet bevatten, die zich bijzonder bij hogere temperaturen doen gelden (vergelijk de hierna volgende experimenten van James).

3 — METINGEN VAN HET „DEBIJE-EFFECT”

Wij zullen nu kort de weinige experimentele onderzoekingen over het temperatuur-effect nagaan. De eerste onderzoekingen werden in 1914 door Bragg uitgevoerd, die als kristallen steenzout (NaCl) en sylvien (KCl) gebruikte ²⁾. In verschillende orden en met verschillende vlakken werd de intensiteit van de gereflecteerde $\text{Rh.K}\alpha$ straling bij 15°C en 370°C onderzocht met tot resultaat, dat het effect van dezelfde orde was, als door Debije berekend.

Backhurst heeft in meerdere orden bij verschillende kristallen de reflectie van $\text{Mo-K}\alpha$ straling tusschen 50°C en 900°C onder-

¹⁾ I. Waller, Ann. d. Phys. 83, 153, 1927.

²⁾ W. H. Bragg, Phil. Magazine May 1914, 881.

zocht ¹⁾. Hij vond geen goede overeenstemming met de theorie.

Van lateren datum zijn de proeven van Collins met aluminium ²⁾. Ook hier worden resultaten gevonden afwijkende van de theorie van Debije. Hij onderzocht de buigingsbeelden bij 80° C, 310° C en 600° C voor de netvlakken (111), (100), (110) en (311) en vond bv. voor J600°/J80° voor de opvolgend genoemde vlakken 0,86; 0,815; 0,56; 0,71 terwijl volgens Debije grotere waarden nl. tussen 0,94 en 0,81 te verwachten zijn.

James onderzocht ³⁾ tusschen 19° C en 650° C de spectra van de 2e, 3e en 4e orde van het (100) vlak van NaCl, terwijl als straling werd gebruikt Mo.K α en het spectrum van de 3e orde van Rh-K α voor hetzelfde vlak, eveneens van NaCl. De experimenten laten zien, dat voor alle spectra M evenredig is met $\frac{1 - \cos \vartheta}{\lambda^2}$. De ver-

dere resultaten van James waren, dat in het geheele temperatuurgebied voor alle spectra, M evenredig is met T², terwijl de theorie een evenredigheid met T doet verwachten. De intensiteit daalt dus, als de temperatuur stijgt, sneller dan de theorie aangeeft.

Bij latere onderzoeken ⁴⁾ heeft hij het onderzochte temperatuurgebied uitgebreid tot op 85° abs. (temperatuur van vloeibare lucht). Daar de experimenten van James de eenige zijn, die over een groot temperatuurgebied zijn uitgevoerd en tevens met kristallen, waarop de theorie van Debije met de meeste zekerheid mag worden toegepast, zullen we deze in hoofdst. V, § 5 gebruiken tot toetsing van de theoretische uitkomsten.

Tenslotte vermeld ik de proeven van Nies ⁵⁾. Deze vindt, dat het reflectie-vermogen van de splijtvlakken van kalkspaat (kristalliseert hexagonaal, de door Debije gegeven formules zijn strikt genomen slechts geldig voor een „eenvoudig” kubisch kristal) voor Cu-K α -straling in de 1e orde, bij afkoeling van het kristal van kamertemperatuur tot op de temperatuur van vloeibare lucht, toeneemt met $(2,0 \pm 0,4) \%$. Dit beteekent een grotere temperatuur-invloed dan de theorie aangeeft, zelfs wanneer rekening

¹⁾ J. Backhurst, Proc. Roy. Soc. of London (A), 102, 340, 1922.

²⁾ E. H. Collins, Phys. Review 14, 152, 1924.

³⁾ R. W. James, Phil. Magaz., March 1925, blz. 585.

⁴⁾ R. W. James, Manchester Memoirs, 71 (1926—27), blz. 8.

⁵⁾ E. Nies. Ann. d. Phys. 79, 673, 1926.

wordt gehouden met de door Waller aangegeven verdubbeling van M (de afwijking is natuurlijk nog groter, wanneer de door Debye gegeven waarde van M wordt gebruikt). In het algemeen wijzen dus de onderzoeken er op, dat de invloed van de temperatuur groter is dan de theorie aangeeft.

HOOFDSTUK II

Beschrijving der methode

Om het rekenen eenvoudiger te maken en de overzichtelijkheid te vergrooten wordt de berekening allereerst uitgevoerd voor een één-dimensionaal rooster. Gegeven is een lijn op gelijke afstanden bezet met atomen van gelijke massa. Wij denken ons de uiterste atomen of vastgehouden, of wel vrij. We onderstellen, dat een atoom door quasi-elastische krachten aan de twee naburige atomen gebonden is. Van een willekeurig atoom met rangnummer l wordt eerst berekend de kans dat, bij gegeven totale energie, dit atoom een uitwijking heeft gelegen tusschen u_l en $u_l + du_l$ of anders uitgedrukt: berekend wordt de fractie van een groote tijdsduur T (de tijd gedurende welke we het atoom waarnemen), waarin dit atoom zich bevindt tusschen u_l en $u_l + du_l$, afgezien van zijn snelheid en eveneens bij gegeven totale energie.

De massa van het atoom wordt nu verdeeld („uitgesmeerd”) met een dichtheid, die voor een bepaald lijnelement evenredig is met de voor dat lijnelement berekende waarschijnlijkheid. We laten nu een vlakke bundel evenwijdige Röntgenstralen opvallen en vragen de intensiteits-verdeeling der secundaire straling in dit vlak. Daar de waarneming over een lange tijd verloopt, zal de tijd, gedurende welke een bepaald atoom zich op een bepaald lijnelement bevindt, beantwoorden aan de daarvoor berekende tijd. Het verdeelen van de massa op de aangegeven wijze zal geoorloofd zijn, daar de totale intensiteit, afkomstig van een zeker lijnelement, een sommatie is van de partiele intensiteiten.

Evenals bij de vroegere onderzoeken zal ook hier de polarisatie-factor onafhankelijk van de inval- en waarnemingsrichting gesteld worden. De uitkomsten kunnen nu vergeleken worden met die van vroegere onderzoeken (Schrödinger, Kern).

Een volgende stap zal zijn, dat de atomen van het lineaire rooster

verschillend worden genomen. Alle atomen met oneven rangnummer en evenzoo alle atomen met even rangnummer zullen een onderling gelijke massa bezitten. Ook hier wordt bij gegeven energie de kans berekend op een bepaalde uitwijking. Het zal blijken, dat deze kans onafhankelijk is van de massa van het atoom. Bij het optische probleem zal het nu noodzakelijk zijn de atomen met verschillende massa ook een ongelijke polarisatie-factor toe te kennen. We zullen een door Waller geformuleerde stelling hier langs een andere weg terugvinden.

Daarna gaan we over tot het eenvoudig kubisch rooster, waarbij alle atomen gelijke massa hebben. Ook hier wordt de verdeelingsfunctie voor de massa van een atoom gevonden door de kans te bepalen, dat dit atoom, bij gegeven totale energie, componenten der uitwijking heeft, die gelegen zijn tusschen:

$$u_{lmn} \text{ en } u_{lmn} + du_{lmn}$$

$$v_{lmn} \text{ en } v_{lmn} + dv_{lmn}$$

$$w_{lmn} \text{ en } w_{lmn} + dw_{lmn}$$

waarbij l, m, n de rangnummers van het atoom zijn. Het optische probleem kan op dezelfde manier behandeld worden. De onderstellingen bij deze berekening zullen dezelfde zijn, als die waar Debye van uitgaat. De resultaten zullen worden vergeleken.

Om de invloed der bijzondere voorwaarden aan de rand te demonstreeren zullen daarna voor hetzelfde rooster formules voor de waarschijnlijkheid worden afgeleid bij bepaalde randvoorwaarden en onderstellingen omtrent de krachten die op een atoom werken ¹⁾.

Ook voor twee-atomige kristallen van het regulaire systeem kan de berekening op dezelfde manier uitgevoerd worden en evenals voor één-dimensionale twee-atomige kristallen kan bewezen worden, dat de kans, dat een atoom een bepaalde uitwijking heeft, onafhankelijk is van de massa.

Opgemerkt kan nog worden, dat formules gevonden zijn, die ons in staat stellen de gemiddelde uitwijking van een atoom te bepalen als functie van temperatuur en elastische grootheden.

Lindemann ²⁾ heeft een dimensie-formule voor de ultra-roode

¹⁾ Dezelfde onderstellingen als van M. Born u. Th. v. Kármán in Phys. Zeitschr. 13, 297, 1912.

²⁾ F. Lindemann, Phys. Zeitschr. 11, 609, 1910.

eigen-frequenties opgesteld, die een verband geeft tusschen deze frequentie en de smelttemperatuur, door aan te nemen dat het smelten dan begint, als de amplituden der trillingen zoo groot geworden zijn, dat naast elkaar liggende atomen botsen. Wij kunnen dan onze uitkomsten vergelijken met die van Lindemann.

Tenslotte zullen we de hier afgeleide formules gebruiken om de temperatuurafhankelijkheid van het geleidingsvermogen van metalen te berekenen op dezelfde manier als Houston dit uitgevoerd heeft ¹⁾. Deze maakt gebruik van de door Debije gegeven uitdrukking, zooals die gecorrigeerd is door Waller.

¹⁾ W. V. Houston, Zeitschr. f. Phys. 48, 449, 1928.

HOOFDSTUK III

Het lineaire rooster met gelijke atomen

1 — OPLOSSING DER BEWEGINGSVERGELIJKINGEN EN BEREKENING VAN DE ENERGIE

Gegeven is een lijn bezet met $N + 2$ atomen op gelijke afstand a , waarvan de uiterste atomen worden vastgehouden. Gevraagd wordt de kans dat, wanneer de atomen door quasi-elastische krachten aan elkaar gebonden zijn en de totale energie gegeven is, het 1^{de} atoom een uitwijking heeft, die gelegen is tusschen u_1 en $u_1 + du_1$.

Onderstellen we, dat de atomen met rangnummer 0 en $N + 1$ worden vastgehouden, dan krijgen we het volgende stelsel van bewegingsvergelijkingen:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_1 &= \alpha (u_2 - u_1) - \alpha (u_1 - u_0) \\ &\dots\dots\dots \\ m\ddot{u}_1 &= \alpha (u_{1+1} - u_1) - \alpha (u_1 - u_{1-1}) \dots\dots\dots (8) \\ &\dots\dots\dots \\ m\ddot{u}_N &= \alpha (u_{N+1} - u_N) - \alpha (u_N - u_{N-1}) \end{aligned}$$

waarin

$$u_0 = u_{N+1} = 0$$

Aan dit stelsel van vergelijkingen kan voldaan worden door

$$u_1 = U_1 e^{i\psi t}$$

Substitueeren we deze waarde voor u_1 in (8), dan zal daardoor een stelsel vergelijkingen ontstaan ter bepaling van $U_1, \dots, U_1, \dots, U_N$. Zal dit stelsel oplossingen bezitten, die van nul verschillend zijn, dan is het noodig, dat de determinant van de coëfficiënten verdwijnt, waardoor een n^{de} graadsvergelijking in ψ^2 bepaald is. Stellen we de n reële wortels voor door $\psi_1^2, \dots, \psi_s^2, \dots, \psi_N^2$, dan vinden we als algemeene oplossing:

$$u_1 = \sum_{s=1}^N A_s U_{1s} \cos (\psi_s t + \rho_s)$$

waarin A_s en ρ_s constanten zijn die alleen afhangen van het nummer s der trilling.

Zooals bekend verondersteld mag worden vindt men door voor een oogenblik over te gaan op het continu probleem (de aan beide uiteinden vastgekleemde snaar) dat:

$$v_s^2 = \frac{4\alpha}{m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}; \varphi = \frac{\pi s}{N+1}; s = 1, \dots, N \dots (9)$$

en eveneens dat de genormaliseerde eigenfuncties zijn:

$$U_{1s} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{1 \pi s}{N+1}, \dots (9')$$

zoodat de algemeene oplossing de vorm aanneemt:

$$u_1 = \sum_1^N A_s \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{1 \pi s}{N+1} \cos (v_s t + \rho_s) \dots (10)$$

De oplossing (10) kan als de algemeene oplossing beschouwd worden, daar de $2N$ constanten $A_1 \dots A_s \dots A_N, \rho_1 \dots \rho_s \dots \rho_N$ te bepalen zijn, wanneer van de N bewegelijke atomen op $t = 0$ gegeven zijn de grootte der uitwijkingen en snelheden.

Dezelfde resultaten kunnen ook verkregen worden door direkt in de bewegingsvergelijking van het l^{de} atoom

$$m \ddot{u}_1 = \alpha (u_{1+1} - u_1) - \alpha (u_1 - u_{1-1})$$

als oplossing

$$u_1 = A e^{i(vt + l\varphi)}$$

te substitueeren en v en φ zóó te bepalen, dat aan de bewegingsvergelijking wordt voldaan, dus

$$-mv^2 = \alpha (e^{\varphi} + e^{-\varphi} - 2)$$

$$v^2 = \frac{4\alpha}{m} \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Herhaalt zich een uitwijking na $N+1$ punten dan is dus $(N+1)\varphi = 2\pi$ en $(N+1)a = \lambda$ en dus $\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda}$.

De grootste golflengte is de golflengte van de „grondtoon” van de trillende atomenrij met vastgehouden eindpunten $\lambda_1 = (N+1)2a$. Daar het rooster met N bewegende atomen N vrijheidsgraden bezit, zal dus algemeen

$$\varphi_s = \frac{\pi s}{N+1} \text{ zijn } [s = 1, \dots, N].$$

We vinden dus oplossing (10) terug.

De totale energie van het rooster, samengesteld uit de potentieele en de kinetische energie, wordt voorgesteld door:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= V + T = \\ &= \frac{\alpha}{2} \left[u_1^2 + \dots + (u_1 - u_{1-1})^2 + (u_{1+1} - u_1)^2 + \dots + u_N^2 \right] + \\ &\quad + \frac{m}{2} \left[\dot{u}_1^2 + \dots + \dot{u}_1^2 + \dots + \dot{u}_N^2 \right].\end{aligned}$$

Stellen we nu in (10) $A_s \cos (v_s t + \varphi_s) = Q_s$ dan wordt

$$u_1 = \sum^s Q_s \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{1 \pi s}{N+1} = \sum^s Q_s U_{1s} \dots (10')$$

$$\dot{u}_1 = \sum^s \dot{Q}_s \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{1 \pi s}{N+1} = \sum^s \dot{Q}_s U_{1s}.$$

Gemakkelijk bewijst men nu dat:

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \sum^s v_s^2 Q_s^2 + \frac{m}{2} \sum^s \dot{Q}_s^2 \dots (11)$$

2 — AFLEIDING VAN DE FORMULE VOOR DE WAARSCHIJNLIJKHEID

Wij komen nu tot het probleem de in hfdst. II genoemde waarschijnlijkheid te bepalen, dat bij gegeven energie ε , de volgende ongelijkheid bestaat:

$$u_1 < \sum_s U_{1s} Q_s < u_1 + du_1 \dots (12)$$

afgezien van de snelheden der atomen en de uitwijkingen der overige atomen.

Wanneer we in een $2N$ -dimensionale ruimte $Q_1 \dots Q_s \dots Q_N$, $\dot{Q}_1 \dots \dot{Q}_s \dots \dot{Q}_N$ opvatten als coördinaten, dan is (11) de vergelijking van het $2N$ -dimensionale analogon van een ellipsoïde. Deze vergelijking brengen we op de vorm:

$$\frac{Q_1^2}{\frac{2\varepsilon}{mv_1^2}} + \dots + \frac{Q_N^2}{\frac{2\varepsilon}{mv_N^2}} + \frac{\dot{Q}_1^2}{\frac{2\varepsilon}{m}} + \dots + \frac{\dot{Q}_N^2}{\frac{2\varepsilon}{m}} = 1 \dots (I)$$

De vergelijkingen $\sum_s U_{1s} Q_s = u_1$ en $\sum_s U_{1s} Q_s = u_1 + du_1$ stellen $(2N - 1)$ dimensionale analoga van vlakken voor, in de „normaal vorm” geschreven, want:

$$U_{1s} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{l\pi s}{N+1} \text{ dus}$$

$$\sum_s U_{1s}^2 = \frac{2}{N+1} \sum_s \sin^2 \frac{l\pi s}{N+1} = 1.$$

Voluit geschreven luiden dus de vergelijkingen:

$$Q_1 \frac{\sin \frac{l\pi}{N+1}}{\sqrt{\frac{N+1}{2}}} + \dots + Q_N \frac{\sin \frac{l\pi N}{N+1}}{\sqrt{\frac{N+1}{2}}} = u_1 \dots \dots \dots \quad (\text{II})$$

$$Q_1 \frac{\sin \frac{l\pi}{N+1}}{\sqrt{\frac{N+1}{2}}} + \dots + Q_N \frac{\sin \frac{l\pi N}{N+1}}{\sqrt{\frac{N+1}{2}}} = u_1 + du_1 \dots \dots \quad (\text{II}')$$

De gevraagde waarschijnlijkheid wordt gevonden als quotient van de oppervlakte van de $2N$ -dimensionale elliptische schil door (II) en (II') uit (I) gesneden en de oppervlakte van de $2N$ -dimensionale ellipsoïde (I).

Dit wordt hieronder nader toegelicht.

Wanneer we echter de beperking invoeren dat de temperatuur zóó hoog is, dat van afwijkingen van de aequipartitie der energie mag afgezien worden — Schrödinger, met wiens uitkomsten voor het lineaire rooster we de onze willen vergelijken, maakt dezelfde onderstelling — dan kunnen we de waarschijnlijkheid gemakkelijker berekenen door aan de energie een kleine speling $d\varepsilon$ toe te laten. (als we later onze berekening bij het kubische rooster ook willen uitstrekken tot lage temperaturen zullen we voorzigtiger te werk dienen te gaan! zie hfdst. IV).

We bepalen nu de inhoud I_1 van het $2N$ -dimensionale ringvormige lichaam begrensd door (II), (II') en de $2N$ -dimensionale ellipsoïden (I) en (I'). De vergelijking, die de $2N$ -dimensionale ellipsoïde (I') voorstelt, volgt uit (I) door ε te vervangen door $\varepsilon + d\varepsilon$. Vervolgens bepalen we de inhoud I_2 van het $2N$ -dimensionale schilvormige lichaam, begrensd door de ellipsoïden (I) en (I').

De kans, dat het atoom met rangnummer 1 een uitwijking heeft, die gelegen is tusschen u_1 en $u_1 + du_1$, wordt dan weergegeven door

$$W = \frac{I_1}{I_2} \dots\dots\dots (13)$$

(voor een goed overzicht teekenden we in fig. 1 het analoge geval in het platte vlak).

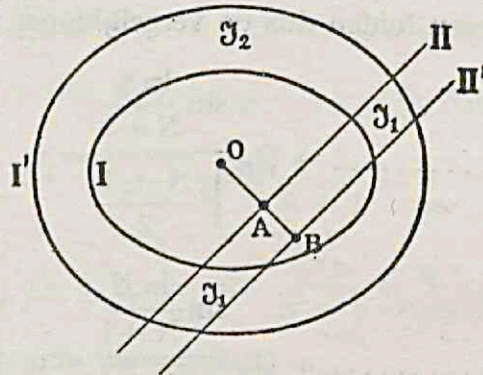


FIG. 1 $OA = u_1$
 $OB = u_1 + du_1$.

Dat (13) de te bepalen waarschijnlijkheid voorstelt volgt hieruit, dat volgens (12) de coördinaten $Q_1 \dots Q_s \dots Q_N$ zoodanige waarden moeten hebben, dat het phasenpunt gelegen is tusschen de $(2N - 1)$ dimensionale uitgebreidheden („vlakken”) (II) en (II') en daar bovendien de energie van het systeem ligt tusschen ϵ en $\epsilon + d\epsilon$ (een willekeurig kleine toename $d\epsilon$ is mogelijk, temperatuur hoog!) moet het phasenpunt eveneens gelegen zijn tusschen de $2N$ -dimensionale ellipsoïden (I) en (I'). Denken we ons nu de phasenpunten met constante dichtheid verdeeld tusschen de energie-vlakken (I) en (I'), terwijl in de geheele verdere phasenruimte de dichtheid $= 0$ is, dan volgt hieruit de juistheid van (13), daar de waarschijnlijkheid hier wordt weergegeven door de inhoudsverhouding der gebieden, die het phasenpunt bestrijken mag — wanneer voldaan is aan (12) — en die het phasenpunt bestrijken kan.

Ter berekening van I_1 bepalen we eerst de inhoud I van het lichaam, dat door (I) uit (II) wordt gesneden en dus begrensd wordt door een $(2N - 1)$ dimensionale ellipsoïde en daarna de toename

hiervan $\left(\frac{dI}{d\epsilon} d\epsilon \right)$ als ϵ met $d\epsilon$ toeneemt.

In een noot aan het einde van dit hoofdstuk zal bewezen worden, dat de inhoud van het stuk, dat door de ellipsoïde

$$\frac{x_1^2}{a_1^2} + \dots + \frac{x_s^2}{a_s^2} + \dots + \frac{x_N^2}{a_N^2} = 1$$

uit de $(N - 1)$ dimensionale uitgebreidheid

$$\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_s x_s + \dots + \alpha_N x_N = p$$

wordt gesneden, welk stuk begrensd wordt door een $(N - 1)$ -dimensionale ellipsoïde, een inhoud heeft, die gegeven wordt door:

$$I = \frac{\pi}{\Gamma\left(\frac{N+1}{2}\right)} \cdot \frac{a_1 \dots a_s \dots a_N}{K} \left(1 - \frac{p^2}{K^2}\right)^{\frac{N-1}{2}} \dots \quad (14)$$

waarin $\alpha_1 \dots \alpha_s \dots \alpha_N$ de richtingscosinus van de normaal en p de lengte van de loodlijn uit O op de $(N - 1)$ dimensionale uitgebreid voorstellen en

$$K^2 = \alpha_1^2 a_1^2 + \dots + \alpha_s^2 a_s^2 + \dots + \alpha_N^2 a_N^2 \dots \quad (14').$$

Volgens (14) vinden we dus voor de inhoud van het stuk door (I) uit (II) gesneden:

$$I = \frac{\pi}{\Gamma\left(\frac{2N+1}{2}\right)} \cdot \frac{\prod_1^N \sqrt{\frac{2\varepsilon}{mv_s^2}} \cdot \prod_1^N \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}}{K} \left(1 - \frac{u_1^2}{K^2}\right)^{\frac{2N-1}{2}}$$

waarin volgens (14')

$$K^2 = \sum_s \frac{2\varepsilon}{mv_s^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{l\pi s}{N+1}}{\frac{N+1}{2}}, \text{ omdat: } \alpha_{N+1} = \dots = \alpha_{2N} = 0.$$

Substitueeren we de waarde van v_s^2 uit (9) in de gevonden waarde voor K^2 , dan geeft dit:

$$K^2 = \frac{\varepsilon}{(N+1)\alpha} \sum_s \frac{\sin^2 \frac{l\pi s}{N+1}}{\sin^2 \frac{\pi s}{2(N+1)}}.$$

Nu is gemakkelijk te bewijzen, dat

$$\frac{\sin 2l \cdot \frac{\pi s}{2(N+1)}}{2 \sin \frac{\pi s}{2(N+1)}} = \cos (2l-1) \frac{\pi s}{2(N+1)} + \cos (2l-3) \frac{\pi s}{2(N+1)} + \dots + \cos \frac{\pi s}{2(N+1)}.$$

Voeren we dit in de voorgaande formule in, dan krijgt deze de vorm:

$$K^2 = \frac{4\epsilon}{\alpha(N+1)} \sum_s \left[\cos \frac{(2l-1)\pi s}{2(N+1)} + \dots + \cos \frac{\pi s}{2(N+1)} \right]^2 \dots (15)$$

Hierin treden op sommaties van de vorm $\sum_s \cos^2 \frac{k\pi s}{2(N+1)}$ en van de vorm $\sum_s 2 \cos \frac{k\pi s}{2(N+1)} \cos \frac{k'\pi s}{2(N+1)}$, waarin k en k' oneven getallen zijn en $k \neq k'$.

Nu is $\sum_s \cos^2 \frac{k\pi s}{2(N+1)} = \frac{N}{2}$, en omdat er uit (15) 1 sommaties over de quadraten voortkomen, leveren deze in totaal een bijdrage, die gelijk is aan: $1 \cdot \frac{N}{2}$.

Verder is

$\sum_s 2 \cos \frac{k\pi s}{2(N+1)} \cos \frac{k'\pi s}{2(N+1)} = -1$. Na quadrateering ontstaan in (15): $[(1-1) + (1-2) + \dots + 1] = \frac{1}{2} 1(1-1)$ dubbele producten. De bijdrage dezer dubbele producten is dus gelijk aan: $-\frac{1}{2} 1(1-1)$.

Deze resultaten samenvattend, vinden we dus voor K^2 de volgende waarde:

$$K^2 = \frac{4\epsilon}{\alpha(N+1)} \left[1 \frac{N}{2} - \frac{1}{2} 1(1-1) \right] = \frac{2\epsilon}{\alpha(N+1)} 1 \left[(N+1) - 1 \right] (15')$$

Substitueeren we deze waarde in de uit (14) gevonden uitdrukking voor I , dan gaat deze over in:

$$\begin{aligned}
&= \frac{\pi^{\frac{2N-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{2N+1}{2}\right)} \cdot \frac{\left(\frac{2}{m}\right)^N \varepsilon^N \prod_s \frac{1}{v_s}}{\left\{ \frac{2}{\alpha(N+1)} 1(N+1-1) \right\}^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}} \left(1 - \frac{u_1^2}{\frac{2\varepsilon}{(N+1)\alpha} 1(N+1-1)} \right) \\
&= Z_1 \cdot \varepsilon^{\frac{2N-1}{2}} \left(1 - \frac{Z_2}{\varepsilon} \right)^{\frac{2N-1}{2}},
\end{aligned}$$

waarbij de hier ingevoerde grootheden Z_1 en Z_2 , die ε niet bevatten, gevonden worden door vergelijking met de vorige regel.

Volgens de aangegeven methode bepalen we nu de toename van I als ε met de toeneemt dus,

$$\frac{dI}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{2N-1}{2} Z_1 \varepsilon^{\frac{2N-3}{2}} \left(1 - \frac{Z_2}{\varepsilon} \right)^{\frac{2N-3}{2}} d\varepsilon.$$

Tenslotte vinden we dus:

$$I_1 = \frac{2N-1}{2} Z_1 \varepsilon^{\frac{2N-3}{2}} \left(1 - \frac{Z_2}{\varepsilon} \right)^{\frac{2N-3}{2}} d\varepsilon du_1.$$

Om de in (13) optredende I_2 te vinden, berekenen we eerst de inhoud I' van het lichaam, dat begrensd wordt door de ellipsoïde (I) volgens de bekende formule.

$$I' = \frac{\pi^{\frac{2N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{2N+2}{2}\right)} \prod_1^{2N} a_s$$

waarin $\prod_1^{2N} a_s$ het product van de halve assen voorstelt. Toepassing van deze formule geeft:

$$I' = \frac{\pi^{\frac{2N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{2N+2}{2}\right)} \left(\frac{2}{m}\right)^N \prod_1^N \frac{1}{v_s} \cdot \varepsilon^N,$$

waaruit I_2 gevonden wordt door de toename te berekenen van I' als ε met $d\varepsilon$ toeneemt

$$I_2 = \frac{dI'}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi^N}{\Gamma(N+1)} \left(\frac{2}{m}\right)^N \prod_{s=1}^N \frac{1}{v_s} \cdot N\varepsilon^{N-1} d\varepsilon.$$

De gevonden waarden voor I_1 en I_2 substitueeren we in (13), terwijl voor Z_1 en Z_2 de oorspronkelijke waarden weer in de plaats gesteld worden. We vinden dan:

$$W = \frac{\pi^{\frac{2N-1}{2}}}{\pi^N} \cdot \frac{\Gamma(N+1)}{\Gamma\left(\frac{2N+1}{2}\right)} \frac{2N-1}{2N} \cdot \frac{\left\{1 - \frac{\alpha(N+1)}{2\varepsilon l(N+1-1)} u_1^2\right\}^{\frac{2N-3}{2}}}{\left\{\frac{2}{\alpha(N+1)} l(N+1-1)\right\}^{\frac{1}{2}}} du_1 =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(N+1)}{\Gamma\left(\frac{2N+1}{2}\right)} \frac{2N-1}{2N} \sqrt{\frac{\alpha(N+1)}{2\varepsilon l(N+1-1)}} \left[1 - \frac{\alpha(N+1)}{2\varepsilon l(N+1-1)} u_1^2\right]^{\frac{2N-3}{2}} du_1$$

Deze formule kunnen we in een veel eenvoudiger vorm brengen, wanneer we bedenken, dat het aantal atomen N van het rooster zéér groot is, zoodat we

$$\left\{1 - \frac{\alpha(N+1)}{2\varepsilon l(N+1-1)} u_1^2\right\}^{\frac{2N-3}{2}}$$

door logarithmische ontwikkeling op de vorm

$$e^{-\frac{2N-3}{2} \frac{\alpha(N+1)}{2\varepsilon l(N+1-1)} u_1^2}$$

kunnen brengen, terwijl we tevens, ook vanwege de zéér groote waarde van N de factor

$$\frac{\Gamma(N+1)}{\Gamma\left(\frac{2N+1}{2}\right)}$$

kunnen vereenvoudigen door toepassing van de formule van Stirling:

$\frac{\Gamma(N+1)}{\Gamma\left(N+\frac{1}{2}\right)} = \left[\left(1 - \frac{1}{2N}\right)^{2N}\right]^{-\frac{1}{2}}$ en voor N zéér groot hiervoor geschreven kan worden $e^{\frac{1}{2}}$, daar

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{1}{2N}\right)^{2N} = e^{-1}.$$

Voeren we deze benaderde waarden in, dan vinden we

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2N-1}{2N} \sqrt{\frac{\alpha N(N+1)}{2\epsilon l(N+1-1)}} e^{-\frac{2N-3}{2} \cdot \frac{\alpha(N+1)}{2\epsilon l(N+1-1)} u_1^2} du_1$$

of eveneens omdat N een zéér groot getal is:

$$W = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\alpha(N+1)^2}{2\epsilon l(N+1-1)}} e^{-\frac{\alpha(N+1)^2}{2\epsilon l(N+1-1)} u_1^2} du_1$$

of

$$W = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 \quad \dots\dots\dots (16)$$

als

$$h_1 = (N+1) \sqrt{\frac{\alpha}{2\epsilon l(N+1-1)}}$$

Dat de benaderingen tot een goede orde zijn uitgevoerd moge blijken uit het feit, dat

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 = 1.$$

Uit (16) blijkt, dat voor een bepaald rooster, met een gegeven energie, de kans op een bepaalde uitwijking alleen afhangt van het rangnummer van het atoom. Om te zien welke atomen het sterkst om hun evenwichtsstand trillen, bepalen we het gemiddelde kwadraat van de uitwijking:

$$\overline{u_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h_1^2 u_1^2} u_1^2 du_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1} = \frac{1}{2h_1^2} = \frac{\epsilon l(N+1-1)}{\alpha(N+1)^2},$$

waarmede dus $\overline{u_1^2}$ als functie van l bepaald is. Deze functie heeft een maximum-waarde voor $l = \frac{N+1}{2}$, waaruit dus blijkt, dat $\overline{u^2}$ voor het middelste atoom het grootst is, naar de randen afneemt, terwijl voor $l=0$ en $l=N+1$, dus voor de beide uiterste atomen, $\overline{u^2} = 0$, zooals te verwachten was.

3 — ANDERE AFLEIDING VAN DEZELFDE FORMULE

Een andere berekeningswijze om tot hetzelfde resultaat te komen als in (16) zullen we in het kort aangeven, zonder de berekeningen in zijn geheel weer te geven.

Wij kunnen om de genoemde waarschijnlijkheid te vinden ook bepalen

$$\frac{1}{T} \int_0^T dt$$

waar t gebonden is door de voorwaarde:

$$u_1 - du_1 < \sum_s A_s U_{1s} \cos(v_s t + \rho_s) < u_1 + du_1 \dots (17)$$

waarmee de fractie van de tijd T berekend wordt, waarin het atoom met rangnummer l een uitwijking heeft gelegen tusschen $u_1 - du_1$ en $u_1 + du_1$.

Om bovengenoemde integraal te bepalen maken we gebruik van de bekende integraal:

$$\begin{aligned} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega}{\omega} \cos k\omega \, d\omega &= 0 \text{ voor } k > 1 \text{ } k < -1 \\ &= \frac{1}{2} \text{ „ } k = \pm 1 \\ &= 1 \text{ „ } -1 < k < 1. \end{aligned}$$

Uit voorwaarde (17) volgt:

$\Sigma < u_1 + du_1$, waarbij dus begrijpelijkerwijze Σ staat voor $\sum_s A_s U_{1s} \cos(v_s t + \rho_s)$.

Dus

$\frac{\Sigma - u_1}{du_1} < 1$, eveneens $\frac{\Sigma - u_1}{du_1} > -1$ uit de andere voorwaarde.

Hieruit volgt:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin \omega}{\omega} \cos \frac{\Sigma - u_1}{du_1} \omega \, d\omega = 1$$

wanneer voldaan is aan (17), terwijl voor alle andere waarden van Σ — d. w. z. als het atoom zich bevindt buiten het gewenschte

gebied — de integraal gelijk is aan nul. Voor de fractie van de lange tijd T , die we willen berekenen vinden we dus:

$$W_A = \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^\infty \frac{\sin \omega}{\omega} \cos \frac{\sum_s A_s U_{1s} \cos (v_s t + \rho_s) - u_1}{du_1} \omega d\omega.$$

De waarschijnlijkheid wordt genoteerd als W_A , omdat het de waarschijnlijkheid is bij een gegeven stel waarden $A_1 \dots A_s \dots A_N$.

Het zal belangrijker zijn — en in overeenstemming met de in de vorige paragraaf gegeven afleiding — de waarschijnlijkheid te bepalen voor waarden van $A_1 \dots A_s \dots A_N$, die alleen gebonden zijn door de eisch, dat de energie een constante gegeven waarde heeft.

Volgens (11) is

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \sum_s v_s^2 \left(Q_s^2 + \frac{\dot{Q}_s^2}{v_s^2} \right).$$

Nu is

$$Q_s = A_s \cos (v_s t + \rho_s) \text{ dus } \dot{Q}_s = -A_s v_s \sin (v_s t + \rho_s)$$

en dus

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \sum_s v_s^2 A_s^2 = \sum_s v_s'^2 A_s^2.$$

Laten we nu aan de energie evenals in de vorige paragraaf een speling toe van $d\varepsilon$, dan zal dus voor W kunnen geschreven worden:

$$W = \frac{\int_{\sum v_s'^2 A_s^2 = \varepsilon}^{\sum v_s'^2 A_s^2 = \varepsilon + d\varepsilon} W_A \cdot dA_1 \dots dA_s \dots dA_N}{\int_{\sum v_s'^2 A_s^2 = \varepsilon}^{\sum v_s'^2 A_s^2 = \varepsilon + d\varepsilon} dA_1 \dots dA_s \dots dA_N}$$

Daar de uitwerking hiervan ongeveer langs dezelfde weg verloopt als in § 2, vermelden we alleen het resultaat, dat ook hier alleen in deze vorm bereikt wordt, door gebruik te maken van de eigenschap, dat N een zeer groot getal is. We vinden

$$W = \frac{2h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1$$

waarin de letters dezelfde beteekenis hebben als in (16).

Dat hier een waarde voor de waarschijnlijkheid W gevonden wordt, tweemaal zoo groot als de in (16) gegeven waarde, is een

gevolg daarvan, dat het interval waarin het atoom moet liggen tweemaal zoo groot is genomen, er is immers bepaald de waarschijnlijkheid dat het atoom een uitwijking heeft gelegen tusschen $u_1 - du_1$ en $u_1 + du_1$, terwijl bij de afleiding van (16) werd bepaald de waarschijnlijkheid, dat de uitwijking is gelegen tusschen u_1 en $u_1 + du_1$.

4 — INVLOED DER WARMTEBEWEGING OP DE INTERFERENTIE-VERSCHIJNSELEN.

In de + Y-richting wordt het „kristal” gedurende lange tijd bestraald met Röntgenstraling, waarvan de golflengte λ is.

Wij willen nu de intensiteitsverdeling bepalen in het X-Y-vlak. Daartoe berekenen we de gemiddelde intensiteit gedurende de tijd van waarneming (= tijd van bestraling) in een willekeurig punt P, waarvan de afstand tot de oorsprong groot is t.o.v. de lengte van de atomenrij. (zie fig. 2.).

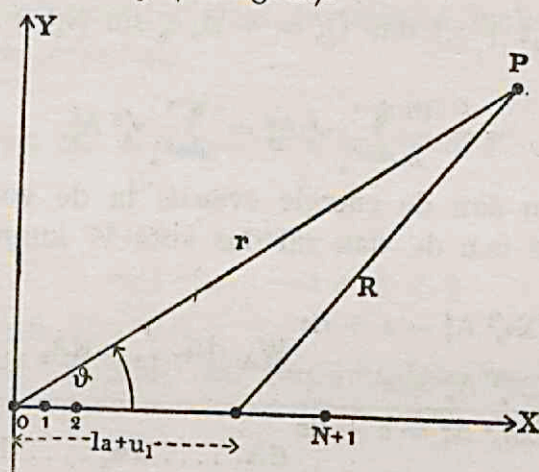


FIG. 2

De massa m van het l^{de} atoom wordt verdeeld met een dichtheid bepaald door (16) (zie hoofdst. II). Op het lijnelement du_1 bedraagt dus de aanwezige massa ¹⁾:

$$\frac{mh_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1.$$

¹⁾ $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mh_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 = m$, zooals noodzakelijk is.

Voor de amplitudo der straling in P opgewekt door de massa van het genoemde element kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} & \frac{A'}{r} \cdot \frac{mh_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} e^{ixct} e^{-ixr} e^{ix \frac{x}{r} (la + u_1)} du_1 = \\ & = \frac{A}{r} \cdot \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} e^{ixct} e^{-ixr} e^{ix \cos \vartheta (la + u_1)} du_1. \end{aligned}$$

waarin

$$R = r - \frac{x}{r} (la + u_1)$$

is gesteld en dus

$$\left(\frac{la + u_1}{r} \right)^2 \text{ t.o.v. } 1 \text{ is verwaarloosd } ^1).$$

Verder is $x = \frac{2\pi}{\lambda}$ en c de lichtsnelheid. Zooals reeds eerder is opgemerkt, wordt A onafhankelijk van de inval- en waarnemingsrichting genomen.

Voor de amplitudo van de door het geheele „kristal” in P teweeggebrachte straling vinden we dus,

$$\frac{A}{r} e^{-ixr} \cdot e^{ixct} \sum_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} e^{ix \cos \vartheta (la + u_1)} du_1$$

De gezochte gemiddelde intensiteit vinden we hieruit door met de toegevoegd complexe waarde te vermenigvuldigen:

$$\begin{aligned} J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_1 \sum_{1'} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} \cdot \frac{h_{1'}}{\sqrt{\pi}} e^{-h_{1'}^2 u_{1'}^2} \cdot \\ \cdot e^{ix \cos \vartheta (1-1') a} e^{ix \cos \vartheta (u_1 - u_{1'})} du_1 du_{1'} \end{aligned}$$

Ter vergelijking met de door Debije in (3) gegeven formule ²⁾ brengen we de voor J_m gevonden uitdrukking in de vorm:

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_1 \sum_{1'} e^{ix \cos \vartheta (1-1') a} \cdot \frac{M}{e}.$$

¹⁾ E. Schrödinger l.c., blz. 80.

²⁾ l. c. blz. 53.

en dus

$$e^M = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa \cos \vartheta (u_1 - u_{1'})} \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 \frac{h_{1'}}{\sqrt{\pi}} e^{-h_{1'}^2 u_{1'}^2} du_{1'}$$

Alleen als $u_{1'} = u_1$ of, wat hetzelfde beteekent, als $l = l'$, wordt

$$e^M = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 \right]^2 = 1 \text{ en dus } M = 0.$$

Voor $l \neq l'$:

$$\begin{aligned} e^M &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa \cos \vartheta u_1} \cdot \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_1^2} du_1 \times \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\kappa \cos \vartheta u_{1'}} \frac{h_{1'}}{\sqrt{\pi}} e^{-h_{1'}^2 u_{1'}^2} du_{1'} = \\ &= e^{-\frac{\kappa^2 \cos^2 \vartheta}{4} \left[\frac{1}{h_1^2} + \frac{1}{h_{1'}^2} \right]} = \\ &= e^{-\frac{\kappa^2 \cos^2 \vartheta}{4} \frac{2\varepsilon}{\alpha(N+1)^2} [(l+l')(N+1) - (l^2 + l'^2)]} = \\ &= e^{-\frac{\kappa^2 \cos^2 \vartheta \cdot \varepsilon}{2\alpha(N+1)} \left[1 + l' - \frac{l^2 + l'^2}{N+1} \right]}. \end{aligned}$$

Voeren we nu voor de energie ε de waarde NkT in — wat dus in zich sluit, dat de uitkomsten alleen beteekenis hebben voor zóó hooge temperaturen, dat we van een afwijking van de aequipartitie der energie af kunnen zien — dan kunnen we, als we, met het oog op de groote waarde van N , voor $\frac{N}{N+1} \rightarrow 1$ schrijven,

e^M op de vorm brengen:

$$e^M = e^{-\frac{kT}{2\alpha} \kappa^2 \cos^2 \vartheta \left[1 + l' - \frac{l^2 + l'^2}{N+1} \right]}$$

en dus

$$-M = \frac{kT}{2\alpha} \kappa^2 \cos^2 \vartheta \left[1 + l' - \frac{l^2 + l'^2}{N+1} \right] \dots\dots\dots (17)$$

als $l \neq l'$ en $M = 0$ voor $l = l'$.

Kern heeft in zijn kritiek op het werk van Schrödinger, eveneens voor het geval van vaste randpunten, voor M afgeleid ¹⁾:

$$-M = \frac{kT}{2\alpha} x^2 \cos^2 \vartheta \left[|1 - l'| - \frac{(1 - l')^2}{N + 1} \right] \dots\dots (17')$$

We vinden dus, evenals Schrödinger-Kern, dat de factor, die voor een interfereerend tweetal atomen de afhankelijkheid van de temperatuur meet, afhankelijk is van de indices der atomen, in tegenstelling met Debije, waar juist gevonden wordt, dat M onafhankelijk is van de indices. Later komen we hierop terug.

Zooals uit de uitdrukking en(17) en (17') blijkt, vinden we, dat de afhankelijkheid van de indices anders is. Hierover enkele opmerkingen.

In de uitdrukking, die Kern geeft, is de factor M voor een bepaald atomen-paar, bij constante waarde van $|1 - l'|$, steeds dezelfde d.w.z. verschillende tweetallen van atomen leveren dezelfde bijdrage tot de intensiteit, onverschillig waar ze gelegen zijn.

Nu is het duidelijk dat de invloed van de temperatuur des te groter is naarmate $|M|$ groter en dus e^M kleiner is ²⁾.

Gemakkelijk is te bewijzen dat uit (17) volgt, dat $|M|$ des te groter is, bij vastgehouden $|1 - l'|$, naarmate zoowel l als l' minder van $\frac{N+1}{2}$ verschillen (dat $N+1$ even wordt genomen heeft natuurlijk geen wezenlijke beteekenis). Om een bepaald voorbeeld te geven (fig. 3).

$$\left| M \left(l = \frac{N+1}{2}, l' = \frac{N+1}{2} + 2p \right) \right| < \left| M \left(l = \frac{N+1}{2} - p, l' = \frac{N+1}{2} + p \right) \right|$$

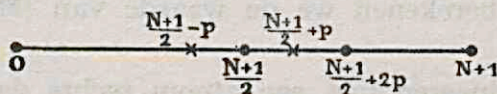


FIG. 3

zooals bij substitutie gemakkelijk blijkt.

¹⁾ l. c. blz. 341. Bij Kern bestaat de atomenrij uit N punten. In zijn formule staat dan ook $N - 1$ op de plaats waar hier $N + 1$ geschreven is.

²⁾ Uit (7), (7'), (7'') op blz. 6 blijkt dat bij het groter worden van $|M|$ een groter gedeelte van de interferentie-intensiteit wordt omgezet in verstrooide straling.

Hoe meer nu het tweetal atomen, waarvan de indices $2p$ verschillen, naar de rand toe wordt genomen, des te kleiner wordt $|M|$.

Dat een interfereerend paar atomen op een bepaalde afstand gelegen, in de buurt van het middelste atoom, meer gestoord wordt door de warmtebeweging dan een atomenpaar, waarvan de indices hetzelfde verschil hebben, in de buurt van de rand, is fysisch wel duidelijk, daar toch, zooals uit de waarde voor $\bar{u}_1^2$

op blz. 25 bleek, $\bar{u}_1^2$ voor $l = \frac{N+1}{2}$ een maximum heeft d.w.z.

de in het midden gelegen atomen hebben een sterkere warmtebeweging dan die aan de rand.

In zijn antwoord op de kritiek door Kern uitgeoefend, maakt Schrödinger de opmerking ¹⁾, dat het resultaat, dat de verzwakingsfactor voor één atomen-paar e^M (hier dus voor M de waarde (17') te nemen) weer toeneemt, als de afstand der atomen de halve lengte der atomenrij overschrijdt ($|M|$ wordt dan weer kleiner), fysisch „onsinnig” is, dat nl. verder gelegen punten weer „beter interfereeren” zouden. Volgens Schrödinger komt dit resultaat tot stand, doordat het uitgangspunt, vaste randpunten, niet is te realiseeren.

De waarde van de opmerking uit de laatste zin daargelaten, geeft de waarde $|M|$ uit (17) een uitkomst, die fysisch heel begrijpelijk is.

Beschouwen we een atoom links van het middelste gelegen

$\left(1 < \frac{N+1}{2}\right)$ en berekenen we de waarde van $|M|$, wanneer we

dit atoom combineeren met een atoom rechts daarvan gelegen. Laten we nu l' toenemen, dan groeit $|M|$ zóó lang tot het middelste

atoom bereikt is $\left(l' = \frac{N+1}{2}\right)$, daarna neemt, als l' steeds $\frac{N+1}{2}$

meer overtreft, $|M|$ weer af.

¹⁾ l.c. noot op blz. 500.

Dat volgens (17') de atomen a en b het „slechtst interfereeren”, dat dus atomen, hetzij links, hetzij rechts van b, met a gecombineerd meer tot de intensiteit bijdragen is onverklaarbaar. (Zie fig. 4).

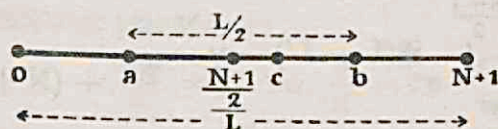


FIG. 4

Volgens (17) echter heeft de overgang van „slechter tot beter interfereeren” plaats bij het middelste atoom. Dat nu a en c slechter dan a en b interfereeren niettegenstaande de kleinere afstand is te verklaren doordat de warmtebeweging op c meer invloed heeft dan op b.

Tenslotte moge als contrôle op de berekening vermeld worden, dat (zie fig. 5):

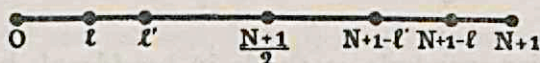


FIG. 5

$$M(l, l') = M(N+1-l, N+1-l')$$

wat zonder meer duidelijk is.

Stellen we

$$\kappa \alpha \cos \vartheta = \beta$$

$$\frac{kT}{2\alpha} \kappa^2 \cos^2 \vartheta = \gamma$$

$$l - \frac{N+1}{2} = L \text{ en } l' - \frac{N+1}{2} = L'$$

dan is de uitdrukking voor de gemiddelde intensiteit in een bepaalde richting ¹⁾.

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_{L=-\frac{N+1}{2}}^{+\frac{N+1}{2}} \sum_{L'=-\frac{N+1}{2}}^{+\frac{N+1}{2}} e^{i\beta(L-L') - \gamma \frac{N+1}{2}} + \gamma \frac{L^2 + L'^2}{N+1} + (N+2) \frac{A^2}{r^2} \quad (18)$$

(het even-zijn van $N+1$ heeft natuurlijk geen wezenlijke betekenis).

¹⁾ Het ' bij de sommaties beteekent, dat $L = L'$ uitgesloten wordt.

Voeren we geen speciale randvoorwaarden in, dan wordt door $\frac{L}{N+1} \rightarrow 0$ en $\frac{L'}{N+1} \rightarrow 0$ uit (18) afgeleid

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_L^{\frac{N+1}{2}} \sum_{L'}^{\frac{N+1}{2}} e^{i\beta(L-L') - \gamma \frac{N+1}{2}} + (N+2) \frac{A^2}{r^2} \quad (18')$$

Evenals Debije vinden we dus nu dat de verzwakkingsfactor onafhankelijk is van de indices van het interfereerende atomenpaar.

Tevens blijkt dat (18') alleen streng geldig is voor een oneindige afstand bestraald oneindig lineair kristal. Wordt een kristal over de geheele lengte bestraald dan hebben de randvoorwaarden op de te verwachten intensiteit, zooals blijkt uit (18) en (18'), een wezenlijke invloed.

Langs andere weg komen we dus tot dezelfde conclusie als Kern ¹⁾.

Hoewel de hier gevolgde methode in hoofdzaak hetzelfde resultaat geeft als de berekening van Schrödinger-Kern, die de door Debije aangegeven weg volgen ²⁾, blijkt zij toch de fijnere details beter weer te geven.

In het volgende hoofdstuk zullen we dan ook bij lage temperaturen een meer wezenlijk verschil vinden met de theorie van Debije.

Noot bij formule (14), § 2.

We gaan er thans toe over de op pg. 21 ingevoerde formule (14) te bewijzen. Gevraagd wordt de inhoud te bepalen van het stuk, dat de ellipsoïde

$$\frac{x_1^2}{a_1^2} + \dots + \frac{x_s^2}{a_s^2} + \dots + \frac{x_n^2}{a_n^2} = 1 \dots\dots\dots (I)$$

snijdt uit de $(n-1)$ dimensionale uitgebreidheid

$$\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_s x_s + \dots + \alpha_n x_n = p \quad (II)$$

Dit stuk wordt begrensd door een $(n-1)$ dimensionale ellipsoïde. Door de transformatie $x_1 = a_1 \xi_1 \dots x_s = a_s \xi_s \dots x_n = a_n \xi_n$ gaan deze vergelijkingen over in:

$$\xi_1^2 + \dots + \xi_s^2 + \dots + \xi_n^2 = 1 \quad (I')$$

en $\alpha_1 a_1 \xi_1 + \dots + \alpha_s a_s \xi_s + \dots + \alpha_n a_n \xi_n = p$

¹⁾ l. c. blz. 342.

²⁾ l. c. blz. 80.

(I') is de vergelijking van het n -dimensionale analogon van een bol. De tweede vergelijking brengen we op de „normaalkorm” door elke term te deelen door

$$K = \sqrt{\sum_s \alpha_s^2 a_s^2}$$

zoodat deze vergelijking, wanneer we

$$\frac{\alpha_s a_s}{K} = \beta_s \quad \text{en} \quad \frac{P}{K} = P$$

stellen de vorm aanneemt:

$$\beta_1 \xi_1 + \dots + \beta_s \xi_s + \dots + \beta_n \xi_n = P \quad (\text{II}')$$

waarin $\beta_1 \dots \beta_s \dots \beta_n$ de richtingscosinus van de normaal op (II') voorstellen.

Voor de inhoud van de $(n-1)$ dimensionale bol door (I') uit (II') gesneden vinden we:

$$I' = \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} (1 - P^2)^{\frac{n-1}{2}}$$

Voor de inhoud van het stuk door (I) uit (II) gesneden

$$I = \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} (1 - P^2)^{\frac{n-1}{2}} S.$$

waarbij de factor S bepaald wordt door de wijze waarop het volume-element getransformeerd wordt door de overgang van coördinaten x op coördinaten ξ .

Om het nieuwe volume-element te vinden maken we gebruik van bekende formules¹⁾. We zullen ons doel eveneens bereiken, wanneer we S berekenen voor het geval het „vlak” (II) evenwijdig aan zichzelf verplaatst wordt naar de oorsprong van het coördinatenstelsel, daar een translatie van het ξ -coördinatenstelsel het volume-element onveranderd laat.

Voor de inhoud van het stuk door de ellipsoïde (I) uit

$$\alpha_1 x_1 + \dots + \alpha_s x_s + \dots + \alpha_n x_n = 0 \quad (\text{III})$$

gesneden, vinden we dus, door in de voor I gevonden waarde $p = 0$ te stellen.

$$I'' = \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} S.$$

¹⁾ Vergelijk bijv.: L. S. Ornstein, Toepassing der Statistische Mechanica van Gibbs op moleculair-theoretische vraagstukken. Diss. Leiden 1908, pg. 24 e.v. De hier gegeven berekening is analoog met de daar uitgevoerde.

Dezelfde inhoud bepalen we nu langs een andere weg, zonder over te gaan op ξ -coördinaten.

De inhoud van het stuk door (I) uit (III) gesneden wordt gegeven door:

$$V' = \frac{\pi \frac{n-1}{2}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} Q$$

als Q het product der halve assen voorstelt van de $(n-1)$ dimensionale ellipsoïde, die het bedoelde stuk begrenst.

De inhoud van een parallelipedum op halve toegevoegde middellijnen van de ellipsoïde (I) beschreven is ten eerste gelijk aan $a_1 \times \dots \times a_s \dots \times a_n$, doch ook gelijk aan de inhoud van een parallelipedum op halve toegevoegde middellijnen der $(n-1)$ dimensionale ellipsoïde beschreven — waarvan de inhoud juist het product Q is — vermenigvuldigd met de loodlijn l uit het snijpunt van de aan (III) toegevoegde middellijn met (I), op (III) neergelaten.

Dus $a_1 \dots a_s \dots a_n = lQ$.

Wanneer men de coördinaten van het punt, waar de aan (III) toegevoegde middellijn (I) snijdt, $x_1 \dots x_s \dots x_n$ noemt, heeft men

$$x_1 = \tau a_1^2 \alpha_1 \dots x_s = \tau a_s^2 \alpha_s \dots x_n = \tau a_n^2 \alpha_n$$

omdat de vergelijkingen van de genoemde middellijn gegeven worden door:

$$\frac{x_1}{a_1^2 \alpha_1} = \dots = \frac{x_s}{a_s^2 \alpha_s} = \dots = \frac{x_n}{a_n^2 \alpha_n}.$$

De grootheid τ is dus te bepalen uit:

$$\tau^2 [\alpha_1^2 a_1^2 + \dots + \alpha_s^2 a_s^2 + \dots + \alpha_n^2 a_n^2] = 1$$

omdat de coördinaten van het snijpunt moeten voldoen aan de vergelijking van de ellipsoïde (I).

Hieruit blijkt dus dat $\tau = \frac{1}{K}$.

Stelt men de lengte van de aan (III) toegevoegde halve middellijn voor door ρ en de hoek tusschen de normaal op (III) en deze middellijn voor door φ , dan heeft men voor l de betrekking.

$$l = \rho \cos \varphi$$

De richtingscosinus van de normaal op (III) zijn $\alpha_1 \dots \alpha_s \dots \alpha_n$, van de toegevoegde middellijn $\frac{x_1}{\rho} \dots \frac{x_s}{\rho} \dots \frac{x_n}{\rho}$ of $\frac{a_1^2 \alpha_1}{K\rho} \dots \frac{a_s^2 \alpha_s}{K\rho} \dots \frac{a_n^2 \alpha_n}{K\rho}$.

Men vindt voor $\cos \varphi$:

$$\cos \varphi = \frac{a_1^2 \alpha_1^2 + \dots + a_s^2 \alpha_s^2 + \dots + a_n^2 \alpha_n^2}{K\rho} = \frac{K^2}{K\rho} = \frac{K}{\rho}$$

waaruit blijkt dat $l = K$ en dus

$$Q = \frac{a_1 \dots a_s \dots a_n}{K}$$

We vinden dus beide waarden voor I'' aan elkaar gelijkstellende,

$$\frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \cdot \frac{a_1 \dots a_s \dots a_n}{K} = \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} S.$$

$$S = \frac{a_1 \dots a_s \dots a_n}{K}$$

Voor de gevraagde inhoud dus,

$$I = \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} (1 - P^2)^{\frac{n-1}{2}} \frac{a_1 \dots a_s \dots a_n}{K}$$

waarin $P = \frac{P^2}{K^2}$ en $K^2 = \alpha^2 a_1^2 + \dots + \alpha_s^2 a_s^2 + \dots + \alpha_n^2 a_n^2$.

HOOFDSTUK IV

Het kubisch rooster met gelijke atomen

Naar aanleiding van de uitkomsten van het vorige hoofdstuk zou het voor de hand liggen nu voor het drie-dimensionaal kristal, eveneens voor bepaalde randvoorwaarden, de intensiteitsberekening uit te voeren.

De formules worden dan echter zóó gecompliceerd, dat dan alleen voor de atomen uit het midden van het kristal de sommaties uit te voeren zijn. Voor die atomen kunnen echter even goed — vgl. (18) en (18') — de uitkomsten afgeleid worden zonder speciale randvoorwaarden in te voeren.

We zullen daarom in hfdst. IV, om onze berekeningswijze met die van Debije te vergelijken, van dezelfde onderstellingen — waaronder „geen randvoorwaarden” — als deze uitgaan.

Aan het eind van dit hoofdstuk zullen we dan een kort overzicht van de uitkomsten geven, die we vonden bij bepaalde randvoorwaarden.

1 — DE INVOERING VAN NORMAAL-COÖRDINATEN

De onderstellingen, waarvan wij uitgaan, zijn op een enkele uitzondering na dezelfde als die van Debije. Wij beperken ons nl. direct tot een kristal van het regulaire systeem, daar toch ook Debije, wil hij uitdrukkingen geven, die voor een experimentele toetsing bruikbaar zijn, tenslotte zijn uitkomsten tot dit systeem beperken moet.

Wij beschouwen dus een „eenvoudig” kubisch rooster met N atomen van massa m bezet.

Zooals reeds eerder is vermeld worden normaal-coördinaten ingevoerd volgens Born en von Kármán, met de verbetering het eerst door Waller beschreven.

Beschouwt men in plaats van het eindige kristal een oneindige uitgebreidheid, dan kan iedere staande golf als eigentrilling beschouwd worden. Deze staande golf wordt gedefiniëerd door de phasenvlakken

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

Wij kunnen dan schrijven:

$$\begin{aligned} u &= \mathfrak{U} \cos \Omega e^{i\omega t} \\ v &= \mathfrak{B} \cos \Omega e^{i\omega t} \dots\dots\dots (19) \\ w &= \mathfrak{C} \cos \Omega e^{i\omega t} \end{aligned}$$

of

$$\begin{aligned} u &= \mathfrak{U} \sin \Omega e^{i\omega t} \\ v &= \mathfrak{B} \sin \Omega e^{i\omega t} \dots\dots\dots (19') \\ w &= \mathfrak{C} \sin \Omega e^{i\omega t} \end{aligned}$$

als geldt:

$$\begin{aligned} A\mathfrak{U} + F\mathfrak{B} + E\mathfrak{C} &= m\omega^2 \mathfrak{U} \\ F\mathfrak{U} + B\mathfrak{B} + D\mathfrak{C} &= m\omega^2 \mathfrak{B} \dots\dots\dots (20) \\ E\mathfrak{U} + D\mathfrak{B} + C\mathfrak{C} &= m\omega^2 \mathfrak{C} \end{aligned}$$

Deze en nog eenige volgende formules vindt men in het artikel van Debije. Wij geven ze hier eenvoudigheidshalve weer.

A F zijn periodieke functies van φ , ψ en χ . Voor kleine waarden van φ , ψ en χ , dus voor golven, waarvan de golflengte groot is ten opzichte van de atoomafstand, zijn deze grootheden voor het reguliere systeem ¹⁾

$$\begin{aligned} A &= a[c_{11}\varphi^2 + c_{44}(\psi^2 + \chi^2)] \\ B &= a[c_{11}\psi^2 + c_{44}(\chi^2 + \varphi^2)] \\ C &= a[c_{11}\chi^2 + c_{44}(\varphi^2 + \psi^2)] \dots\dots\dots (20') \\ D &= a(c_{12} + c_{44})\psi\chi \\ E &= a(c_{12} + c_{44})\chi\varphi \\ F &= a(c_{12} + c_{44})\varphi\psi. \end{aligned}$$

c_{11} , c_{12} en c_{44} zijn de tot dit kristalsysteem hoorende elastische constanten, terwijl a de atoomafstand is.

Als A F als gegeven beschouwd worden, dan is aan (20)

¹⁾ Wij namen de notatie van Debije over. De beteekenis der grootheden A F is dezelfde als die van S_1 T_3 , blz. 71.

slechts te voldoen, als ω^2 aan een vergelijking van de 3^{de} graad voldoet, die drie pos. wortels ω_1^2 , ω_2^2 , ω_3^2 heeft. Bij elk van deze wortels behooren gelijktijdig bepaalde verhoudingen $\mathfrak{A} : \mathfrak{B} : \mathfrak{C}$, zoodat een multiplicatieve constante voor elk geval kan vastgesteld worden. Over deze constante wordt zóó beschikt dat:

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{C}_1^2 &= \frac{1}{N} \\ \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{C}_2^2 &= \frac{1}{N} \dots\dots\dots (21) \\ \mathfrak{A}_3^2 + \mathfrak{B}_3^2 + \mathfrak{C}_3^2 &= \frac{1}{N}\end{aligned}$$

geldig voor elk willekeurig trillingsgetal.

We voeren nu in de eigenfuncties:

$$\begin{aligned}U' &= \mathfrak{A} \cos \Omega & U'' &= \mathfrak{A} \sin \Omega \\ V' &= \mathfrak{B} \cos \Omega & V'' &= \mathfrak{B} \sin \Omega \\ W' &= \mathfrak{C} \cos \Omega & W'' &= \mathfrak{C} \sin \Omega\end{aligned}$$

Volgens Born en von Kármán is dan:

$$\begin{aligned}u &= \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k) \\ &\dots\dots\dots (22) \\ w &= \frac{N}{(2\pi)^3} \iiint d\varphi d\psi d\chi \sum_k (Q'_k W'_k + Q''_k W''_k)\end{aligned}$$

waarin $k = 1, 2, 3$.

Q'_k en Q''_k die zekere functies van φ , ψ en χ zijn, worden door Debije als de gezochte normaal-coördinaten beschouwd. De integratie moet uitgestrekt worden over de verschillende mogelijke fasen d. w. z. voor elk der grootheden φ , ψ en χ van $-\pi$ tot $+\pi$. De uitdrukkingen (22) zijn des te nauwkeuriger naarmate N grooter is.

Debije brengt deze uitdrukkingen in een iets afwijkende vorm, die wegens de groote waarde van N , daarmee identiek kunnen beschouwd worden. De nieuwe uitdrukkingen laten beter het bestaan van $3N$ vrijheidsgraden zien.

In een φ , ψ , χ coördinaten-systeem wordt een phasenkubus door vlakken evenwijdig aan de coördinatenvlakken verdeeld in N gelijke elementen. Ieder tripel

$$\Sigma_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k)$$

kan b.v. beschouwd worden als te behoren bij het middelpunt van dit element.

In plaats van een integratie over de phasenkubus treedt nu een sommatie over deze N punten van de phasenkubus.

Dus:

$$u = \sum_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k) \dots \dots \dots (23)$$

$$w = \sum_k (Q'_k W'_k + Q''_k W''_k)$$

Voor de energie vinden we:

$$\Phi = \frac{\mu}{2} \sum_k \omega_k^2 (Q_k'^2 + Q_k''^2) \dots \dots \dots (24)$$

$$T = \frac{\mu}{2} \sum_k (\dot{Q}_k'^2 + \dot{Q}_k''^2)$$

Zooals nu uit (23) blijkt krijgen we op deze manier $6N$ normaal-coördinaten, terwijl het kristal $3N$ vrijheidsgraden heeft.

Aan ieder punt φ, ψ, χ beantwoordt een punt $-\varphi, -\psi, -\chi$. Waller toont nu aan, dat, als de phasenkubus door een vlak door het punt $\varphi = \psi = \chi = 0$ wordt gehalveerd, tengevolge van de betrekkingen:

$$\begin{aligned} \omega_k(\varphi, \psi, \chi) &= \omega_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \\ \mathfrak{A}_k(\varphi, \psi, \chi) &= \mathfrak{A}_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \\ \mathfrak{B}_k(\varphi, \psi, \chi) &= \mathfrak{B}_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \dots \dots \dots (25) \\ \mathfrak{C}_k(\varphi, \psi, \chi) &= \mathfrak{C}_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \\ Q'_k(\varphi, \psi, \chi) &= Q'_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \\ Q''_k(\varphi, \psi, \chi) &= -Q''_k(-\varphi, -\psi, -\chi) \end{aligned}$$

de waarden Q'_k en Q''_k van de ééne helft, waarvan het totaal-aantal $3N$ is, bepaald worden door de waarden van deze grootheden voor de andere helft.

In plaats van (23) en (24) treden dus nu op:

$$u = 2 \sum' \Sigma_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k) \dots \dots \dots (23')$$

$$w = 2 \sum' \Sigma_k (Q'_k W'_k + Q''_k W''_k).$$

en

$$\begin{aligned} \Phi &= \mu \sum' \Sigma_k \omega_k^2 (Q_k'^2 + Q_k''^2) \dots \dots \dots (24') \\ T &= \mu \sum' \Sigma_k (\dot{Q}_k'^2 + \dot{Q}_k''^2). \end{aligned}$$

waarin dus $\sum'$ een sommatie beteekent over de $\frac{N}{2}$ punten van de halve phasenkubus.

Debye brengt a. h. w door de substitutie

$$Q'_k = Q_k \cos \delta \quad Q''_k = Q_k \sin \delta$$

het aantal normaal-coördinaten op $3N$ terug. Wij rekenen echter verder met (23') en (24') en voeren dus deze substitutie niet uit.

Tenslotte vermelden we nog, dat behalve de betrekkingen (21) ook geldig zijn:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 + \mathfrak{A}_3^2 &= \frac{1}{N} \\ \mathfrak{B}_1^2 + \mathfrak{B}_2^2 + \mathfrak{B}_3^2 &= \frac{1}{N} \dots\dots\dots (21') \\ \mathfrak{C}_1^2 + \mathfrak{C}_2^2 + \mathfrak{C}_3^2 &= \frac{1}{N} \end{aligned}$$

terwijl verder:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_1 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{C}_1 \mathfrak{C}_2 &= 0 \\ \mathfrak{A}_2 \mathfrak{A}_3 + \mathfrak{B}_2 \mathfrak{B}_3 + \mathfrak{C}_2 \mathfrak{C}_3 &= 0 \dots\dots\dots (21'') \\ \mathfrak{A}_3 \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_3 \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{C}_3 \mathfrak{C}_1 &= 0 \end{aligned}$$

en ook:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_1 \mathfrak{B}_1 + \mathfrak{A}_2 \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{A}_3 \mathfrak{B}_3 &= 0 \\ \mathfrak{B}_1 \mathfrak{C}_1 + \mathfrak{B}_2 \mathfrak{C}_2 + \mathfrak{B}_3 \mathfrak{C}_3 &= 0 \dots\dots\dots (21''') \\ \mathfrak{C}_1 \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{C}_2 \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{C}_3 \mathfrak{A}_3 &= 0 \end{aligned}$$

zijn, zooals dat bij de transformatie van twee coördinaten-systemen aangetoond wordt.

2 — AFLEIDING VAN DE FORMULES VOOR DE WAARSCHIJNLIJKHEID

Om nu de waarschijnlijkheid te vinden, dat de u -component der uitwijking van het atoom met indices l , m en n gelegen is tusschen u en $u + du$ passen we de vroegere methode toe. We verwijzen daartoe naar hoofdstuk III, § 2.

$$u = 2 \sum' \Sigma_k (Q'_k U'_k + Q''_k U''_k)$$

of, als wij de waarden voor U'_k en U''_k invoeren (zie blz. 40)

$$u = 2 \sum' \Sigma_k \mathfrak{A}_k (Q'_k \cos \Omega + Q''_k \sin \Omega) \dots\dots (26)$$

Vatten we dus in een $6N$ -dimensionale ruimte $Q'_k, Q''_k, \dot{Q}'_k, \dot{Q}''_k$ als coördinaten op dan stelt dus (26) de vergelijking van een „vlak” voor.

In de normaalvorm geschreven:

$$\frac{u}{Z} = S' \sum_k \frac{2\mathfrak{U}_k (Q'_k \cos \Omega + Q''_k \sin \Omega)}{Z} \dots\dots (26')$$

waarin dus

$$\begin{aligned} Z &= S' 4(\mathfrak{U}_1^2 + \mathfrak{U}_2^2 + \mathfrak{U}_3^2) (\cos^2 \Omega + \sin^2 \Omega) = \\ &= S' 4(\mathfrak{U}_1^2 + \mathfrak{U}_2^2 + \mathfrak{U}_3^2) = 4 \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{N}{2} = 2. \end{aligned}$$

volgens (21') en in het oog houdend, dat de halve phasenkubus, waarover de sommatie uitgestrekt wordt, $\frac{N}{2}$ punten bevat.

De „energie-ellipsoïde” heeft tot vergelijking:

$$1 = S' \sum_k \left(\frac{Q_k'^2}{\frac{\epsilon}{\mu \omega_k^2}} + \frac{Q_k''^2}{\frac{\epsilon}{\mu \omega_k^2}} \right) + S' \sum_k \left(\frac{\dot{Q}_k'^2}{\frac{\epsilon}{\mu}} + \frac{\dot{Q}_k''^2}{\frac{\epsilon}{\mu}} \right)$$

Nu is

$$\begin{aligned} K^2 &= S' \sum_k \frac{\epsilon}{\mu \omega_k^2} \left[\frac{4\mathfrak{U}_k^2 (\cos^2 \Omega + \sin^2 \Omega)}{Z^2} \right] = \\ &= S' \sum_k \frac{4\epsilon \mathfrak{U}_k^2}{\mu \omega_k^2 Z^2} = \frac{4\epsilon}{\mu Z^2} S' \sum_k \frac{\mathfrak{U}_k^2}{\omega_k^2} = \\ &= \frac{2\epsilon}{\mu Z^2} S \sum_k \frac{\mathfrak{U}_k^2}{\omega_k^2}. \end{aligned}$$

waarin nu S beteekent de sommatie over de N punten der geheele phasenkubus. Dat deze som het dubbele is van de met een accent genoteerde sommatie volgt uit (25).

We vinden dus:

$$I = \frac{\pi}{\Gamma\left(\frac{6N+1}{2}\right)} \cdot \frac{\epsilon^{3N} P}{\left(\frac{L_1 \epsilon}{Z^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \left(1 - \frac{u^2}{Z^2 \frac{\epsilon L_1}{Z^2}}\right)^{\frac{6N-1}{2}}$$

volgens (14), waarin

$$L_1 = \frac{2}{\mu} \sum_k \frac{\mathfrak{U}_k^2}{\omega_k^2}$$

en verder ε^{3N} P het product der halve assen van de energie-ellipsoïde is.

$$I_1 = \frac{dI}{d\varepsilon} d\varepsilon \frac{du}{Z} = \frac{\pi^{\frac{6N-1}{2}}}{\Gamma\left(\frac{6N+1}{2}\right)} \frac{6N-1}{2} \varepsilon^{\frac{6N-3}{2}} \left(1 - \frac{u^2}{\varepsilon L_1}\right)^{\frac{6N-3}{2}} d\varepsilon du$$

Voor de inhoud der ellipsoïde krijgen we:

$$I' = \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N+1)} \varepsilon^{3N} P.$$

$$I_2 = \frac{dI'}{d\varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N+1)} 3N \varepsilon^{3N-1} P d\varepsilon.$$

Voor de gezochte waarschijnlijkheid W_u vinden we nu:

$$W_u = \frac{I_1}{I_2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(3N+1)}{\Gamma(3N+\frac{1}{2})} \cdot \frac{3N-\frac{1}{2}}{3N} \cdot \frac{\varepsilon^{3N-\frac{3}{2}}}{\varepsilon^{3N-1}} \cdot \frac{\left(1 - \frac{u^2}{\varepsilon L_1}\right)^{3N-\frac{3}{2}}}{L_1^{\frac{1}{2}}} du.$$

Op dezelfde manier als in hoofdstuk III kunnen we bewijzen, dat voor N zéér groot dit in de vorm gebracht kan worden:

$$W_u = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u^2} du \text{ waarin } h_1 = \sqrt{\frac{3N}{\varepsilon L_1}}.$$

Stellen we nu $\sum_k \frac{\mathfrak{U}_k^2}{\omega_k^2} = s_1$ dan is dus

$$L_1 = \frac{2}{\mu} \sum_k \frac{\mathfrak{U}_k^2}{\omega_k^2} = \frac{2}{\mu} s_1 \text{ en dus}$$

$$W_u = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u^2} du; \quad h_1 = \sqrt{\frac{3N\mu}{2\varepsilon s_1}}.$$

Op dezelfde manier vinden wij voor de waarschijnlijkheden dat de v- en de w-component der uitwijking gelegen zijn tusschen v en v + dv en w en w + dw

$$W_v = \frac{h_2}{\sqrt{\pi}} e^{-h_2^2 v^2} dv; \quad h_2 = \sqrt{\frac{3N\mu}{2\varepsilon s_2}}; \quad s_2 = \sum_k \frac{\mathfrak{B}_k^2}{\omega_k^2}.$$

$$W_w = \frac{h_3}{\sqrt{\pi}} e^{-h_3^2 w^2} dw; \quad h_3 = \sqrt{\frac{3N\mu}{2\varepsilon s_3}}; \quad s_3 = \sum_k \frac{\mathfrak{C}_k^2}{\omega_k^2}.$$

Substitueert men nu de waarden A F uit (20') in de vergelijkingen (20) dan hebben deze de eigenschap 1°. dat ze niet veranderen als φ , ψ en χ en $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, en $\mathfrak{C}$ tegelijkertijd cyclisch worden verwisseld; 2°. dat de determinant van het systeem bij cyclische verwisseling van φ , ψ en χ onveranderd blijft. Op dezelfde manier als Debije ¹⁾ kunnen we hieruit afleiden dat

$$s_1 = s_2 = s_3 = s'$$

zoodat dus

$$s' = \frac{1}{3} (s_1 + s_2 + s_3) = \frac{1}{3} \sum_k \frac{\mathfrak{A}_k^2 + \mathfrak{B}_k^2 + \mathfrak{C}_k^2}{\omega_k^2} = \frac{1}{3N} \sum_k \frac{1}{\omega_k^2}.$$

Hieruit volgt weer dat

$$h_1 = h_2 = h_3 = \sqrt{\frac{3N\mu}{2\varepsilon s'}} = 3N \sqrt{\frac{\mu}{2\varepsilon s}}$$

$$\text{waarin } s = \sum \frac{1}{\omega_k^2} \quad \dots\dots (27)$$

Voor de waarschijnlijkheid, dat een atoom een uitwijking heeft, waarvan de componenten gelegen zijn tusschen

$$u \text{ en } u + du; \quad v \text{ en } v + dv; \quad w \text{ en } w + dw$$

vinden we nu

$$W = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2 (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw \dots\dots (28).$$

Hieruit volgt dus, dat bij het niet invoeren van bepaalde randvoorwaarden, de kans op een zekere uitwijking voor elk atoom dezelfde waarde heeft. Smeren we nu de massa van het atoom uit met een door (28) bepaalde dichtheid, dan zal dus die uitsmering voor elk atoom met dezelfde dichtheidsverdeeling moeten plaats vinden.

¹⁾ l. c. blz. 74.

Wij zullen zien dat het gevolg hiervan is, dat de grootheid M onafhankelijk is van de indices van de „interfereerende atomen”. Bij het lineaire rooster met vaste randatomen bleek toch, dat uit het feit, dat de kans op een bepaalde uitwijking afhankelijk is van het rangnummer van het atoom — en dus ook de verdeling van de massa van het atoom van atoom tot atoom verschillend is — volgde, dat M wél van die indices afhankelijk is.

Tenslotte wijs ik er op, dat uit de afleiding van (28) noodzakelijk volgt, dat deze formule alleen zal mogen gebruikt worden om de invloed van de warmte-beweging op de interferentie der Röntgenstralen na te gaan voor zóó hoge temperaturen, dat van een afwijking van de aequipartitie der energie mag worden afgezien. Bij de afleiding — zie hoofdstuk III — hebben we nl. de energie een kleine aangroeiing δ laten ondergaan. Wanneer de bovengenoemde voorwaarde niet meer vervuld is en we dus bij lage temperaturen de invloed der warmtebeweging willen bestudeeren, zal het niet meer geoorloofd zijn, volgens de theorie der quanta, aan de energie een willekeurig kleine aangroeiing te geven. Voor dat geval zullen we dan ook, door gebruik te maken van de theorie der quanta, een aan (28) beantwoordende formule afleiden, nu geldig voor lage temperaturen.

3 — BEREKENING VAN M VOOR HOOGTE TEMPERATUREN

Voor de onderstellingen, waarvan we uitgaan, verwijs ik naar de inleiding, waar in hoofdtrekken de weg geschetst is, die Debye volgde.

De massa van elk atoom wordt uitgesmeerd, zoodat een volume-element $du dv dw$ een massa

$$\mu \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw$$

bevat.

Voor R kan met voldoende nauwkeurigheid worden geschreven,

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

daar de afstand van het punt P tot het kristal groot en bovendien het kristal zelf klein gedacht worden (zie fig. 6).

Voor de amplitudo van de straling in P opgewekt door de massa van het genoemde volume-element kunnen we schrijven:

$$\frac{A'}{r} e^{-ixr} e^{ixct} \mu \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw \times \\ \times e^{ix[(\alpha - \alpha_0)(x_0 + u) + (\beta - \beta_0)(y_0 + v) + (\gamma - \gamma_0)(z_0 + w)]}$$

waarin $x_0 = la$, $y_0 = ma$, $z_0 = na$.

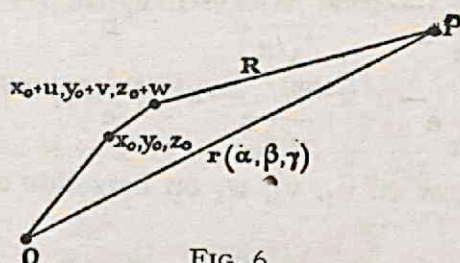


FIG. 6

De amplitudo van de door het geheele kristal in P gebrachte straling wordt dus:

$$\frac{A}{r} e^{-ixr} e^{ixct} \sum_{l,m,n} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw \times \\ \times e^{ix[(\alpha - \alpha_0)(x_0 + u) + (\beta - \beta_0)(y_0 + v) + (\gamma - \gamma_0)(z_0 + w)]}$$

waarin dus $A'\mu = A$ gesteld is.

De sommatie moet uitgestrekt worden over alle atomen van het kristal.

De gemiddelde intensiteit in het punt P, die we zoeken, vinden we hieruit door met de toegevoegd complexe waarde te vermenigvuldigen.

$$J_m = \frac{A^2}{r^2} \sum_{l,m,n} \sum_{l',m',n'} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u_1^2} e^{ix(\alpha - \alpha_0)(u - u_1)} du du_1 \times \\ \times \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 v^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 v_1^2} e^{ix(\beta - \beta_0)(v - v_1)} dv dv_1 \times \\ \times \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 w^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 w_1^2} e^{ix(\gamma - \gamma_0)(w - w_1)} dw dw_1 \times \\ \times e^{ix[(\alpha - \alpha_0)(x_0 - x'_0) + (\beta - \beta_0)(y_0 - y'_0) + (\gamma - \gamma_0)(z_0 - z'_0)]}. \quad (29)$$

Vergelijken we nu de uitdrukkingen voor J_m uit (29) en (3), dan zien we, dat we ook (29) in de vorm (3) kunnen brengen, als we stellen:

$$e^M = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u_1^2} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)(u - u_1)} du du_1 \\ \times \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 v^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 v_1^2} e^{i\kappa(\beta - \beta_0)(v - v_1)} dv dv_1 \\ \times \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 w^2} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 w_1^2} e^{i\kappa(\gamma - \gamma_0)(w - w_1)} dw dw_1.$$

Alleen als u, v, w en u_1, v_1, w_1 op hetzelfde atoom betrekking hebben, dus als

$$l = l_1, \quad m = m_1, \quad n = n_1,$$

$$\text{is } e^M = 1 \text{ en dus } M = 0.$$

Bij de berekening van e^M stellen we dus

$$u \neq u_1, \quad v \neq v_1, \quad w \neq w_1.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du = \\ = \int_0^{\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du + \int_{-\infty}^0 \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du.$$

Stellen we nu in de laatste integraal $u = -u'$ en laten we het accent tegelijkertijd weg dan wordt de gezochte integraal

$$= \int_0^{\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du + \int_0^{\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} e^{-i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du = \\ = 2 \int_0^{\infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 u^2} \cos \kappa(\alpha - \alpha_0)u du = e^{-\frac{\kappa^2(\alpha - \alpha_0)^2}{4h^2}}.$$

We vinden dus:

$$e^M = e^{-\frac{\kappa^2}{2h^2}[(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2]}$$

en dus

$$\begin{aligned} -M &= \frac{\kappa^2}{2h^2} [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2] = \\ &= \frac{\kappa^2}{2h^2} \times 2(1 - \cos \vartheta) = \frac{\kappa^2}{h^2} (1 - \cos \vartheta). \end{aligned}$$

waarin ϑ evenals bij Debye de hoek is tusschen de inval- en waarnemingsrichting.

Substitueeren we nu de waarde voor h^2 uit (27) dan is

$$\begin{aligned} -M &= \kappa^2 (1 - \cos \vartheta) \cdot \frac{2\varepsilon s}{9\mu N^2} = \\ &= \frac{2\kappa^2}{9\mu N^2} (1 - \cos \vartheta) \varepsilon \sum_k \frac{1}{\omega_k^2}. \end{aligned}$$

Zooals reeds aan het slot van de vorige § is opgemerkt zullen we deze uitkomst alleen mogen toepassen voor hooge temperaturen, zóó hoog, dat we mogen schrijven:

$$\varepsilon = 3NkT.$$

en dus

$$-M = \frac{2\kappa^2 kT}{3\mu N} (1 - \cos \vartheta) \sum_k \frac{1}{\omega_k^2} \quad (30)$$

Om nu onze uitkomst met die van Debye te vergelijken passen we dezelfde benaderingsrekening toe.

In de eerste plaats vervangen we de sommatie over de N punten van de phasenkubus door een integratie over die kubus, dus

$$\sum_k \frac{1}{\omega_k^2} = \frac{N}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} \int \int \sum_k \frac{d\varphi d\psi d\chi}{\omega_k^2}$$

Deelen van de phasenkubus met groote waarde voor ω_k leveren tot deze integraal geen noemenswaardige bijdrage. We kunnen ons dus beperken tot lange golven (φ, ψ, χ klein!), waarvoor juist de elastische coëfficiënten in (20) gegeven zijn.

De voortplantingssnelheid van die golven is onafhankelijk van het trillingsgetal, dus

$$\omega_k = \frac{2\pi g_k}{\lambda}$$

Verder zijn, als p , q , r de richtingscosinus zijn van de normaal op het vlak van constante phase

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

en

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

Als nieuwe variabelen worden ingevoerd ¹⁾

$$\frac{h\omega_k}{2\pi kT} = \frac{hg_k}{\lambda kT} = \xi$$

en twee coördinaten van de bol $p^2 + q^2 + r^2 = 1$.

Voor de grootte van het volume-element in de nieuwe phase-ruimte wordt gevonden:

$$\left(\frac{2\pi kT}{hg_k}\right)^3 a^3 \xi^2 d\xi d\Omega$$

en dus wordt

$$\begin{aligned} S &= \frac{N}{(2\pi)^3} \sum_k \int_0^{x=\frac{\Theta}{T}} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{2\pi kT}{hg_k}\right)^3 \frac{a^3 \xi^3 d\xi d\Omega}{\left(\frac{2\pi kT}{h}\right)^2 \xi^2} = \\ &= \frac{N}{4\pi^2} \frac{ka^3}{h} \int \sum_k \frac{d\Omega}{g_k^3}. \end{aligned}$$

De integratie naar ξ had dus plaats van 0 tot $x = \frac{\Theta}{T}$, een waarde, die beantwoordt aan de maximale waarde van het trillingsgetal voor de grens van het elastische spectrum.

Uit $\frac{h\omega_k}{2\pi kT} = \xi$ volgt dus $\Theta = \frac{h\omega_{\max}}{2\pi k}$.

Nu is $\int \sum_k \frac{d\Omega}{g_k^3} = 4\pi \left(\frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3} \right)$ als we de benadering nog een stap verder doorvoeren en ook de voortplantingssnelheid onafhankelijk van de voortplantingsrichting stellen, dus

$$s = \frac{Nk\Theta a^3}{\pi h} \left(\frac{1}{g_l^3} + \frac{2}{g_t^3} \right).$$

¹⁾ Voor de meer uitgebreide behandeling verwijzen we naar het artikel van Debije.

Verder is volgens een, eveneens door Debije gegeven, betrekking

$$3N = \frac{V}{6\pi^2} \omega_{\max}^3 \left(\frac{1}{g_1^3} + \frac{2}{g_t^3} \right).$$

Voeren we hierin de waarde voor $\omega_{\max}$, dan vinden we:

$$\frac{1}{g_1^3} + \frac{2}{g_t^3} = \frac{9}{4\pi} \frac{N h^3}{k^3 \Theta^3 V}.$$

Hieruit volgt dus:

$$s = \frac{9}{4\pi^2} \frac{N^2 a^3 h^2}{k^2 \Theta^2 V} = \frac{9 N h^2}{4\pi^2 k^2 \Theta^2}$$

omdat $V = Na^3$.

Voeren we deze waarde in (30) in, dan krijgen we dus tenslotte voor M de volgende uitdrukking:

$$-M = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\kappa^2 h^2}{\mu k \Theta^2} (1 - \cos \vartheta) T \dots\dots\dots (31)$$

terwijl Debije geeft:

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

Hieruit blijkt dus, dat wij bij hooge temperaturen op de factor 2 na, waarover wij al eerder spraken, dezelfde uitkomst voor de temperatuurfunctie vinden als Debije.

De uitdrukkingen voor de intensiteit, die wij in de inleiding gaven in (7), (7') en (7'') blijven dezelfde met voor M de waarde uit (31).

4 — BEREKENING VAN M VOOR LAGE TEMPERATUREN

We gaan ook hier uit van (23') en (24'):

$$u = 2 \sum' \Sigma_k \mathfrak{U}_k (Q'_k \cos \Omega + Q''_k \sin \Omega) \quad (II)$$

$$\varepsilon = \mu \sum' \Sigma_k \omega_k^2 (Q_k'^2 + Q_k''^2) + \mu \sum' \Sigma_k (\dot{Q}_k'^2 + \dot{Q}_k''^2) \quad (I)$$

en

$$u + du = 2 \sum' \Sigma_k \mathfrak{U}_k (Q'_k \cos \Omega + Q''_k \sin \Omega). \quad (II')$$

Evenals op blz. 20 in het ééndimensionale geval (vergelijk fig. 1) is de gevraagde waarschijnlijkheid het quotient van de oppervlakte

van de 6 N-dimensionale elliptische schil door (II) en (II') uit (I) gesneden en de oppervlakte van de 6N-dimensionale ellipsoïde (I).

Voor het geval, dat de temperatuur hoog is, hebben we de berekening vereenvoudigd door aan de energie een kleine speling ε toe te laten en dan i.p.v. een verhouding van oppervlakken, een verhouding van inhouden berekend. Deze weg kunnen we nu niet inslaan. We zullen dus gedwongen zijn de verhouding der genoemde oppervlakken te berekenen en voor de energie de uitdrukking te gebruiken, die de theorie der quanta daarvoor geeft.

Behalve het voordeel, dat de gezochte waarschijnlijkheid nu ook voor lage temperaturen kan gevonden worden, heeft deze berekening waarde, daar ze ons een contrôle aan de hand doet op de vroegere berekening, als we T (de temperatuur) in de gevonden uitdrukking groot nemen.

Om nu de verhouding der oppervlakten te bepalen stellen we

$$\omega_k Q'_k = P'_k; \quad \omega_k Q''_k = P''_k$$

zoodat

$$\varepsilon = \mu \sum_k (P'^2_k + P''^2_k + \dot{Q}'^2_k + \dot{Q}''^2_k) \quad (A)$$

$$u = \sum_k \frac{2\mathfrak{M}_k}{\omega_k} (P'_k \cos \Omega + P''_k \sin \Omega)$$

of in de normaalvorm:

$$\frac{u}{Z} = \sum_k \frac{2\mathfrak{M}_k}{\omega_k Z} (P'_k \cos \Omega + P''_k \sin \Omega). \quad (B)$$

$$\text{en } \frac{u + du}{Z} = \sum_k \frac{2\mathfrak{M}_k}{\omega_k Z} (P'_k \cos \Omega + P''_k \sin \Omega) \quad (B')$$

waarin

$$Z^2 = 4 \sum_k \frac{\mathfrak{M}_k^2}{\omega_k^2}.$$

De energie-ellipsoïde is dus nu getransformeerd in een 6N-dimensionaal boloppervlak met straal $\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}$. De verhouding der oppervlakken is door deze transformatie natuurlijk niet veranderd. Dat deze verhouding de gezochte waarschijnlijkheid voorstelt blijkt, evenals op pg. 20, daar i.p.v. de constante ruimtedichtheid in de elliptische schil nu optreedt een constante oppervlakte-dichtheid, omdat het energie-oppervlak een 6N-dimensionaal boloppervlak is.

Stellen we dus $W' = \frac{I_1}{I_2}$ dan is I_1 = het oppervlak van de $6N$ dimensionale „bolschijf” uit de „bol” gesneden door (B) en (B') en I_2 = het oppervlak van de „bol” (A).

Nu is ¹⁾:

$$I_1 = \frac{[\Gamma(\frac{1}{2})]^{6N-1}}{\Gamma(3N + \frac{1}{2})} (6N-1) r_1^{6N-3} r h$$

$$I_2 = \frac{[\Gamma(\frac{1}{2})]^{6N}}{\Gamma(3N+1)} \cdot 6N \cdot r^{6N-1}$$

waarbij de beteekenis der grootheden blijkt uit fig. 7.

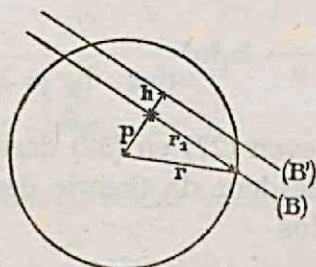


FIG. 7

Uit (B) en (B') volgt dat $h = \frac{du}{Z}$.

We vinden dus:

$$W' = \frac{6N-1}{6N} \cdot \frac{\Gamma(3N+1)}{\Gamma(3N+\frac{1}{2})} \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2})} \frac{r_1^{6N-3}}{r^{6N-2}} \frac{du}{Z}$$

Nu blijkt uit de fig. dat

$$r_1 = \sqrt{r^2 - p^2}$$

en dus

$$W' = \frac{6N-1}{6N} \cdot \frac{\Gamma(3N+1)}{\Gamma(3N+\frac{1}{2})} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{p^2}{r^2}\right)^{\frac{6N-3}{2}} \frac{1}{r} \cdot \frac{du}{Z}$$

omdat $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$.

¹⁾ Zie P. H. Schoute, Mehrdimensionale Geometrie II. no. 95, 103 en 104.

Nu is volgens (B): $p = \frac{u}{Z}$ en

$$Z = 2 \left[S' \sum_k \frac{\eta_k^2}{\omega_k^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[2S \sum_k \frac{\eta_k^2}{\omega_k^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2s}{3N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

volgens (27) en voorgaande formules.

Verder is $r = \left(\frac{\epsilon}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$

Voor groote waarden van N vinden we nu:

$$W' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3N\mu}{2\epsilon s}} (3N)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3N\mu}{2\epsilon s} 3Nu^2} du$$

of:

$$W' = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u^2} du; \quad h_1 = 3N \sqrt{\frac{\mu}{2\epsilon s}} \dots\dots (32)$$

Zooals vereischt is geven (27) en (32) dezelfde uitkomst.

Voor ϵ moeten we de door de theorie der quanta gegeven uitdrukking gebruiken, dus

$$\epsilon = \sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi}$$

$\frac{\omega_s}{2\pi}$ = het trillingsgetal per sec.

z_s is een geheel positief getal (0 ingesloten), s loopt van 1 tot $3N$, daar het aantal eigenfrequenties van het rooster $3N$ bedraagt. De sommatie is dus hier eenigszins anders genoteerd dan in de voorgaande formules.

De berekening van W' is uitgevoerd bij vaste waarde van ϵ , d.w.z. bij een gegeven (vastgehouden) stel waarden:

$$z_1 \dots z_s \dots z_{3N}$$

Dit is echter niet de waarschijnlijkheid, die we zoeken, waarom we dan ook W' geschreven hebben. De kans dat de energie ϵ is samengesteld uit z_1 quanta $\frac{h\omega_1}{2\pi} \dots z_s$ quanta $\frac{h\omega_s}{2\pi} \dots z_{3N}$ quanta

$\frac{h\omega_{3N}}{2\pi}$ wordt gegeven door:

$$\frac{e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}} \dots\dots\dots (33)$$

waarin $\sum_z$ een sommatie voorstelt over alle mogelijke combinaties van z -waarden (o ingesloten). Vermenigvuldigen we nu W' (32) met de uitdrukking (33) en sommeeren we dit product over alle mogelijke combinaties der z -waarden, dan vinden we hiermee de gezochte waarschijnlijkheid, dus

$$W_u du = \sum_z 3N \left(\frac{\mu}{2\pi s} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{9N^2 \mu u^2}{2s} \left(\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi} \right)^{-1}} \times \frac{e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}} du \quad (34)$$

In de eerste plaats bewijs ik dat vervuld is de voorwaarde

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W_u du = 1.$$

Stellen we $\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi} = f$ dan is

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} W_u du &= \sum_z \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{9N^2 \mu}{2fs} u^2} \left(\frac{9N^2 \mu}{2fs} \right)^{\frac{1}{2}} du \times \frac{e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times \sqrt{\pi} \frac{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}} = 1. \end{aligned}$$

Gaan we nu over tot de berekening van M , dan blijkt uit (29) onmiddellijk, dat

$$e^M = \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} \iiint\limits_{-\infty}^{+\infty} W_u W_{u_1} e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)(u - u_1)} du du_1 \\ \times W_v W_{v_1} e^{i\kappa(\beta - \beta_0)(v - v_1)} dv dv_1 \cdot \quad (35) \\ \times W_w W_{w_1} e^{i\kappa(\gamma - \gamma_0)(w - w_1)} dw dw_1.$$

Eerst berekenen we

$$R = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} W_u e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} du.$$

Omdat volgens (34) $W_u = W_{-u}$ kunnen we voor de gezochte integraal schrijven (vgl. ook blz. 48):

$$R = \int\limits_0^{\infty} W_u \left[e^{i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} + e^{-i\kappa(\alpha - \alpha_0)u} \right] du = \\ = 2 \int\limits_0^{\infty} W_u 2 \cos \kappa(\alpha - \alpha_0)u du.$$

Stellen we nu

$$3N \left(\frac{\mu}{2 \text{ sf}} \right)^{\frac{1}{2}} u = x \text{ en } 3N \left(\frac{\mu}{2 \text{ sf}} \right)^{\frac{1}{2}} = g,$$

waarin f dezelfde beteekenis heeft als boven, dan is

$$R = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\infty} dx \frac{\sum_z e^{-x^2} \cos \frac{\kappa(\alpha - \alpha_0)x}{g} e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}.$$

Verwisselen we integratie en sommatie, dan is

$$R = \frac{\sum_z e^{-\frac{\kappa^2(\alpha - \alpha_0)^2}{4g^2}} e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}} =$$

$$= \frac{\sum_z e^{-\frac{\kappa^2 (\alpha - \alpha_0)^2}{18 N^2 \mu} s \sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi} - \sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}$$

Stellen we nu tenslotte $\frac{\kappa^2 (\alpha - \alpha_0)^2}{18 N^2 \mu} s = \rho_1$ dan vinden we

$$R = \frac{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T} (1 + \rho_1 k T)}}{\sum_z e^{-\sum_s \frac{z_s h \omega_s}{2\pi k T}}}$$

$$\begin{aligned} \text{Nu is } H &= \sum_z e^{-P(z_1 \omega_1 + \dots + z_s \omega_s + \dots + z_{3N} \omega_{3N})} \\ &= \sum_{z_1}^{\infty} e^{-P z_1 \omega_1} \times \sum_z' e^{-P(z_2 \omega_2 + \dots + z_s \omega_s + \dots + z_{3N} \omega_{3N})} \end{aligned}$$

$\sum_z'$ uit te strekken over alle mogelijke combinaties der z -waarden:
 $z_2 \dots z_s \dots z_{3N}$.

$$\text{Daar } \sum_{z_1}^{\infty} e^{-P z_1 \omega_1} = \frac{1}{1 - e^{-P \omega_1}} \text{ is dus } H = \prod_s \frac{1}{1 - e^{-P \omega_s}}$$

Passen we dit toe ter berekening van R dan krijgen we:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\sum_z e^{-\frac{h}{2\pi k T} (1 + \rho_1 k T) [z_1 \omega_1 + \dots + z_s \omega_s + \dots + z_{3N} \omega_{3N}]}}{\sum_z e^{-\frac{h}{2\pi k T} (z_1 \omega_1 + \dots + z_s \omega_s + \dots + z_{3N} \omega_{3N})}} = \\ &= \frac{\prod_s \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h \omega_s}{2\pi k T}}} \right)}{\prod_s \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h}{2\pi k T} [1 + \rho_1 k T] \omega_s}} \right)} \end{aligned}$$

Omdat ook $\int_{-\infty}^{+\infty} W_{u_1} e^{-ix(\alpha - \alpha_0)u_1} du_1 = R$ en de andere integralen uit (35) op dezelfde wijze berekend kunnen worden, vinden we tenslotte:

$$e^M = \prod_s \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}[1 + \rho_1 kT]}\right)^2} \times \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}[1 + \rho_2 kT]}\right)^2} \times$$

$$\times \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}[1 + \rho_3 kT]}\right)^2}$$

waarin $\rho_2 = \frac{\kappa^2 (\beta - \beta_0)^2}{18 N^2 \mu} s$ en $\rho_3 = \frac{\kappa^2 (\gamma - \gamma_0)^2}{18 N^2 \mu} s$.

Hieruit vinden we:

$$-M = 2 \sum_s \lg \frac{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}(1 + \rho_1 kT)}}{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}} \times \frac{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}(1 + \rho_2 kT)}}{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}} \times$$

$$\times \frac{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}(1 + \rho_3 kT)}}{1 - e^{-\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}} \dots \dots \dots (36)$$

Voor de nu volgende vereenvoudigingen van (36), zoowel voor lage als hoge temperaturen, is het noodig te onderzoeken de grootteorde van $\rho_1 kT$, $\rho_2 kT$, $\rho_3 kT$. We bewijzen, dat deze drie grootheden, zelfs voor T groot, klein zijn t. o. v. 1.

We schatten daartoe allereerst $\rho_1 k$.

$$\rho_1 k = \frac{\kappa^2 (\alpha - \alpha_0)^2}{18 N^2 \mu} s k = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{18 N^2 \mu} \cdot \frac{9 N h^2}{4\pi^2 k^3 \Theta^2} \cdot k$$

omdat $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ en $s = \frac{9N h^2}{4\pi^2 k^2 \Theta^2}$ (zie blz. 51).

$$\rho_1 k = \frac{(\alpha - \alpha_0)^2 h^2}{2 \lambda^2 k \mu \Theta^2 N}.$$

Bij de experimenten over het „Debye-effect” is nog al eens gebruik gemaakt van de K_α Mo-lijn, waarvan de golflengte ongeveer $\frac{1}{4} \times 10^{-7}$ c.M. bedraagt. Wij stellen $\lambda = 10^{-8}$ om aan de veilige kant te blijven. Voor NaCl en KCl is μ ongeveer $5 \cdot 10^{-23}$ gr, Θ ongeveer 300° K. Substitueeren we verder voor h en k resp. $6,41 \cdot 10^{-27}$ en $1,34 \cdot 10^{-16}$ dan vinden we

$$\rho_1 k = \frac{(\alpha - \alpha_0)^2 \cdot 41 \cdot 10^{-54}}{2 \cdot 10^{-16} \cdot 1,34 \cdot 10^{-16} \cdot 5 \cdot 10^{-23} \cdot 9 \cdot 10^4 N} = \frac{3,4 (\alpha - \alpha_0)^2}{10^4 N},$$

waaruit dus blijkt dat $\rho_1 k$ zéér klein is t. o. v. 1, zelfs in die mate dat $\rho_1 k T$, ook voor groote waarden van T , klein t.o.v. 1 blijft.

Hetzelfde geldt dus van $\rho_2 k T$ en $\rho_3 k T$.

Verder zullen we noodig hebben de eigenschap dat ook $\frac{h\omega_s \rho_p}{2\pi} \ll 1$ ($p = 1, 2, 3$) is.

De grootste waarde bereikt dit getal als we voor ω_s de grootste waarde, dus $\omega_{\max}$ substitueeren,

$$\frac{h\omega_{\max} \rho_p}{2\pi} = \frac{h\rho_p}{2\pi} \frac{2\pi k \Theta}{h} = \rho_p k \Theta \ll 1,$$

evenals $\rho_p k T$.

We bewijzen nu allereerst, dat, als we in (36) $T \gg \Theta$ stellen, de vroeger gevonden uitdrukking voor M terug wordt gevonden.

De grootste waarde van $\frac{h\omega_s}{2\pi k T}$ is $\frac{h\omega_{\max}}{2\pi k T} = \frac{\Theta}{T}$.

Volgens de onderstelling is dus $\frac{h\omega_s}{2\pi k T} \ll 1$.

En omdat ook $\frac{h\omega_s \rho_p}{2\pi} \ll 1$ (zie boven) kunnen we schrijven:

$$-M = 2 \sum_s \lg. \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi k T} + \frac{h\omega_s \rho_1}{2\pi}}{\frac{h\omega_s}{2\pi k T}} \cdot \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi k T} + \frac{h\omega_s \rho_2}{2\pi}}{\frac{h\omega_s}{2\pi k T}} \cdot \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi k T} + \frac{h\omega_s \rho_3}{2\pi}}{\frac{h\omega_s}{2\pi k T}} =$$

$$= 2 \sum_s \lg (1 + \rho_1 kT) (1 + \rho_2 kT) (1 + \rho_3 kT) = \\ = 2 \cdot 3N (\rho_1 kT + \rho_2 kT + \rho_3 kT),$$

omdat als $\rho_p kT \ll 1$ voor $\lg (1 + \rho_p kT)$ geschreven kan worden $\rho_p kT$.

We vinden dus

$$-M = 6N kT (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) = \\ = 6N kT \cdot \frac{\kappa^2 s}{18 N^2 \mu} [(\alpha - \alpha_0)^2 + (\beta - \beta_0)^2 + (\gamma - \gamma_0)^2] = \\ = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\kappa^2 h^2}{\mu k \Theta^2} (1 - \cos \vartheta) T.$$

Zooals ook in (31) werd gevonden.

We beschouwen nu het andere uiterste geval, dus $T \ll \Theta$, en stellen daartoe in (36)

$$\frac{h\omega_s}{2\pi kT} = \xi_s$$

zoodat:

$$-M = 2 \sum_s \lg \frac{1 - e^{-\xi(1 + \rho_1 kT)}}{1 - e^{-\xi}} \cdot \frac{1 - e^{-\xi(1 + \rho_2 kT)}}{1 - e^{-\xi}} \cdot \frac{1 - e^{-\xi(1 + \rho_3 kT)}}{1 - e^{-\xi}}$$

Evenals in de voorgaande berekening kunnen we schrijven:

$$-M = 2 \sum_s \lg \frac{1 - e^{-\xi} (1 - \xi \rho_1 kT)}{1 - e^{-\xi}} \cdot \frac{1 - e^{-\xi} (1 - \xi \rho_2 kT)}{1 - e^{-\xi}} \cdot \frac{1 - e^{-\xi} (1 - \xi \rho_3 kT)}{1 - e^{-\xi}} = \\ = 2 \sum_s \lg \frac{e^{\xi} - 1 + \xi \rho_1 kT}{e^{\xi} - 1} \cdot \frac{e^{\xi} - 1 + \xi \rho_2 kT}{e^{\xi} - 1} \cdot \frac{e^{\xi} - 1 + \xi \rho_3 kT}{e^{\xi} - 1} = \\ = 2 \sum_s \lg \left(1 + \frac{\xi \rho_1 kT}{e^{\xi} - 1} \right) \left(1 + \frac{\xi \rho_2 kT}{e^{\xi} - 1} \right) \left(1 + \frac{\xi \rho_3 kT}{e^{\xi} - 1} \right).$$

Omdat voor $\xi > 0$, $\frac{\xi}{e^{\xi} - 1} < 1$ en omdat $\rho_p kT \ll 1$ is dus ook

$$\frac{\xi \rho_p kT}{e^{\xi} - 1} \ll 1 \text{ en dus}$$

$$\begin{aligned}
 -M &= 2 \sum_s \left(\frac{\xi \rho_1 kT}{e^\xi - 1} + \frac{\xi \rho_2 kT}{e^\xi - 1} + \frac{\xi \rho_3 kT}{e^\xi - 1} \right) = \\
 &= \frac{2\kappa^2 s}{9N^2 \mu} (1 - \cos \vartheta) kT \sum_s \frac{\frac{h\omega_s}{2\pi kT}}{e^{\frac{h\omega_s}{2\pi kT}} - 1} \dots \quad (37)
 \end{aligned}$$

Om een voor M bruikbare uitdrukking te krijgen, voeren we de sommatie uit op dezelfde manier als Debije. (Zie ook blz. 49 e.v.).

We vervangen dus de sommatie door een integratie en voeren als nieuwe veranderlijken i. p. v. φ, ψ, χ in: $\frac{h\omega_s}{2\pi kT} = \xi$ en twee coördinaten van de eenheidsbol

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

Dat ook hier alleen deelen van de phasenkubus, waarvoor ω_s klein is, de belangrijke bijdragen tot M leveren en deelen van de phasenkubus, waarvoor ω_s groot is, niet noemenswaardig bijdragen, is te danken aan de Plancksche functie in de noemer.

We vinden nu

$$-M = \frac{N 2\kappa^2 s}{(2\pi)^3 9N^2 \mu} (1 - \cos \vartheta) kT \cdot \left(\frac{2\pi kT}{h} \right)^3 a^3 \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3}.$$

De integratie kan uitgestrekt worden tot ∞ , omdat de bovenste grens $x = \frac{\Theta}{T}$, voor $T \ll \Theta$, zeer groot is en de integrand klein (zie boven).

Uit de theorie der soortelijke warmte is bekend ¹⁾, dat

$$\sum_k \int \frac{d\Omega}{g_k^3} = \frac{9\rho h^3}{\mu k^3 \Theta^3} \text{ waarin } \rho = \frac{\mu}{a^3}.$$

Verder is $\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ en s gegeven op blz. 51.

¹⁾ Born en v. Kármán, Phys. Zeitschr. 14, blz. 15, 1913.

zoodat

$$-M = \frac{3\pi^2}{10} \frac{x^2 h^2}{\mu k \Theta^5} (1 - \cos \vartheta) T^4 \dots\dots\dots (38)$$

terwijl Debye geeft:

$$-M = \frac{1}{8} \frac{x^2 h^2}{\mu k \Theta^2} (1 - \cos \vartheta) T^2 \dots\dots\dots (38')$$

5 — BENADERDE FORMULES VOOR M—VERGELIJKING VAN DE GEVONDEN FORMULE MET DIE VAN DEBIJE EN WALLER — VERGELIJKING MET DE EXPERIMENTEN

Op blz. 49 vonden wij voor M de volgende uitdrukking:

$$-M = \frac{2x^2}{9\mu N^2} \varepsilon (1 - \cos \vartheta) \sum_k \frac{1}{\omega_k^2} \dots\dots\dots (39)$$

Voor hooge temperaturen berekenden wij $-M$ door $\varepsilon = 3 NkT$ te stellen, voor lage temperaturen gaven we een afzonderlijke afleiding, waarvan het resultaat is uitgedrukt in (37).

Bedenken we nu dat de theorie der quanta geeft, dat van een lineaire oscillator de gemiddelde energie per vrijheidsgraad gegeven wordt door:

$$\bar{u} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{\frac{h\omega}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega}{2\pi kT}} - 1},$$

dan is voor de totale energie van N gekoppelde massapunten met $3N$ eigentrillingen te schrijven ¹⁾:

$$\varepsilon = \sum_k \frac{\frac{h\omega_k}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_k}{2\pi kT}} - 1} \dots\dots\dots (40)$$

De in de vorige paragraaf gegeven afleiding kan dus als bewijs beschouwd worden voor de stelling, dat (39) juist is voor het ge-

¹⁾ In (40) is dus afgezien van de toevoeging van Einsteinsche termen. Zie M. Born: Atomtheorie des festen Zustandes pg. 647.

heele temperatuurgebied, immers volgt (37) onmiddellijk uit (39) door voor de energie de waarde uit (40) te substitueeren (dat de sommaties verschillend worden genoteerd zal geen verwarring kunnen geven, in (37) loopt s van 1 tot $3N$).

Wij kunnen nu voor M een benaderings-formule opstellen, geldig voor het geheele temperatuurgebied. In de eerste plaats benaderen wij $\sum_k \frac{1}{\omega_k^2}$ door de op blz. 51 daarvoor aangegeven waarde, in de tweede plaats schrijven we de energie als een integraal naar ξ , waarbij de integratie uitgestrekt wordt van 0 tot $x = \frac{\Theta}{T}$, door op dezelfde veranderlijken over te gaan als op blz. 61.

Wij vinden dan

$$-M = \frac{9\kappa^2 h^2}{2\pi^2 \mu k \Theta} (1 - \cos \vartheta) \frac{1}{x^4} \int_0^{x=\frac{\Theta}{T}} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \dots\dots (41)$$

De beide extreme gevallen $T \ll \Theta$, $T \gg \Theta$ zijn hierin besloten.

a. $T \ll \Theta$, $x = \frac{\Theta}{T} \gg 1$.

De integratie is dan uit te strekken van $0 \rightarrow \infty$.

$$\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Substitueeren we dit dan vinden we (38) terug.

b. $T \ll \Theta$, $x = \frac{\Theta}{T} \gg 1$.

$$\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^x \xi^2 d\xi = \frac{x^3}{3}$$

Nu vinden we (31) terug.

Wij kunnen nu evenals Debye voor beide gevallen M in een reeks ontwikkelen.

a. Voor kleine waarden van x maken we gebruik van de ontwikkeling ¹⁾

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

waarin B_n de getallen van Bernoulli zijn.

$$B_1 = \frac{1}{6}, B_2 = \frac{1}{30}, B_3 = \frac{1}{42}, B_4 = \frac{1}{30}, B_5 = \frac{5}{66}, \dots$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} &= \frac{1}{x^4} \int_0^x \xi^2 \left(1 - \frac{\xi}{2} + \frac{B_1}{2!} \xi^2 - \frac{B_2}{4!} \xi^4 + \dots \right) d\xi = \\ &= \frac{1}{3x} - \frac{1}{8} + \frac{x}{60} - \frac{x^3}{5040} + \dots \end{aligned}$$

b. Voor groote waarden van x .

$$\begin{aligned} \frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} &= \frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 e^{-\xi}}{1 - e^{-\xi}} d\xi = \\ &= \frac{1}{x^4} \sum_{p=1}^{\infty} \int_0^x \xi^3 e^{-p\xi} d\xi = \\ &= \frac{1}{x^4} \sum_{p=1}^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \xi^3 e^{-p\xi} d\xi - \int_x^{\infty} \xi^3 e^{-p\xi} d\xi \right] = \\ &= \frac{1}{x^4} \frac{\pi^4}{15} - \sum_{p=1}^{\infty} e^{-px} \left[\frac{1}{px} + \frac{3}{p^2 x^2} + \frac{6}{p^3 x^3} + \frac{6}{p^4 x^4} \right]. \end{aligned}$$

In de eerste ontwikkeling bereikt men reeds door de eerste vier termen te nemen een fout minder dan 1 % van $x = 0$ tot $x = 2$, in de laatste ontwikkeling is voor dezelfde nauwkeurigheid van $x = \infty$ tot $x = 2$ het in acht nemen van 3 termen der sommatie voldoende ²⁾.

$$\text{Stellen we nu } \frac{1}{x^4} \int_0^{\frac{x}{T}} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \Psi(x)$$

¹⁾ Born, Atomtheorie des festen Zustandes, pg. 645.

²⁾ Zie P. Debye, Ann. der Physik 39, 789, 1912.

dan gaat (41) over in:

$$-M = \frac{9\kappa^2 h^2}{2\pi^2 \mu k \Theta} (1 - \cos \vartheta) \Psi(x)$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{3x} - \frac{1}{8} + \frac{x}{60} - \frac{x^3}{5040} + \dots \text{ voor kleine waarden van } x$$

$$= \frac{1}{x^4} \frac{\pi^4}{15} - e^{-x} \left[\frac{1}{x} + \frac{3}{x^2} + \frac{6}{x^3} + \frac{6}{x^4} \right] - e^{-2x} \left[\frac{1}{2x} + \frac{3}{4x^2} + \frac{3}{4x^3} + \frac{3}{8x^4} \right] -$$

$$- e^{-3x} \left[\frac{1}{3x} + \frac{1}{3x^2} + \frac{2}{9x^3} + \frac{2}{27x^4} \right] \text{ voor groote waarden van } x \quad (42)$$

Om nu de verschillende, theoretisch gevonden, waarden voor $-M$, de door Debye, de door Waller en de hier berekende waarde, met elkaar te vergelijken, schrijven we (42) nog iets anders.

We maken gebruik van de Braggsche betrekking (1), voeren in $x = \frac{2\pi}{\lambda}$ en $\mu = \frac{A}{N}$, waarin A het atoomgewicht is en N het getal van Avogadro, en substitueeren ¹⁾ $h = 6,41 \cdot 10^{-27}$, $k = 1,34 \cdot 10^{-16}$ en $N = 6,2 \cdot 10^{23}$

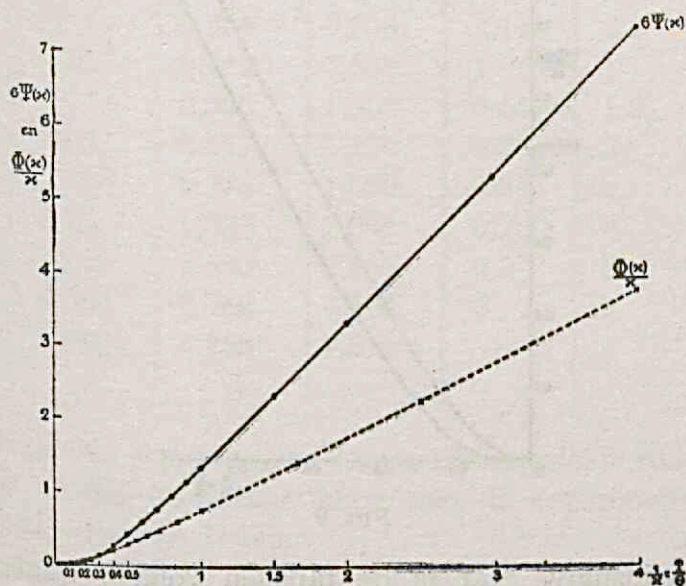


FIG. 8

¹⁾ Minder goed zijn bij deze substitutie voor h , k , en N de waarden overgenomen, die Debye daarvoor geeft. De tegenwoordig als meest nauwkeurig aangenomen waarden veranderen aan het resultaat heel weinig.

We krijgen nu:

$$-M = 0,285 \cdot 10^{-12} \frac{n^2}{A\Theta d^2} \cdot \frac{\Phi(x)}{x} \quad (\text{Debije})$$

$$= 0,285 \cdot 10^{-12} \frac{n^2}{A\Theta d^2} \cdot \frac{2\Phi(x)}{x} \quad (\text{Waller})$$

$$= 0,285 \cdot 10^{-12} \frac{n^2}{A\Theta d^2} \cdot 6,0 \cdot \Psi'(x). \quad (\text{dit proefschrift})$$

Het zal dus wenschelijk zijn om een goed overzicht te krijgen $\frac{\Phi(x)}{x}$, $\frac{2\Phi(x)}{x}$ en $6 \cdot \Psi'(x)$ uit te zetten tegen $\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$. In fig. 8 zijn $\frac{\Phi(x)}{x}$ en $6 \Psi'(x)$ uitgezet van $\frac{1}{x} = 0$ tot $\frac{1}{x} = 4$; in fig. 9 van $\frac{1}{x} = 0$ tot $\frac{1}{x} = 1$: $\frac{2\Phi(x)}{x}$ en $6 \Psi'(x)$.

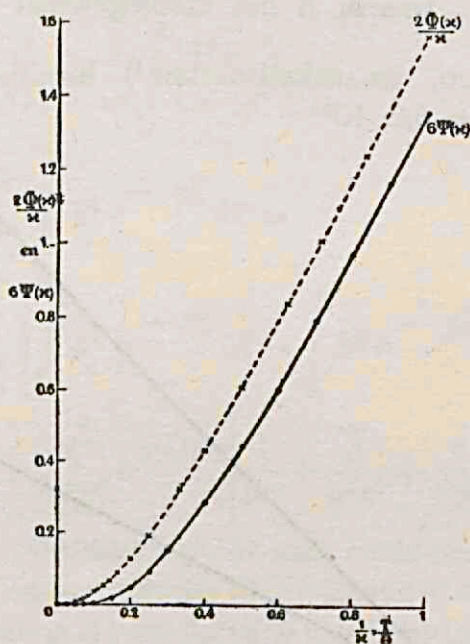


FIG. 9

Volledigheidshalve laat ik de tabellen volgen, waarmee deze krommen bepaald zijn. De tabel voor $\frac{\Phi(x)}{x}$ is ontleend aan het artikel van Debije, die voor $6 \Psi'(x)$ is berekend met behulp van (42).

$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$	$\frac{\Phi(x)}{x}$	$2 \frac{\Phi(x)}{x}$	$x = \frac{\Theta}{T}$	$\frac{1}{x} = \frac{T}{\Theta}$	$6 \Psi'(x)$
20	0,0500	0,00411	0,00822	∞	0	0
16	0,0625	0,00644	0,01288	40	0,025	0,0000152
14	0,0714	0,00814	0,01628	20	0,050	0,000244
12	0,0835	0,0114	0,0228	13,3	0,075	0,00123
10	0,100	0,0164	0,0328	10	0,1	0,00390
9	0,111	0,0203	0,0406	6,67	0,15	0,0179
8	0,125	0,0256	0,0512	5	0,2	0,0470
7	0,143	0,0334	0,0668	4	0,25	0,0909
6	0,167	0,0451	0,0902	3,333	0,3	0,146
5	0,200	0,0642	0,1284	2,500	0,4	0,281
4	0,250	0,0970	0,194	2	0,5	0,440
3	0,333	0,161	0,332	1,667	0,6	0,611
2,5	0,400	0,216	0,432	1,429	0,7	0,789
2	0,500	0,304	0,608	1,250	0,8	0,973
1,8	0,556	0,354	0,708	1,111	0,9	1,159
1,6	0,625	0,419	0,838	1	1	1,349
1,4	0,714	0,503	1,006	0,667	1,5	2,316
1,2	0,835	0,617	1,234	0,500	2	3,200
1,0	1,000	0,778	1,556	0,333	3	5,283
0,8	1,250	1,023	2,046	0,250	4	7,275
0,6	1,667	1,433	2,866	0,2	5	9,270
0,4	2,500	2,260	4,520	0	∞	∞
0,2	5,000	4,755	9,510			
0	∞	∞				

Fig.8 en Fig. 9 doen zien, dat de hier afgeleide functie, evenals de door Waller berekende, beter met de experimenten overeenstemt, dan die van Debije.

De afhankelijkheid van de temperatuur is nl. experimenteel altijd grooter bevonden dan uit de theorie van Debije volgt.

Uit fig. 9 blijkt, dat al van lage temperaturen af de Wallersche functie en de hier afgeleide ongeveer evenwijdig loopen. Hieruit volgt, dat in het temperatuurgebied, waar dit het geval is, beide de invloed der warmtebeweging even goed zullen weergeven,

daar toch steeds intensiteits-verhoudingen gemeten worden, die bepaald worden door het verschil van de exponenten der exponentiële functie.

Zooals uit de inleiding bleek zijn de eenige experimenten over een groot temperatuurgebied, waarbij kristallen gebruikt zijn, die een directe vergelijking met de theorie veroorloven, die van James, omdat deze met NaCl werkte.

In fig. 10 zijn overgenomen de door James gegeven curven ¹⁾. Uitgezet zijn tegen elkaar de absolute temperatuur en $\left(\frac{\lambda}{\sin \vartheta_1}\right)^2$.

$\log_{10} \frac{\rho_T}{\rho_1}$, waarin $\vartheta_1 = \frac{\vartheta}{2}$ — vgl. (42) — en $\frac{\rho_T}{\rho_1}$ de intensiteits-verhouding bij T° abs. en 290° abs. (kamertemperatuur).

De getrokken lijn is door James experimenteel gevonden, de met D en W aangegeven curven zijn de theoretische, uit de theorie van Debye en Waller volgend.

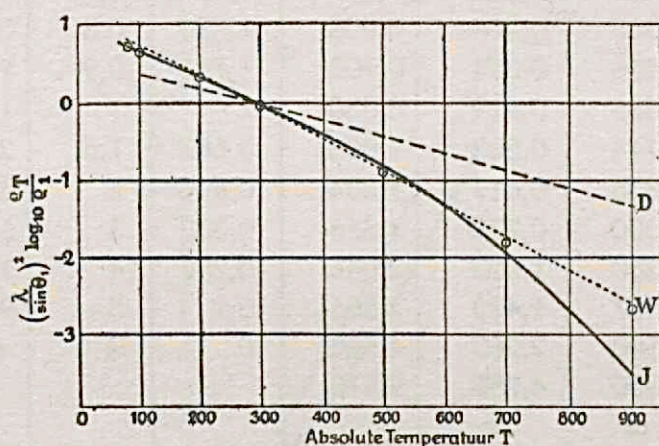


FIG. 10

Met behulp van (42) zijn eveneens de theoretisch te verwachten intensiteits-verhoudingen berekend, de berekende punten zijn aangegeven door cirkeltjes (de curve is niet getrokken om de overzichtelijkheid niet te schaden).

Het blijkt dus, dat in het onderzochte temperatuurgebied (42) de experimenten iets beter weergeeft, hoewel de verschillen met

¹⁾ Manchester Memoirs 71, 113, 1926—27.

de door Waller berekende curve — zooals al uit fig. 9 te verwachten was — buitengewoon klein zijn.

Of dus (42) dan wel de Wallersche functie de invloed der warmtebeweging beter weergeeft, zal alleen uitgemaakt kunnen worden door experimenten bij nog lager temperaturen.

6 — GEWIJZIGDE UITDRUKKING VOOR M BIJ HET AANNEMEN VAN EEN NULPUNTSENERGIE

De tot nu toe uitgevoerde berekeningen gaan uit van de onderstelling, dat de nulpuntsenergie $= 0$ is. De wijziging, die de uitdrukking voor M ondergaat bij de tegengestelde onderstelling is uit (39) direct af te lezen, nl.

$$- \Delta M = \frac{\kappa^2 h^2}{2\pi^2 N \mu k^2 \Theta^2} (1 - \cos \vartheta) \Delta \varepsilon \dots\dots (43)$$

als we in (39) voor $\sum_k \frac{1}{\omega_k^2}$ de op blz. 51 berekende waarde invoeren.

Daar de nulpuntsenergie voor de frequentie ω_k het bedrag $\frac{1}{2} \cdot \frac{h\omega_k}{2\pi}$ heeft is dus

$$\Delta \varepsilon = \sum_k \frac{h\omega_k}{4\pi} = \frac{h}{4\pi} 3N\bar{\omega}$$

waarin $\bar{\omega}$ het arithmetische gemiddelde van alle frequenties voorstelt ¹⁾, zoodat

$$- \Delta M = \frac{3\kappa^2 h^3 \bar{\omega}}{8\pi^3 \mu k^2 \Theta^2} (1 - \cos \vartheta) \dots\dots\dots (43')$$

Een ruwe schatting van $\bar{\omega}$ levert:

$$\bar{\omega} = \frac{1}{3N} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{9N\omega^2}{\omega_{\max}^3} \omega d\omega = \frac{3\omega_{\max}}{4} = \frac{3\pi k \Theta}{2h}.$$

Deze schatting geeft dan:

$$- \Delta M = \frac{9}{16\pi^2} (1 - \cos \vartheta) \frac{\kappa^2 h^2}{\mu k \Theta}$$

¹⁾ M. Born, Atomtheorie d. f. Zustandes, blz. 704.

terwijl Debije geeft

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

7 — INVLOED DER RANDVOORWAARDEN

Wij willen in deze paragraaf in het kort de weg aangeven waarlangs wij, bij bepaalde randvoorwaarden, formeel tot de oplossing van het probleem — het bepalen van de meermalen genoemde waarschijnlijkheden — komen.

Het kristal bestaat uit $(N + 2)^3$ atomen op gelijke afstand a , zoodat $0 \leq \frac{1}{n} \leq N + 1$.

De krachten, die op een atoom werken, worden vastgelegd door de volgende onderstellingen ¹⁾:

a) de krachten zijn uit te drukken als lineaire functies van de uitwijkingen der naburige atomen (zes atomen op afstand a en twaalf atomen op afstand $a\sqrt{2}$).

b) de symmetrie van het regulair systeem moet bewaard blijven.

c) bij de overgang tot oneindig kleine atoom-afstand ($a \rightarrow 0$), moeten de bewegingsvergelijkingen overgaan in de gewone elastische differentiaal-vergelijkingen van kubische kristallen.

Als gemengde randvoorwaarden gelden dan: het nul worden aan de oppervlakte van de normaalverschuivingen en de tangentiële spanningen ²⁾.

Aan deze onderstellingen wordt voldaan door:

$$\begin{aligned} m \ddot{u}_{lmn} = & \alpha(u_{l+1, m, n} + u_{l-1, m, n} - 2u_{l, m, n}) + \\ & + \beta(u_{l, m+1, n} + u_{l, m-1, n} + u_{l, m, n+1} + u_{l, m, n-1} - 4u_{l, m, n}) + \\ (44) \quad & + \gamma(u_{l+1, m+1, n} + u_{l+1, m, n+1} + u_{l+1, m-1, n} + u_{l+1, m, n-1} - 4u_{l, m, n}) + \\ & + u_{l-1, m+1, n} + u_{l-1, m, n+1} + u_{l-1, m-1, n} + u_{l-1, m, n-1} - 4u_{l, m, n} + \\ & + \gamma(v_{l+1, m+1, n} + v_{l-1, m-1, n} - v_{l+1, m-1, n} - v_{l-1, m+1, n} + \\ & + w_{l+1, m, n+1} + w_{l-1, m, n-1} - w_{l+1, m, n-1} - w_{l-1, m, n+1}). \end{aligned}$$

De twee andere bewegingsvergelijkingen verkrijgt men uit (44), als men u cyclisch vervangt door v en w en als men eveneens de indices cyclisch verschuift.

¹⁾ Zie Born en von Kármán, Phys. Zeitschr. 13, 297, 1912.

²⁾ R. Ortway Ann. d. Phys. 42, 745, 1913.

In (44) is $\alpha = a(c_{11} - c_{12} - c_{44})$

$$\beta = \frac{a}{2} (c_{44} - c_{12})$$

$$2\gamma = \frac{a}{2} (c_{12} + c_{44}).$$

Aan (44) kunnen we, met het oog op de te vervullen randvoorwaarden, voldoen door:

$$u_{l,m,n} = U \sin l\varphi \cos m\psi \cos n\chi e^{i\omega t}$$

$$v_{l,m,n} = V \cos l\varphi \sin m\psi \cos n\chi e^{i\omega t}$$

$$w_{l,m,n} = W \cos l\varphi \cos m\psi \sin n\chi e^{i\omega t}$$

Substitueeren we deze oplossingen in de bewegingsvergelijkingen (44) dan ontstaan een drietal vergelijkingen ter bepaling van U , V en W , die alleen van nul verschillende oplossingen bezitten, als:

$$\begin{vmatrix} S(\varphi, \chi, \psi) - m\omega^2 & T(\varphi, \psi) & T(\varphi, \chi) \\ T(\psi, \varphi) & S(\psi, \varphi, \chi) - m\omega^2 & T(\psi, \chi) \\ T(\chi, \varphi) & T(\chi, \psi) & S(\chi, \psi, \varphi) - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

of eenvoudiger geschreven:

$$\begin{vmatrix} S_1 - m\omega^2 & T_3 & T_2 \\ T_3 & S_2 - m\omega^2 & T_1 \\ T_2 & T_1 & S_3 - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \dots (45)$$

waarin $S(\varphi, \psi, \chi) = S_1 = 2\alpha(1 - \cos \varphi) + 2\beta(2 - \cos \chi - \cos \psi) + 4\gamma(2 - \cos \varphi \cos \chi - \cos \varphi \cos \psi)$

$$T(\varphi, \psi) = T(\psi, \varphi) = T_3 = 4\gamma \sin \varphi \sin \psi.$$

S_2, S_3, T_1, T_2 ontstaan hieruit door cyclische verwisseling van φ, ψ, χ .

De oplossing van deze derde-gradsvergelijking in ω^2 , waaruit dan ω^2 gevonden wordt als functie van φ, ψ en χ is zeer gecompliceerd. Zooals echter de berekening zal laten zien is voor het bepalen van de waarschijnlijkheid deze oplossing niet noodig, omdat we kunnen volstaan met de elementair-symmetrische functies van de wortels van deze vergelijking. Stellen we

$$\varphi = \frac{\pi s}{N+1} \quad \psi = \frac{\pi s'}{N+1} \quad \chi = \frac{\pi s''}{N+1}$$

en een bepaalde combinatie der s -waarden σ , dan geeft iedere com-

binatie 3 wortels voor ω^2 uit (45), die we aangeven door $\omega_{k\sigma}^2$ (uitgesloten wordt $s = s' = s'' = 0$).

De verhouding der amplitudo-factoren wordt gegeven door

$$\frac{U_{k\sigma}}{f_{k\sigma}} = \frac{V_{k\sigma}}{g_{k\sigma}} = \frac{W_{k\sigma}}{h_{k\sigma}} = A_{k\sigma} \quad k = 1, 2, 3$$

waarin

$$f_{k\sigma} = \begin{vmatrix} S_2 - m\omega_{k\sigma}^2 & T_1 \\ T_1 & S_3 - m\omega_{k\sigma}^2 \end{vmatrix} \quad g_{k\sigma} = - \begin{vmatrix} T_3 & T_1 \\ T_2 & S_3 - m\omega_{k\sigma}^2 \end{vmatrix} \\ h_{k\sigma} = \begin{vmatrix} T_3 & S_2 - m\omega_{k\sigma}^2 \\ T_2 & T_1 \end{vmatrix}.$$

Over de constante A wordt zóó beschikt, dat

$$A_{k\sigma}^2 (f_{k\sigma}^2 + g_{k\sigma}^2 + h_{k\sigma}^2) = \left(\frac{2}{N+1} \right)^3$$

en dus

$$U_{k\sigma}^2 + V_{k\sigma}^2 + W_{k\sigma}^2 = \left(\frac{2}{N+1} \right)^3.$$

Stellen we nu tenslotte $\cos(\omega_{k\sigma} t + \rho_{k\sigma}) = P_{k\sigma}$

$$\text{en } f_{k\sigma}^2 + g_{k\sigma}^2 + h_{k\sigma}^2 = \rho_{k\sigma}^2$$

dan wordt ¹⁾

$$u_{lmn} = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{3/2} \sum_{\sigma} \sum_k \sin \frac{l\pi s}{N+1} \cos \frac{m\pi s'}{N+1} \cos \frac{n\pi s''}{N+1} \frac{f_{k\sigma}}{\rho_{k\sigma}} P_{k\sigma} \\ v_{lmn} = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{3/2} \sum_{\sigma} \sum_k \cos \frac{l\pi s}{N+1} \sin \frac{m\pi s'}{N+1} \cos \frac{n\pi s''}{N+1} \frac{g_{k\sigma}}{\rho_{k\sigma}} P_{k\sigma} \\ w_{lmn} = \left(\frac{2}{N+1} \right)^{3/2} \sum_{\sigma} \sum_k \cos \frac{l\pi s}{N+1} \cos \frac{m\pi s'}{N+1} \sin \frac{n\pi s''}{N+1} \frac{h_{k\sigma}}{\rho_{k\sigma}} P_{k\sigma}$$

Voor de energie wordt gevonden:

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \sum_{\sigma} \sum_k P_{k\sigma}^2 \omega_{k\sigma}^2 + \frac{m}{2} \sum_{\sigma} \sum_k \dot{P}_{k\sigma}^2.$$

De gezochte waarschijnlijkheden kunnen nu op geheel overeenkomstige wijze als in de vorige gevallen bepaald worden. We vinden dat de waarschijnlijkheid, dat het atoom met rangnummers l, m en n een u-component der uitwijking heeft, gelegen tusschen

¹⁾ Voor de aanpassing aan bepaalde aanvangsvoorwaarden kunnen we naast de genormaliseerde eigenfuncties de constanten $A_{k\sigma}$ behouden.

$u_{l,m,n}$ en $u_{l,m,n} + du_{l,m,n}$ gelijk is aan

$$W_1 = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} e^{-h_1^2 u_{l,m,n}^2} du_{l,m,n}; \quad h_1 = \frac{(N+1)^3}{4} \sqrt{\frac{3m}{\varepsilon L_1}} \quad (46)$$

$$\text{met } L_1 = \sum_{\sigma} \sum_k \frac{f_{k\sigma}^2}{\omega_{k\sigma}^2 \rho_{k\sigma}^2} \sin^2 \frac{l\pi s}{N+1} \cos^2 \frac{m\pi s'}{N+1} \cos^2 \frac{n\pi s''}{N+1}.$$

Voor de overeenkomstige waarschijnlijkheid voor de v- en de w-component der uitwijkingen vinden we dergelijke uitdrukkingen met

$$L_2 = \sum_{\sigma} \sum_k \frac{g_{k\sigma}^2}{\omega_{k\sigma}^2 \rho_{k\sigma}^2} \cos^2 \frac{l\pi s}{N+1} \sin^2 \frac{m\pi s'}{N+1} \cos^2 \frac{n\pi s''}{N+1}$$

$$\text{en } L_3 = \sum_{\sigma} \sum_k \frac{h_{k\sigma}^2}{\omega_{k\sigma}^2 \rho_{k\sigma}^2} \cos^2 \frac{l\pi s}{N+1} \cos^2 \frac{m\pi s'}{N+1} \sin^2 \frac{n\pi s''}{N+1}. \quad (46')$$

Stellen we met weglating van σ :

$$F = \sum_k \frac{f_k^2}{\omega_k^2 \rho_k^2} \quad G = \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k^2 \rho_k^2}, \quad H = \sum_k \frac{h_k^2}{\omega_k^2 \rho_k^2}.$$

Voeren we nu in $\frac{f_k}{\rho_k} = \alpha_k$, $\frac{g_k}{\rho_k} = \beta_k$, $\frac{h_k}{\rho_k} = \gamma_k$ dan gelden volgens

definitie der ρ_k :

$$\alpha_k^2 + \beta_k^2 + \gamma_k^2 = 1 \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (A)$$

terwijl bewezen kan worden

$$\begin{aligned} \alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2 &= 0 \\ \alpha_1 \alpha_3 + \beta_1 \beta_3 + \gamma_1 \gamma_3 &= 0 \\ \alpha_2 \alpha_3 + \beta_2 \beta_3 + \gamma_2 \gamma_3 &= 0 \end{aligned} \quad (B)$$

Evenals bij de transformatie van twee coördinatenstelsels volgen hieruit nog twee drietallen van betrekkingen nl.:

$$\sum_k \alpha_k^2 = 1, \quad \sum_k \beta_k^2 = 1, \quad \sum_k \gamma_k^2 = 1 \quad (C)$$

en

$$\sum_k \alpha_k \beta_k = 0, \quad \sum_k \beta_k \gamma_k = 0, \quad \sum_k \gamma_k \alpha_k = 0 \quad (D)$$

Schrijven we nu (45) als

$$\begin{vmatrix} \frac{S_1}{m} - \omega^2 & \frac{T_3}{m} & \frac{T_2}{m} \\ \frac{T_3}{m} & \frac{S_2}{m} - \omega^2 & \frac{T_1}{m} \\ \frac{T_2}{m} & \frac{T_1}{m} & \frac{S_3}{m} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

dan zien we dat dezelfde vergelijking ook optreedt bij de assenbepaling van de ellipsoïde:

$$\frac{S_1}{m} x^2 + \frac{S_2}{m} y^2 + \frac{S_3}{m} z^2 + 2 \frac{T_3}{m} xy + 2 \frac{T_1}{m} yz + 2 \frac{T_2}{m} zx = 1 \quad (47)$$

Stellen we de wortels van bovenstaande vergelijking $\omega_1^2, \omega_2^2, \omega_3^2$ dan is de vergelijking van de ellipsoïde op het assenstelsel door de hoofdassen gevormd $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$,

$$\omega_1^2 \bar{X}^2 + \omega_2^2 \bar{Y}^2 + \omega_3^2 \bar{Z}^2 = 1 \quad (47')$$

Stellen we de richtingscosinus der $\bar{X}$ -as met het X, Y, Z stelsel voor door $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1)$ van de $\bar{Y}$ -as door $(\alpha_2 \beta_2 \gamma_2)$ en van de $\bar{Z}$ -as door $(\alpha_3 \beta_3 \gamma_3)$ — Zie fig. 11 — dan geldt:

$$\alpha_k : \beta_k : \gamma_k = \left\| \begin{array}{ccc} \frac{T_3}{m} & \frac{S_2}{m} - \omega_k^2 & \frac{T_1}{m} \\ \frac{T_2}{m} & \frac{T_1}{m} & \frac{S_3}{m} - \omega_k^2 \end{array} \right\|$$

of $\alpha_k : \beta_k : \gamma_k = f_k : g_k : h_k$.

Aan de betrekkingen, die er tusschen de richtings-cosinus moeten bestaan, wordt voldaan door (A) t/m (D).

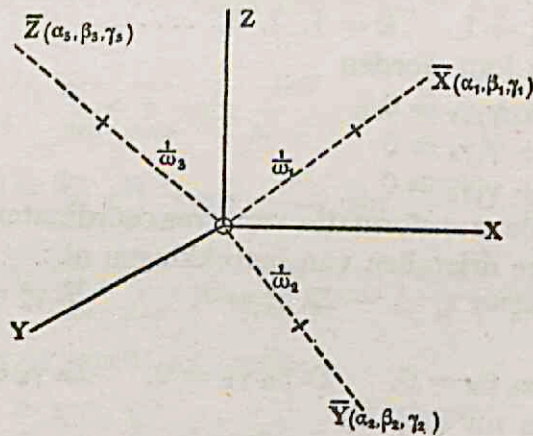


Fig. 11

We bepalen nu het oppervlak door de ellipsoïde (47) gesneden uit het vlak $x = 0$, dus het oppervlak van de ellips voorgesteld door de vergelijking

$$\frac{S_2}{m} y^2 + \frac{S_3}{m} z^2 + 2 \frac{T_1}{m} yz = 1.$$

Als we dit door O voorstellen is

$$O = \frac{\pi m}{\sqrt{S_2 S_3 - T_1^2}}$$

Ditzelfde oppervlak kan nog anders bepaald worden. De ellipsoïde kunnen we ons nl. gegeven denken door (47') en dan eveneens snijden met $x = 0$ en het oppervlak der doorsnede bepalen met (14) en (14') blz. 21.

We vinden dan (daar $p = 0$ — het vlak $x = 0$ bevat de oorsprong van het $\bar{X} \bar{Y} \bar{Z}$ stelsel — en omdat $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ de richtingscosinus der X-as in het $\bar{X} \bar{Y} \bar{Z}$ stelsel zijn)

$$K^2 = \sum_k \frac{1}{\omega_k^2} \frac{f_k^2}{\rho_k^2} = F \text{ en dus}$$

$$O = \frac{\pi}{\omega_1 \omega_2 \omega_3} \frac{1}{\sqrt{F}}.$$

Gebruik makende van de reeds afgeleide waarde voor O blijkt dus

$$F = \frac{1}{\omega_1^2 \omega_2^2 \omega_3^2} \cdot \frac{S_2 S_3 - T_1^2}{m^2}.$$

Tenslotte kunnen de frequenties uit deze uitdrukking verdreven worden, omdat

$$\omega_1^2 \omega_2^2 \omega_3^2 = \frac{1}{m^3} \begin{vmatrix} S_1 & T_3 & T_2 \\ T_3 & S_2 & T_1 \\ T_2 & T_1 & S_3 \end{vmatrix}$$

zoodat:
$$F = m \begin{vmatrix} S_2 & T_1 \\ T_1 & S_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} S_1 & T_3 & T_2 \\ T_3 & S_2 & T_1 \\ T_2 & T_1 & S_3 \end{vmatrix}.$$

Voor G en H worden dan de determinanten in de teller resp.

$$\begin{vmatrix} S_1 & T_2 \\ T_2 & S_3 \end{vmatrix} \text{ en } \begin{vmatrix} S_1 & T_3 \\ T_3 & S_2 \end{vmatrix}.$$

Als contrôle op de uitgevoerde berekening moge nog aangevoerd worden dat door optelling blijkt, dat

$$F + G + H = \frac{1}{\omega_1^2} + \frac{1}{\omega_2^2} + \frac{1}{\omega_3^2}$$

wat ook onmiddellijk blijkt door optelling van deze grootheden, zooals ze gegeven zijn op blz. 73.

Daar $S_1, \dots, T_3$ gegeven functies van φ, ψ en χ zijn, zijn dus nu L_1, L_2 en L_3 als sommaties over s, s' en s'' (of integraties over φ, ψ en χ) gevonden en hiermee dus formeel volgens (46) en (46') de gezochte waarschijnlijkheden.

Tenslotte wijs ik er op, dat in (46) m uit de uitdrukking voor h_1 wegvalt, wanneer hierin de voor L_1 berekende waarde wordt gesubstitueerd; de gevonden waarschijnlijkheid is dus onafhankelijk van de massa der atomen.

HOOFDSTUK V

Roosters met verschillende atomen

We passen nu dezelfde berekeningswijze, die in de vorige hoofdstukken is gevolgd, toe op een lineair rooster, dat bestaat uit $2N + 2$ atomen op gelijke afstand a , waarvan de uiterste atomen (indices 0 en $2N + 1$) vastgehouden gedacht worden; de atomen met een even rangnummer hebben een massa m , die met oneven rangnummer massa μ . Een atoom is aan de naburige atomen gebonden door quasi-elastische krachten, zoodat we als bewegingsvergelijkingen voor de atomen met rangnummer $2l$ en $2l + 1$ krijgen:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_{2l} &= \alpha (u_{2l+1} + u_{2l-1} - 2u_l) \\ \mu \ddot{u}_{2l+1} &= \alpha (u_{2l+2} + u_{2l} - 2u_{2l+1}) \end{aligned}$$

Daar de oplossing dezer vergelijkingen, de berekening van de energie en het berekenen der gevraagde waarschijnlijkheden geheel verloopt als de vroegere berekeningen deelen wij alleen de resultaten hiervan mee.

De waarschijnlijkheden dat de atomen met indices $2l$ en $2l + 1$ uitwijkingen hebben gelegen tusschen u_{2l} en $u_{2l} + du_{2l}$ resp. u_{2l+1} en $u_{2l+1} + du_{2l+1}$ zijn:

$$W_{2l} = \frac{h_{2l}}{\sqrt{\pi}} e^{-h_{2l}^2 u_{2l}^2} du_{2l}$$

$$h_{2l} = (2N + 1) \sqrt{\frac{\alpha}{2\epsilon \cdot 2l (2N + 1 - 2l)}}$$

$$\text{en } W_{2l+1} = \frac{h_{2l+1}}{\sqrt{\pi}} e^{-h_{2l+1}^2 u_{2l+1}^2} du_{2l+1}$$

$$h_{2l+1} = (2N + 1) \sqrt{\frac{\alpha}{2\epsilon (2l + 1) \{2N + 1 - (2l + 1)\}}}$$

Vergelijken we deze uitkomsten met (16) blz. 25 dan blijkt dus, dat de gevonden waarschijnlijkheden door dezelfde uitdrukking gegeven worden, als wanneer de lijn met alleen gelijke atomen bezet was, m.a.w. de berekende waarschijnlijkheden zijn onafhankelijk van de massa van het atoom.

Gaan we nu voor dit rooster de invloed der warmtebeweging na op de intensiteit, dan kan dus voor beide atoomsoorten met één verdeelingsfunctie voor de massa volstaan worden.

Hieruit volgt — vgl. hoofdst. III, § 4 — dat de functie, die de invloed van de warmtebeweging op de intensiteit meet, voor beide atoomsoorten dezelfde is ¹⁾.

Ik heb deze berekeningen ook uitgevoerd voor een regulair twee-atomig kristal, dat is opgebouwd uit twee vlak gecentreerde roosters, waarvan de elementair-kubi met gelijke ribbe zoo in elkaar geschoven zijn, dat alle atomen gelijke afstand van elkaar hebben. Hierdoor ontstaat een nieuw kubisch rooster, waarvan de ribbe de helft is van die van de elementair-kubus.

Atomen, waarvan $l + m + n$ een even getal is, hebben massa m , die, waarvoor $l + m + n$ een oneven getal is, hebben massa μ .

Omtrent de krachten, die op een atoom werken, zijn dezelfde onderstellingen gemaakt als in hoofdstuk IV, § 7.

Uit de uitgevoerde berekening bleek, dat de resultaten dezelfde zijn als voor een lineair rooster met verschillende atomen.

¹⁾ Vgl. diss. I Waller, blz. 30.

HOOFDSTUK VI

Enkele toepassingen van de gevonden formules

1 — EEN DIMENSIE-FORMULE VOOR DE ULTRA-ROODE EIGENFRE- QUENTIES

Uit onze in (27) en (28) gegeven uitdrukkingen kunnen we een dimensie-formule opstellen voor de ultra-roode eigenfrequentie, die in hoofdzaak overeenstemt met de door Lindemann gegevene ¹⁾.

In (28) vonden we de waarschijnlijkheid dat een atoom een uitwijking heeft, waarvan de componenten gelegen zijn tusschen u en $u + du$ enz. Hieruit bepalen we de waarschijnlijkheid, dat het atoom een uitwijking heeft, gelegen tusschen r en $r + dr$, onverschillig welke waarden de componenten hebben. Hiervoor vinden we, door het invoeren van poolcoördinaten:

$$\begin{aligned} W &= \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2 r^2} r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-h^2 r^2} 4\pi r^2 dr. \end{aligned}$$

Lindemann neemt aan, dat het smelten dan intreedt, wanneer de amplitudo's der trillingen zóó groot zijn geworden, dat naburige atomen botsen.

Stellen we de afstand van twee atoommiddelpunten a en de afstand van de oppervlakken der atomen (resp. werkingssferen) ρa , dan moet dus elk der atomen een uitwijking $\frac{\rho a}{2}$ krijgen, opdat deze oppervlakken elkaar raken. Uit de afgeleide formule vinden we voor de waarschijnlijkste waarde der uitwijking $r_w = \frac{1}{h}$.

¹⁾ 1. c. blz. 610.

Stellen we deze waarde gelijk aan $\frac{\rho a}{2}$, dan wordt hiermee de mogelijkheid gegeven de gezochte dimensie-formule op te stellen. Voeren we in (27) de voor s berekende waarde in en stellen we $\epsilon = 3NkT$, dan is:

$$a\rho = \sqrt{\frac{6T_s h^2}{\pi^2 k \Theta^2 \mu}} \text{ en dus}$$

$$\Theta = \frac{h}{\pi\rho} \sqrt{\frac{6N}{k}} \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}},$$

waarin M het atoomgewicht, V het atoomvolume en N het Loschmidtsche getal voorstellen ¹⁾.

Daar $\frac{h\nu_{\max}}{k} = \Theta$ is dus

$$\nu_{\max} = \frac{1}{\pi\rho} \sqrt{6R} \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}},$$

daar tevens Nk vervangen is door de absolute gasconstante R . Lindemann geeft

$$\nu_{\max} = \frac{1}{\pi\rho} \sqrt{2R} \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}}.$$

Stellen we evenals Lindemann ρ constant dan kunnen beide formules dus in de vorm geschreven worden:

$$\nu_{\max} = \text{const.} \sqrt{\frac{T_s}{MV^{2/3}}}.$$

De hier berekende constante is $\sqrt{3}$ maal zoo groot als de door Lindemann bepaalde.

De onderstelling dat juist de waarschijnlijkste uitwijking gelijk is aan $\frac{\rho a}{2}$ is vrij willekeurig.

Men zou nu juist omgekeerd te werk kunnen gaan en uit de bekende (gevonden) waarde voor de ultrarode eigenfrequentie kunnen bepalen, bij welke gemiddelde uitwijking der atomen het smelten plaats vindt.

¹⁾ h is hier de constante van Planck en heeft dus een andere beteekenis dan h uit de formule op de vorige blz.; in $\epsilon = 3NkT$ is N het aantal atomen van het kristal.

2 — DE TEMPERATUUR-AFHANKELIJKHEID VAN HET ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN

In het op blz. 15 geciteerde artikel heeft Houston laten zien hoe het mogelijk is de temperatuur-afhankelijkheid van het electrisch geleidingsvermogen af te leiden uit de golf-mechanica van Schrödinger.

Volgens deze theorie toch kan een electron als golf worden opgevat. De verstrooiing der electronen tegen de ionen van de geleider moet dan berekend worden zooals men de verstrooiing van Röntgenstralen berekent, die door een kristal gebogen worden.

Wanneer Houston zich beperkt tot niet al te hooge temperaturen, kan hij, door gebruik te maken van de door Debye opgestelde uitdrukking (met de correctie van Waller) voor de buiging der Röntgenstraling aan het enkele ion, bewijzen dat:

$$W \sim \frac{1}{\Theta} \Phi(x)$$

waarin

$$W \text{ de weerstand is en } \Phi(x) = \frac{1}{x^2} \int_0^x \frac{\xi e^{\xi}}{e^{\xi} - 1} d\xi \dots\dots\dots \text{ I}$$

In dit proefschrift is die verstrooiings-factor ook bepaald en wij komen dus, langs overigens dezelfde weg, tot het resultaat, dat:

$$W \sim \frac{1}{\Theta} \Psi'(x)$$

waarin

$$\Psi'(x) = \frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 e^{\xi}}{e^{\xi} - 1} d\xi \dots\dots\dots \text{ II}$$

Om deze uitkomsten met elkaar te vergelijken, geven we hieronder de tabel weer door Houston berekend, aangevuld, in de laatste kolom, met de volgens II te verwachten waarden.

In deze tabel voor goud is de weerstand bij $0^{\circ} \text{ C} = 1$ gesteld en de weerstand bij $T^{\circ} \text{ abs.}$ dus berekend met

$$W_T = \frac{\Psi'(x)}{\Psi'(0,615)}$$

daar voor goud $\Theta = 168^{\circ} \text{ abs.}$ is.

T° (abs.)	$x = \frac{\Theta}{T}$	waar- genomen.	berekend volgens I.	berekend volgens II.
20	8,40	0,008	0,017	0,003
68	2,47	0,177	0,160	0,112
90	1,87	0,270	0,241	0,195
169	1,00	0,592	0,56	0,53
273	0,615	1,00	1,00	1,00
373	0,450	1,40	1,42	1,46
573	0,293	2,24	2,26	2,38
773	0,217	3,16	3,14	3,31

Het verloop is dus volgens II eenigszins anders. Terwijl Houston bij 20° eerst een ruim tweemaal te groote waarde vindt en bij 68° e. v. weer een te kleine waarde, die bij hogere temperaturen tot het goede bedrag nadert, vinden we met II bij 20° een ruim tweemaal te kleine waarde, die bij hogere temperaturen in een te groote waarde overgaat. De afwijking volgens II heeft dus een meer regelmatig karakter, we vinden nl. over het geheele temperatuurgebied een te sterke afhankelijkheid van de temperatuur. Dat bij hogere temperaturen afwijkingen gaan optreden, is niet te verwonderen.

In de eerste plaats is het resultaat gevonden met de beperking dat het alleen voor niet te hoge temperaturen geldig is en in de tweede plaats vonden we ook bij de verstrooiing van Röntgen-stralen, dat bij hoge temperaturen de theoretische uitkomst niet meer in overeenstemming is met die van het experiment.

STELLINGEN

I

Bij de verschillende berekeningen over de invloed van de warmtebeweging op de intensiteit der door kristallen verstrooide Röntgenstraling wordt uitgegaan van onderstellingen, die de geldigheid van de theorie tot een klein gebied beperken.

II

In dezelfde theorie zijn, wanneer men niet rekent met de voorwaarden voor de begrenzingsvlakken, de onderstellingen gedeeltelijk met elkaar in strijd.

III

Ten onrechte worden door von Laue de experimenten van Angerer niet vermeld, wanneer hij zegt: „Een absolute energie-meting bij Röntgenstralen bezitten wij „überhaupt“ nog niet.”

M. v. Laue, Art. XI (blz. 256) in „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“. (1922).

E. Angerer, Ann. d. Phys. 21, 1906, blz. 86.

IV

De opvatting van Schrödinger omtrent de electronenstoot leidt tot verschillende moeilijkheden.

E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 83, 1927, blz. 956.

V

De wijze, waarop door St. Mohorovičić critiek wordt gevoerd tegen de Relativiteits-theorie van Einstein, verdient de sterkste afkeuring.

St. Mohorovičić, „Optik bewegter Körper“, Art. in E. Gehrcke, Handbuch der physikalischen Optik. Bd. II (Zweite Hälfte, Zweiter Teil).

VI

De door Nijhoff gemaakte opmerking geldt eveneens de afleiding in § 451 van J. H. Jeans „The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism.”

F. W. Nijhoff. Dissertatie Utrecht 1927.

VII

Op blz. 57 van R. Courant und D. Hilbert „Methoden der Mathematischen Physik I” (1924) komt voor:

$$\operatorname{ch} \mu x = \frac{2\mu}{\pi} \operatorname{sh} \mu \pi \left(\frac{1}{2\mu^2} - \frac{\cos x}{\mu^2 + 1^2} + \frac{\cos 2x}{\mu^2 + 2^2} - \frac{\cos 3x}{\mu^2 + 3^2} + \dots \right),$$

als $-\pi < x < \pi$.

Deze ontwikkeling is ook geldig als $x = \pm \pi$ en geeft dan de Eulersche betrekking:

$$\sum_1^{\infty} n \frac{1}{\mu^2 + n^2} = \frac{\pi\mu - 1}{2\mu^2} + \frac{\pi}{\mu (e^{2\mu\pi} - 1)}.$$

[Vgl. F. Frenet „Recueil d'Exercices sur le calcul infinitésimal” (1917), blz. 430, n°. 656, waar $\sum_0^{\infty}$ vervangen moet worden door $\sum_1^{\infty}$].

VIII

Het bewijs van het theorema der samengestelde functie in Hk. de Vries „Leerboek der differentiaal- en integraalrekening en van de theorie der differentiaalvergelijkingen” (1919), blz. 24, is niet volledig.

IX

Het is onjuist, dat de zwakke Fraunhoferlijnen in diepe lagen zouden ontstaan.

St. John, Astrophys. Journ. Vol. XL, 1914, blz. 356.

X

De critiek van J. Bertrand in § 126 (blz. 156) van zijn „Calcul des Probabilités” (1e of 2e ed.) is niet juist.

