ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ Κ. ΕΥΘΥΜΙΟΥ

ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΔΙ' ΑΚΤΙΝΩΝ ROENTGEN

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑι

ΕΓΚΡΙΘΕΙΣΑ ΥΠΟ ΤΗΣ ΦΥΣΙΚΟΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ
ΤΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΑΘΗΝΑΙ
1952

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

§ 1. Ἀπὸ ἑκατονταετίας καὶ πλέον, ἦτο γνωστόν, ὅτι ἡ ἀτομικὴ θερμότης C_v ὅλων τῶν στοιχείων, εἰς στερεὰν κατάστασιν, εἶχε τὴν αὐτήν περίπου τιμὴν 6 cal · Mol^{-1} · grad^{-1}, ἐφ᾽ ὅσον ἡ θερμοκρασία T ἦτο σχετικῶς ὑψηλή, (νόμος ***Dulong-Petit***), ἐνῷ εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ἡ τιμή της ἠλαττοῦτο, τείνουσα πρὸς τὸ μηδέν, ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας. Ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς καμπύλας τῆς πορείας τῆς C_v συναρτήσει τῆς T διὰ τὰ διάφορα στοιχεῖα, εὑρίσκομεν ὅτι αὗται ὁμοιάζουν μὲν μεταξύ των, πλὴν ὅμως δὲν συμπίπτουν. Παρετηρήθη ἐν τούτοις ὅτι εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπέλθῃ σύμπτωσις, ἐὰν ἀντὶ τῆς θερμοκρασίας T ληφθῇ τὸ πηλῖκον T/Θ_D, ἔνθα Θ_D εἶναι μία σταθερά, ἔχουσα ἰδιαιτέραν τιμὴν δι᾽ ἕκαστον στοιχεῖον. Ἡ σταθερὰ αὕτη ἀπεκλήθη ***χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία***. Ἀνάλογον φαινόμενον παρουσιάζεται καὶ εἰς ἄλλας ἰδιότητας τῶν στοιχείων. Οὕτω καὶ αἱ καμπύλαι αἱ παρέχουσαι πειραματικῶς τὴν ἠλεκτρικὴν ἀντίστασιν τῶν στοιχείων, συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας συμπίπτουν, ἐὰν ἡ θερμοκρασία ἀναχθῇ κατὰ τὸν ὡς ἄνω τρόπον. Ἡ ἐκ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως προερχομένη χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία συμβολίζεται διὰ τοῦ Θ_r. Αἱ κατὰ τοὺς δύο ἄνω τρόπους προσδιοριζόμεναι χαρακτηριστικαὶ θερμοκρασίαι Θ_D καὶ Θ_r ἑκάστου στοιχείου εὑρίσκεται πειραματικῶς ὅτι εἶναι περίπου ἴσαι, ἤτοι $\Theta_D \backsimeq \Theta_r$.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω, εἶναι προφανές, ὅτι ἡ ἀτομικὴ θερμότης θὰ ἔχῃ ἄμεσον σχέσιν μὲ τὴν θερμικήν ταλάντωσιν τῶν ἀτόμων κλπ. τῶν ἀπαρτιζόντων τὸ κρυσταλλικὸν πλέγμα, θὰ πρέπῃ δὲ ἡ σύμπτωσις τῶν καμπυλῶν $C_v = f(T/\Theta)$ νὰ δύναται νὰ ἔχῃ θεωρητικὴν ἑρμηνείαν, μὲ βάσιν τὴν ἰσχύουσαν εἰκόνα περὶ τῆς δομῆς τοῦ πλέγματος καὶ τῶν δυνάμεων τῶν ἀσκουμένων μεταξὺ τῶν ἀτόμων.

Ἐπὶ τῶν αὐτῶν θεωρητικῶν βάσεων θὰ πρέπῃ νὰ ἑδράζεται καὶ ἡ ἐξήγησις τῆς μεταβολῆς τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως.

Ἡ ἠλεκτρική ἀγωγιμότης ὀφείλεται, ὡς γνωστόν, εἰς τὴν δυνατότητα τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια τῶν στερεῶν ἀγωγῶν νὰ κινοῦνται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἐξωτερικοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου καὶ οὕτω νὰ δημιουργοῦν ἠλεκτρικὸν ρεῦμα. Ἡ ἑκάστοτε ἀντίστασις ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς ἀνωμαλίας εἰς τὴν κανονικὴν διάταξιν τῶν ἀτόμων, εἶναι δὲ προφανές, ὅτι αὗται θὰ αὐξάνονται μὲ τὴν ὕψωσιν τῆς θερμοκρασίας, ἐφ' ὅσον αὐξάνεται καὶ τὸ πλάτος τῆς θερμικῆς δονήσεως. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει, ὅτι πᾶσα θεωρία περὶ τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως θὰ εἶναι καὶ αὕτη στενῶς συνδεδεμένη μὲ τὰς θεωρίας τῆς θερμικῆς κινήσεως τοῦ πλέγματος.

Διὰ τὴν θεωρητικὴν ἑρμηνείαν τῶν πειραματικῶν αὐτῶν διαπιστώσεων καὶ κυρίως ἐκείνων, αἵτινες ἀφοροῦν τὰς εἰδικάς θερμότητας, ἐδημιουργήθησαν πολλαὶ θεωρίαι, ὡς αἱ τῶν ***Einstein***[1], ***Nerst - Lindemann***[2], ***Debye***[3], ***Born - Karmann***[4] καὶ ***Blackman***[5]. Ἅπασαι αἱ θεωρίαι αὗται βασίζονται ἐπὶ τῆς ὑπάρξεως ἐλαστικῶν κυμάτων, ὁδευόντων μέσῳ τῶν κρυστάλλων καὶ δημιουργουμένων ἐκ τῶν ἁρμονικῶν δονήσεων περὶ τὴν μέσην θέσιν τῶν ἀτόμων τοῦ πλέγματος. Μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας τοῦ κρυστάλλου συνεπάγεται μεταβολήν τῆς συχνότητος τῶν δονήσεων καὶ τοῦ πλάτους αὐτῶν καὶ συνεπῶς τοῦ ἐνεργειακοῦ περιεχομένου τοῦ κρυστάλλου. Τοῦτο ὅμως ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν μεταβολὴν τῆς εἰδικῆς θερμότητος αὐτοῦ.

Ἑκάστη τῶν ἀνωτέρω θεωριῶν συμπληροῖ τὴν προηγουμένην διὰ νέων παραδοχῶν καὶ τελικῶς ἡ τοῦ ***Blackman*** καταλήγει εἰς τὰ περισσότερον συμφωνοῦντα πρὸς τὰ πειραματικά δεδομένα συμπεράσματα. Συμφώνως ὅμως πρὸς τὰς θεωρίας αὐτὰς[6] δὲν εἶναι ἀναγκαῖον ὅπως $\Theta_r = \Theta_D$, ἡ δὲ ἰσότης αὕτη θεωρεῖται σήμερον ἐν μέρει καὶ ὡς σύμπτωσις. Αἱ θεωρίαι αὗται ἀναπτύσσονται ἐκτενέστερον εἰς τὰς § 2, 3, 4 καὶ 5.

Ἐνίοτε ὅμως παρουσιάζονται ἀνωμαλίαι εἰς τὰς πειραματικὰς καμπύλας τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων συναρτήσει τῆς T, διὰ τὰς ὁποίας αἱ ἀνωτέρω θεωρίαι δὲν δίδουν οὐδεμίαν ἑρμηνείαν. Αἱ ἀνωμαλίαι αὗται ἀναμένονται ἀφ' ἑνὸς μὲν λόγῳ ***ἀναρμονικότητος***[7] τῶν δονήσεων τοῦ κρυστάλλου, ἐμφανιζομένης εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ἀφ' ἑτέρου δέ, προκειμένου περὶ μετάλλων, λόγῳ θερμικῆς διεγέρσεως τῶν ***ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων***[8, 9, 10, 11]. Ταῦτα περιγράφονται λεπτομερέστερον εἰς τὰς § 6 καὶ 7. Ἀμφότεραι αἱ ἀνωτέρω ἀνωμαλίαι συνεπάγονται κυρίως μεταβολὰς τοῦ θερμικοῦ περιεχομένου καὶ ἑπομένως τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἔναντι τῶν ἁπλουστέρων θεωριῶν. Εἰς τὰ περισσότερα μέταλλα, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς θεωρίας καὶ τοῦ πειράματος, ἡ δευτέρα ἐπίδρασις εἶναι ἀμελητέα, διότι ἡ ***θερμοκρασία ἐκφυλισμοῦ*** τοῦ ***ἠλεκτρονικοῦ ἀερίου***, τὸ ὁποῖον φανταζόμεθα, ὅτι δημιουργοῦν τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια ἐντὸς τοῦ μετάλλου, εἶναι πολὺ ὑψηλή. Τοῦτο σημαίνει, ὅτι μόνον εἰς πολὺ ὑψηλὰς θερμοκρασίας τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια αὐτοῦ ἀλλάσσουν ἐνεργειακάς καταστάσεις κατὰ τὰς μεταβολάς τῆς θερμοκρασίας, ἤτοι συνεισφέρουν εἰς τὴν εἰδικὴν θερμότητα τοῦ μετάλλου. Εἰς τὰ ***μεταβατικὰ*** ὅμως μέταλλα, εἶναι γνωστόν, ὅτι ἡ θερμοκρασία ἐκφυλισμοῦ εἶναι σχετικῶς χαμηλὴ[12] καὶ συνεπῶς ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς εἰδικῆς θερμότητος τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων θὰ εἶναι αἰσθητή. Ἡ ἐκ θερμικῶν μετρήσεων συνεπῶς ὑπολογιζομένη τιμὴ τῆς Θ δὲν ἔχει οὐσιαστικὴν σημασίαν διὰ τὰ μέταλλα ταῦτα.

Κατὰ τ' ἀνωτέρω, ἡ ἔρευνα τῶν θερμικῶν ταλαντώσεων τῶν μεταβατικῶν στοιχείων θὰ εἶναι ἰδιαιτέρως δυσχερής, καθ' ὅσον πᾶσα μέτρησις τῆς εἰδικῆς θερμότητος θὰ περιπλέκεται ὡς ἐκ τῆς παρουσίας προσθετέου, ὀφειλομένου εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια. Ἐπιβάλλεται οὕτω ἡ ἀναζήτησις ἑτέρας μεθόδου, μὴ ἐνεχούσης τὴν ὡς ἄνω περιπλοκήν. Τοιαύτην μέθοδον ἀποτελεῖ ἡ παρακολούθησις τῆς ἐλαττώσεως τῆς ἀνακλαστικῆς ἱκανότητος ἑνὸς κρυστάλλου δι' ἀκτῖνας *Röntgen*, ὅταν ἀνέρχεται ἡ θερμοκρασία, ὡς δείκνυται ἐν § 10. Ἡ μείωσις αὕτη ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὰς θερμικὰς ταλαντώσεις τῶν ἀτόμων, ἐπιτρέπει δὲ τὸν προσδιορισμὸν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ_D ἀνεξαρτήτως τῆς ὑπάρξεως παντὸς ἑτέρου φαινομένου ἐπηρεάζοντος τὴν εἰδικὴν θερμότητα. Ἡ μέθοδος αὕτη ἔχει χρησιμοποιηθῇ ἤδη ἐπιτυχῶς εἰς πολλοὺς ἰοντικοὺς κρυστάλλους ἀλλὰ καὶ εἰς στοιχεῖα[13, 14, 15].

Ἐν τῇ παρούσῃ ἐργασίᾳ προσδιορίζεται διὰ τοιούτων μετρήσεων ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία Θ_D τοῦ λευκοχρύσου. Αὕτη εἶχεν προσδιορισθῇ[16] διὰ μετρήσεων εἰδικῆς θερμότητος, εὑρεθεῖσα $\Theta_D = 225°K$. Τὴν αὐτὴν περίπου τιμὴν[17] εἶχεν εὑρεθῇ ἔχουσα καὶ ἡ Θ_r. Ἐπειδὴ ὁ λευκόχρυσος, ὡς ***μεταβατικὸν*** στοιχεῖον, θὰ ἐμφανίζῃ εἰδικὴν θερμότητα, ὀφειλομένην κατὰ σημαντικὴν ποσότητα καὶ εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνιά του, εἶναι πιθανὸν ἡ ἄνω τιμὴ τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας νὰ εἶναι εἰκονική. Εἰς τὴν § 17 ἀναλύεται, ὅτι ἐὰν ὑπῆρχε τρόπος ἀφαιρέσεως ἀπὸ τὴν πειραματικῶς προσδιοριζομένην εἰδικὴν θερμότητα ἑνὸς προσθετέου ἀποδιδομένου εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, θὰ προέκυπτε διαδρομὴ τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ πλέγματος συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας T διὰ τὴν ὁποίαν ἡ τιμὴ τῆς Θ θὰ ἦτο πάντως μεγαλυτέρα τῶν 225°K.

Ἀπὸ πειραματικῆς πλευρᾶς ἡ μέθοδος συνίσταται εἰς τὴν παρακολούθησιν τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν τῶν ἀκτινογραφημάτων *Debye - Scherrer* κατὰ τὴν θέρμανσιν ἀπὸ τῆς θερμοκρασίας ἐργαστηρίου εἰς διαφόρους θερμοκρασίας μέχρι 600°C. Ἐκ τῆς ἐμφανιζομένης ἐξασθενήσεως μιᾶς ἑκάστης τῶν γραμμῶν εἶναι δυνατὴ ἡ εὕρεσις τῆς Θ_D. Ἐπειδὴ τὰ ληφθέντα ἀκτινογραφήματα ἐνεφάνιζον πολλὰς καταλλήλους γραμμὰς προσδιωρίσθησαν πολλαί ἀνεξάρτητοι τιμαί τῆς Θ_D ἐξ ὧν ἐλήφθη ἡ τελική μέση τιμή.

Ἡ ἐφαρμοσθεῖσα μέθοδος διαφέρει τῆς μέχρι τοῦδε ἀκολουθουμένης, καθ' ἣν δι' ἑκάστην προσδιοριζομένην τιμὴν τῆς Θ ἐχρησιμοποιεῖτο τὸ σύνολον τῶν γραμμῶν ἑνὸς ἀκτινογραφήματος *Debye - Scherrer*.

Ἡ νέα μέθοδος θὰ ἔχῃ ἰδιαιτέραν σημασίαν δι' ἀνισοτρόπους κρυστάλλους εἰς τοὺς ὁποίους αἱ θερμικαὶ ταλαντώσεις κατὰ διαφόρους κρυσταλλογραφικάς διευθύνσεις πιθανόν νὰ διαφέρουν καὶ οἱ ὁποῖοι οὕτω θὰ ἐνεφάνιζον διαφορὰς εἰς τὴν τιμὴν τῆς Θ_D ἀναλόγως τῆς θεωρουμένης γραμμῆς.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Α′

ΕΙΔΙΚΑΙ ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

§ 2.—Γενικά. Ὡς γνωστόν, εἰς τὰ στερεά, τὰ ἄτομα ἐκτελοῦν ταλαντώσεις περὶ τὰς μέσας θέσεις των, λόγῳ τῆς θερμικῆς των καταστάσεως. Ἡ εἰδική θερμότης τούτων εἶναι, ἐξ ὁρισμοῦ, ἡ ἀνὰ βαθμὸν θερμοκρασίας αὔξησις τῆς ἐνεργείας ταλαντώσεως. Εἰς τὰ μέταλλα αὕτη ὀφείλεται ἐπιπροσθέτως καὶ εἰς τὴν αὔξησιν τοῦ ἐνεργειακοῦ περιεχομένου τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων αὐτῶν. Ἐπειδὴ ὅμως, ὥς κατωτέρω ἐκτίθεται, τοῦτο ἐπηρεάζει τὴν εἰδικὴν θερμότητα μόνον τῶν μεταβατικῶν μετάλλων, ἐνταῦθα θ᾽ἀσχοληθῶμεν [8, 9, 10, 11] ἀποκλειστικῶς μὲ τὴν θερμικὴν ταλάντωσιν τῶν ἀτόμων, ἐπιφυλασσόμενοι νὰ ἐπανέλθωμεν ἐπὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς τὴν § 8.

Κατὰ τὴν ***κλασσικὴν θεωρίαν***, ἕκαστον στερεὸν συνιστάμενον ἀπὸ Ν ὅμοια ἄτομα, συνδεδεμένα μεταξύ των δι᾽ ἐλαστικῶν δυνάμεων, κατέχει 6Ν βαθμοὺς ἐλευθερίας. Ἐπειδὴ δὲ κατὰ τὸ θεώρημα ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, εἰς ἕκαστον δονούμενον ἄτομον ἀποδίδεται ὁλικὴ θερμικὴ ἐνέργεια $3kT$ (ἔνθα k σταθερὰ ***Boltzmann*** καὶ T ἀπόλυτος θερμοκρασία) ἕπεται, ὅτι τὰ Ν ἄτομα ἔχουν ἐνέργειαν $U = 3kTN$, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι τὰ πλάτη τῶν ταλαντώσεων εἶναι μικρὰ ἐν συγκρίσει μὲ τὰς ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν ἀτόμων, ὥστε αἱ ἐλαστικαὶ δυνάμεις ἐπαναφορᾶς νὰ εἶναι ἀνάλογοι τῶν ἀπομακρύνσεων καὶ συνεπῶς αἱ ταλαντώσεις ἁρμονικαί.

Ἐκ τῆς ἄνω σχέσεως $U = 3kTN$ προκύπτει ἡ τιμὴ τῆς ἀτομικῆς θερμότητος τοῦ στερεοῦ ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον $C_v = \frac{dU}{dT} = 3R$ (ἔνθα $R =$ παγκόσμιος σταθερὰ τῶν ἀερίων $= kN$) ἤτοι, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας. Ἡ ἀνωτέρω σχέσις εἶναι γνωστὴ ὥς νόμος ***Dulong-Petit*** πειραματικῶς εὑρεθεῖσα ἤδη ἀπὸ τοῦ ἔτους 1818.

Μεταγενέστεραι πειραματικαὶ ἔρευναι ἔδειξαν, ὅτι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας ὁ νόμος οὗτος δὲν ἰσχύει ἀπολύτως καὶ τὸ C_v τείνει πρὸς τὸ μηδὲν ἐλαττουμένης τῆς θερμοκρασίας. Τὸ φαινόμενον τοῦτο δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἑρμηνευθῇ κατὰ τὴν κλασσικὴν θεωρίαν.

Διὰ τὴν ἑρμηνείαν τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐφηρμόσθη ἡ ***θεωρία*** *τῶν quanta* εἰς τὴν ἔρευναν τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων τῶν στερεῶν. Κατ' αὐτὴν οἱ δονηταί τῆς ἰδιοσυχνότητος ν κατέχουν ἐνεργείας, αἵτινες εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ στοιχειώδους ποσοῦ hν, ἡ δὲ μέση ἐνέργεια ἑκάστου δονητοῦ τοῦ κρυστάλλου μὲ συχνότητα ν εἶναι:

$$E_{(\nu)} = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Ὁ ὅρος $\frac{1}{2} h\nu$ δεικνύει τὴν ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν ὁ δονητὴς θὰ ἔχῃ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός. Εἶναι προφανές, ὅτι ἡ ἀνωτέρω τιμὴ τῆς ἐνεργείας $E_{(\nu)}$ τείνει πρὸς τὴν κλασσικὴν τιμὴν kT εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας $E_{(\nu)} \backsim kT \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \right]$.

Ἡ ἐντροπία τοῦ στερεοῦ ἀνὰ δονητὴν εἶναι:

$$S_{(\nu)} = \int_0^T \frac{dE_{(\nu)}}{dT} \frac{dT}{T} = \frac{E_{(\nu)}}{T} - k \log (1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}). \qquad (1)$$

Ἡ ἐλευθέρα ἐνέργεια ἀνὰ δονητὴν εἶναι:

$$F_{(\nu)} = E_{(\nu)} - TS_{(\nu)} \qquad (2)$$

Ἀντικατάστασις τοῦ $S_{(\nu)}$ διὰ τῆς τιμῆς του ἐκ τῆς ἐξισώσεως (1) δίδει:

$$F_{(\nu)} = kT \ \log (1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}) \qquad (3)$$

Διὰ $kT \gg h\nu$ προκύπτει:

$$F_{(\nu)} = kT \log \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \qquad (4)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς ἐσωτερικῆς ἐνεργείας καὶ ἀκολούθως τῆς εἰδικῆς θερμότητος κρυστάλλου, περιέχοντος N ἄτομα δρῶντα ὡς ἁρμονικοὶ δονηταί, πρέπει νὰ εἶναι γνωστὸς ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλαστικῶν δονήσεων τοῦ κρυστάλλου μὲ συχνότητα μεταξὺ ν καὶ ν+dν. Ἔστω αὐτὸς ὁ ἀριθμὸς $f_{(\nu)}d\nu$. Ἐφ' ὅσον ὁ ὁλικὸς ἀριθμὸς τῶν ἐλαστικῶν δονήσεων εἶναι 3N, ἡ συνάρτησις f(ν) ὀφείλει νὰ ἐκπληρῇ τὴν ἐξίσωσιν:

$$\int f(\nu) d\nu = 3N \qquad (5)$$

τῆς ὁλοκληρώσεως ἐκτεινομένης ἐφ' ὅλων τῶν συχνοτήτων δονήσεως τοῦ κρυστάλλου. Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ κρυστάλλου δίδεται ἀπὸ τὴν σχέσιν:

$$U = \int f_{(\nu)} E_{(\nu)} d\nu \qquad (6)$$

Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτῆς καὶ κατὰ συνέπειαν τῆς εἰδικῆς θερμότητος, προϋποθέτει, ὡς ἀναγκαίαν τὴν γνῶσιν τοῦ φάσματος συχνοτήτων τοῦ κρυστάλλου. Τὴν ἁπλουστάτην δυνατὴν παροδοχὴν περὶ τοῦ φάσματος ἔχει ὡς βάσιν ***ἡ θεωρία τοῦ Einstein (1907).*** [1]

Κατ᾽ αὐτὴν τὰ σωματίδια τοῦ κρυστάλλου δονοῦνται ἀνεξαρτήτως ἀλλήλων μὲ μίαν καὶ μόνην συχνότητα ν_E. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια U εἶναι:

$$U = 3N \frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{7}$$

καὶ ἡ εἰδικὴ θερμότης:

$$c_\upsilon = \frac{dU}{dT} = 3Nkx^2e^x(e^x - 1)^{-2} \tag{8}$$

Ἐὰν καλέσωμεν τὴν ἔκφρασιν $\frac{h\nu_E}{k} = \Theta_E$ χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν *Einstein* δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν ἐπὶ τὸ συντομώτερον τὴν σχέσιν (8) διὰ μιᾶς ***συναρτήσεως Einstein*** F_E ὡς ἑξῆς:

$$c_\upsilon = 3NkF_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) \tag{9}$$

Ἡ σχέσις *Einstein* διὰ τὴν εἰδικὴν θερμότητα συμφωνεῖ μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα διὰ $T \backsim \Theta_E$. Διὰ χαμηλοτέρας θερμοκρασίας δὲν παρατηρεῖται τοιαύτη συμφωνία, ἐν τούτοις ἡ θεωρία αὐτη, λόγῳ τῆς ἁπλότητός της, χρησιμοποιεῖται συνήθως διὰ τὴν ἔρευναν ἄλλων φαινομένων, ὡς τῆς θερμικῆς διαστολῆς.

Ἡ ἀσυμφωνία αὐτη αἴρεται μερικῶς ἀπὸ τὴν ἐμπειρικὴν ***θεωρίαν τῶν Nerst καὶ Lindemann (1911)*** [2], ἥτις ὑποστηρίζει, ὅπως ἀποδοθῇ εἰς τὸ ἥμισυ τῶν δονητῶν ἡ χαρακτηριστικὴ συχνότης ν_E καὶ εἰς τὸ ἕτερον ἥμισυ μία συχνότης δύο φορὰς μικροτέρα, ἤτοι $\frac{\nu_E}{2}$, ὁπότε ἡ ἀτομικὴ θερμότης θὰ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$C_\upsilon = 3R\left[\frac{1}{2}F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) + \frac{1}{2}F_E\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)\right]$$

Διὰ πολλὰς περιπτώσεις ἡ σχέσις αὐτη συμφωνεῖ πρὸς τὰ πειραματικὰ δεδομένα· πλὴν ὅμως δὲν εἶναι ἱκανοποιητική, διότι δὲν ἔχει οὐδεμίαν θεωρητικὴν βάσιν. Ἡ εἰς πολλὰς περιπτώσεις ἱκανοποιητικὴ ἐφαρμογή της ἐξηγεῖται σήμερον μετὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θεωρίας τοῦ ***Blackman*** (πρβλ. κατωτέρω). Ἡ πρώτη ἐπὶ θετικῶν βάσεων στηριζομένη θεωρία, εἶναι ἡ ἐν συνεχείᾳ περιγραφομένη θεωρία τοῦ ***Debye***.

§ 3.—Θεωρία τοῦ *Debye* [3] **(1912).**— Κατάλληλοι παραδοχαὶ ὡδήγησαν τὸν ***Debye*** εἰς τὴν εὕρεσιν μαθηματικῆς σχέσεως προσεγγιζούσης τὰ πειραματικὰ δεδομένα πολὺ καλύτερον τῶν προηγουμένων θεωριῶν. Ἡ θεωρία του βασίζεται ἐπὶ μιᾶς πρώτης παραδοχῆς, κατὰ τὴν ὁποίαν ὁ κρύσταλλος θεωρεῖται ὡς ἓν συνεχὲς ἐλαστικὸν μέσον, τοῦ ὁποίου αἱ ἐλαστικαὶ σταθεραὶ εἶναι ἀνεξάρτητοι τῆς συχνότητος. Αἱ δονήσεις τῶν μεμονωμένων ἀτόμων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ἐμφανίζονται ὡς ἐλαστικαὶ δονήσεις τοῦ ὅλου κρυστάλλου· εἶναι ὅθεν προφανές, ὅτι δημιουργοῦνται μόνον κύματα, τῶν ὁποίων τὰ μήκη εἶναι πολὺ μεγαλύτερα τῶν ἀτομικῶν διαστάσεων. Κῦμα μὲ μῆκος ἴσον πρὸς τὴν ἀπόστασιν δύο ἀτόμων δὲν θὰ εἶχε νόημα, καθ' ὅσον τὰ διαδοχικὰ ἄτομα θὰ ἦσαν εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν δονήσεως καὶ δὲν θὰ ὑπῆρχεν εἰς τὴν πραγματικότητα μία ταλάντωσις ἑνὸς ἀτόμου ἐν σχέσει πρὸς τὸ ἄλλο.

Ἐμφανίζεται ἑπομένως τὸ πρόβλημα τοῦ καθορισμοῦ τῶν ἐλαστικῶν δονήσεων ἑνὸς σώματος.

Διὰ τὴν ἁπλῆν περίπτωσιν σώματος εἰς σχῆμα κύβου πλευρᾶς Α ὁ σχηματισμὸς στασίμων κυμάτων ἐντὸς αὐτοῦ ἀπαιτεῖ, ὅπως μεταξὺ 2 πλευρῶν τοῦ κύβου περιλαμβάνεται ἀκέραιος ἀριθμὸς ἡμικυμάτων. Ἤτοι δι' ἐπίπεδον κῦμα, ὁδεῦον κατὰ διεύθυνσιν καθοριζομένην ἀπὸ τὰ διευθύνοντα συνημίτονα α, β, γ, πρέπει νὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις:

$$K_1\frac{\lambda}{2} = A\alpha, \quad K_2\frac{\lambda}{2} = A\beta, \quad K_3\frac{\lambda}{2} = A\gamma.$$

ἔνθα λ τὸ μῆκος τοῦ κύματος καὶ K_1, K_2, K_3 ἀκέραιοι. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων, δεδομένου ὅτι: $\alpha^2+\beta^2+\gamma^2=1$ λαμβάνομεν $K_1^2+K_2^2+K_3^2=$ $=\frac{4A^2}{\lambda^2}$ οὕτως ὥστε ἕκαστον λ καθορίζεται ἀπὸ τοὺς 3 ἀκεραίους ἀριθμοὺς K_1, K_2, K_3. Εἰς χῶρον συντεταγμένων τῶν K_1, K_2, K_3, θεωρουμένων ὡς μεταβλητῶν, ὁ ἀριθμὸς δονήσεων μὲ μῆκος κύματος μεγαλύτερον τοῦ λ εἶναι ἀκριβῶς ὁ ἀριθμὸς τῶν σημείων τῶν κειμένων ἐντὸς σφαίρας μὲ κέντρον τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων καὶ ἀκτῖνα $\frac{2A}{\lambda}$ καὶ εἰς τὸ πρῶτον ὄγδοον αὐτῆς (ἐφ' ὅσον K_1, K_2, K_3 ἀκέραιοι θετικοί).

Ὁ ζητούμενος ἀριθμὸς σημείων, ἤτοι δονήσεων μὲ μῆκος κύματος μεγαλύτερον τοῦ λ, εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἴσος πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν τοῦ ὄγκου τοῦ σφαιρικοῦ ὀγδόου, ἤτοι:

$$Z = \frac{1}{8}\,\frac{\pi}{3}\left(\frac{2A}{\lambda}\right)^3 = \frac{4\pi}{3}\,\frac{V}{c^3}\nu^3: \qquad (10)$$

ἔνθα c δηλοῖ τὴν ταχύτητα τῶν ἐλαστικῶν κυμάτων.

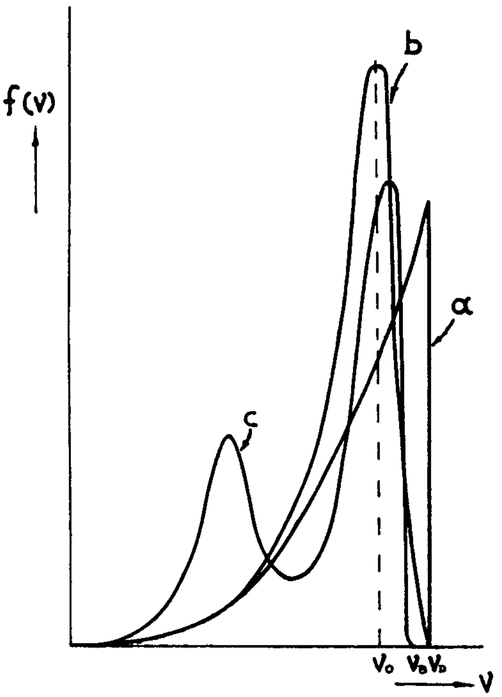
Ἐκ τῆς σχέσεως (10) λαμβάνομεν, διὰ διαφορίσεως ὡς πρὸς ν, τὸν ἀριθμὸν τῶν ἰδίων δονήσεων εἰς περιοχὴν συχνότητος μεταξὺ ν καὶ ν+dν:

$$dZ = 4\pi V\nu^2 d\nu/c^3 \qquad (11)$$

Ἐπειδὴ δὲ εἰς τὰ στερεὰ δύνανται ν' ἀναπτυχθοῦν 2 εἰδῶν ἐλαστικὰ κύματα, ἤτοι ἐπιμήκη καὶ ἐγκάρσια, ὁ ὁλικὸς ἀριθμὸς dZ αὐτῶν θὰ εἶναι:

$$dZ = 4\pi V\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\gamma\kappa}}\right)\nu^2 d\nu \qquad (12)$$

Ὁ παράγων 2 ἐτέθη διότι τὰ διαφόρων ἐπιπέδων πολώσεως ἐγκάρσια κύματα δύνανται ν' ἀναχθοῦν εἰς δύο κύματα ἐπὶ δύο καθέτων ἐπ' ἄλληλα ἐπιπέδων πολώσεως ($c_{\varepsilon\pi}$ καὶ $c_{\varepsilon\gamma\kappa}$ εἶναι αἱ ταχύτητες ἀντιστοίχως ἐπιμήκων καὶ ἐγκαρσίων κυμάτων ἐντὸς τοῦ στερεοῦ).



Σχ. 1. Φασματικαὶ καμπύλαι κατὰ Debye (a), κατὰ Born-Karmann (b) καὶ Blackman (c).

Τὸ μέγεθος $4\pi V\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\gamma\kappa}}\right)\nu^2$ ἀποτελεῖ ἀκριβῶς τὴν συνάρτησιν κατανομῆς f(ν) τῆς συχνότητος. Ἡ πρώτη παραδοχὴ τοῦ *Debye* ἰσοδυναμεῖ κατά ταῦτα μὲ τὴν ἐφαρμογὴν τῶν ἐξισώσεων συνεχοῦς ἐλαστικοῦ μέσου εἰς ἕνα κρύσταλλον. Συμφώνως πρὸς τὴν δευτέραν παραδοχὴν ἡ καμπύλη φασματικῆς κατανομῆς διακόπτεται ἀποτόμως εἰς μίαν ὁρικὴν συχνότητα ν_D (σχ. 1) τοιαύτην, ὥστε ὁ ὁλικὸς ἀριθμὸς συχνοτήτων νὰ εἶναι ἴσος πρὸς 3N ἤτοι:

$$f_{(\nu)} = 4\pi\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\pi}}\right)V\nu^2 \qquad (13)$$

διὰ $(\nu < \nu_D)$ καὶ $f_{(\nu)} = 0$ διὰ $(\nu > \nu_D)$ ἔνθα ν_D καθορίζεται ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν:

$$\int_0^{\nu_D} f_{(\nu)} d_\nu = \frac{4\pi}{3} V\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\gamma\kappa}}\right)\nu_D^3 = 3N \qquad (14)$$

Ἐκ τῆς ν_D καθορίζεται μία χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία *Debye* Θ_D συμφώνως τῇ σχέσει: $\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$.

Ἡ ἐσωτερικὴ ἐνέργεια τοῦ στερεοῦ εἶναι τῇ βοηθείᾳ τῶν (13) καὶ (14):

$$U = 4\pi\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\gamma\kappa}}\right)V \int_0^{\nu_D} \nu^2 E_{(\nu)} d\nu =$$

$$= 4\pi\left(\frac{1}{c^3_{\varepsilon\pi}} + \frac{2}{c^3_{\varepsilon\gamma\kappa}}\right)V \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1} d\nu = \frac{9Nh}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \qquad (15)$$

θέτοντες $h\nu/kT = x$ εὑρίσκομεν $U = 9R\,(T/\Theta_D)^3 T \int_0^{\Theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ (16)

ὅτε $$C_v = \frac{dU}{dT} = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^x \cdot x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

ἢ ἐπὶ τὸ ἁπλούστερον $C_v = 9RF_D\,(T/\Theta_D)$. (17)

Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς συναρτήσεως *Debye* ἀποδίδεται εἰς τὸ σχ. 1.

Δι᾽ ὑψηλὰς θερμοκρασίας τὸ ὁλοκλήρωμα τείνει πρὸς τὴν τιμὴν $\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$ καὶ ἑπομένως $C_v \rightarrow 3R$. Ἡ ὁρικὴ αὕτη τιμὴ λαμβάνεται πρακτικῶς ὅταν $T/\Theta_D > 1$. Ἐπανευρίσκομεν οὕτω τὸν νόμον *Dulong Petit.*

Εἰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας ($T/\Theta_\Delta \ll 1$) ἡ ἀτομικὴ ἐνέργεια:

$$U = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 T \int_0^{\Theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{3\pi^4}{15} RT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

$$\text{καὶ } C_v = \frac{dU}{dT} = 464{,}5\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{\text{cal}}{\text{at}\cdot\text{gr}\cdot\text{grad}} \qquad (18)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη δεικνύει ὅτι ἡ εἰδικὴ θερμότης εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ Z (ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ μετάλλου) καὶ συνεπῶς ἡ αὐτὴ διὰ τὰ διάφορα μέταλλα, ἐὰν συγκριθοῦν εἰς θερμοκρασίας, αἵτινες ἀποτελοῦν τὸ αὐτὸ κλάσμα τῆς χαρακτηριστικῆς των. Τοῦτο εὑρέθη ἰσχῦον διὰ τούς κυβικούς κρυστάλλους. Δι᾽ ἄλλους εἶναι ἀναγκαῖον νὰ εἰσαχθοῦν περισσότεραι τῆς μιᾶς χαρακτηριστικαὶ θερμακρασίαι, διότι αἱ ἐλαστικαὶ ἰδιότητες ποικίλλουν κατά διαφόρους διευθύνσεις.

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις (18) χαρακτηρίζεται καὶ ἐκ τοῦ ὅτι εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς συναρτήσεως κατανομῆς, τῆς χρησιμοποιηθείσης ἀπὸ τὸν *Debye* καὶ ἑπομένως τῆς ταχύτητος τῶν κυμάτων, διότι εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας μόνον ἠχητικά κύματα μεγάλου μήκους διεγείρονται καὶ δι᾽ αὐτὰ ἡ ἀτομικὴ κατασκευὴ τοῦ ὑλικοῦ δὲν παίζει ρόλον.

§ 4.—Θεωρία *Born - Karmann*[4]. Ἡ θεωρία *Debye* ἐπαληθεύεται ἀπὸ τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἱκανοποιητικῶς μόνον εἰς περιοχὴν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν. Διὰ μέσας καὶ ὑψηλὰς θερμοκρασίας διεγείρονται ὁλονὲν καὶ ὑψηλότεραι συχνότητες καὶ ἡ ἐπίδρασις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος καθίσταται περισσότερον αἰσθητή. Κατέστη συνεπῶς ἀναγκαία ἡ ἀναζήτησις, διὰ τὴν πυκνότητα τῶν δονήσεων $f(\nu)$, ἑνὸς νόμου πλέον ἀκριβοῦς ἢ τοῦ παραβολικοῦ κατὰ *Debye* ὅστις ἐβασίζετο ἐπὶ ἁπλοποιημένων ὑποθέσεων. Οἱ *Born* καὶ *Karmann* (1912) ἐζήτησαν νὰ ἐρευνήσουν τὸ ἐλαστικὸν αὐτὸ φάσμα συχνοτήτων ἑνὸς κρυστάλλου θεωρήσαντες αὐτόν, οὐχὶ ὡς συνεχὲς ἐλαστικὸν μέσον, ἀλλ᾽ ὡς σύμπλεγμα σωματίων.

Διὰ τὴν ἁπλῆν περίπτωσιν σειρᾶς ὁμοίων ἀτόμων, ἀπεχόντων κατὰ a καὶ τοποθετημένων ἐπὶ ἄξονος εὑρίσκουν, ὅτι ἡ ταχύτης τοῦ κύματος κατ᾽ ἀντίθεσιν πρὸς τὴν παραδοχὴν *Debye* ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συχνότητος· ἴση πρὸς

C_∞ διὰ τὰς μικρὰς συχνότητας, ἐλαττοῦται κατ᾿ ἀρχὰς βραδέως, κατόπιν ταχύτερον, ἐφ᾿ ὅσον ἡ συχνότης αὐξάνει, ἵνα φθάσῃ τὴν τιμὴν $c_m = 2c_\infty/\pi$ ἀντιστοιχοῦσαν εἰς τὴν μεγίστην συχνότητα, τὴν ὁποίαν δύναται νὰ δημιουργήσῃ τὸ πλέγμα.

Ἐλαττουμένης ὅμως τῆς ταχύτητος c αὐξάνεται ἡ συνάρτησις κατατομῆς f(ν) συμφώνως τῇ σχέσει (12), τὸ δὲ νέον φάσμα συχνοτήτων παριστᾶται ὑπὸ τῆς καμπύλης β (σχ. 1). Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ δύο φασματικαὶ καμπύλαι α καὶ β συμπίπτουν εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας (ἀκολουθεῖται ὁ νόμος $\backsim T^3$) διότι τότε αἱ ταλαντώσεις ὑψηλῆς συχνότητος δὲν ἔχουν εἰσέτι πρακτικῶς διεγερθῆ. Αἱ δονήσεις χαμηλῆς συχνότητος, συνεπῶς δύνανται νὰ περιγραφοῦν διὰ τῆς παραβολικῆς συναρτήσεως τοῦ *Debye*.

Τὸ μέγιστον τῆς συναρτήσεως κατανομῆς ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν συχνότητα ν_0. Ὁ λόγος αὐτῆς πρὸς τὴν ὁρικὴν κατὰ *Debye* συχνότητα ν_D ἔστω γ. Ἡ συχνότης ν_0 καθορίζει μίαν χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν *Born-Karmann* $\Theta_0 = h\nu_0 / k$ παρεχομένην ὑπὸ τῆς σχέσεως $\Theta_0 = \gamma\Theta_D$ ἔνθα Θ_D χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία *Debye* ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συχνότητα ν_D. Ἐξ ὑπολογισμοῦ, πραγματοποιηθέντος διὰ μίαν σειρὰν ἀτόμων, ἡ τιμὴ τοῦ γ θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι περίπου 0,6, γενικῶς ὅμως τὸ πείραμα ὁδηγεῖ εἰς τὸ νὰ ἐκλέξωμεν μεγαλυτέρας τιμὰς τοῦ γ.

Πρὸς εὕρεσιν τῆς ἀτομικῆς θερμότητος ἀποδίδουν 3N/2 βαθμοὺς ἐλευθερίας εἰς δονήσεις γενομένας μὲ τὴν συχνότητα ν_0 καὶ 3N/2 βαθμοὺς ἐλευθερίας (ἀντὶ τῶν 3N) εἰς δονήσεις ἀκολουθούσας τὴν καμπύλην κατανομῆς συχνοτήτων κατὰ *Debye* (σχ. 1,α).

Αἱ πρῶται δονήσεις 3N/2 κατ᾿ ἀριθμὸν δημιουργοῦν προσθετέον τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὅστις θὰ ἀκολουθῇ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας T μίαν συνάρτησιν ***Einstein***. Αἱ δεύτεραι δονήσεις, ἐπίσης 3N/2 κατ᾿ ἀριθμόν, δημιουργοῦν προσθετέον τῆς εἰδικῆς θερμότητος, ὅστις θ᾿ ἀκολουθῇ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας T μίαν συνάρτησιν *Debye*, τῆς ὁποίας ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία θὰ ἰσοῦται μὲ $\frac{\Theta_D}{\sqrt[3]{2}} = 0{,}8\Theta_D$ συμφώνως τῇ σχέσει (13). Ἡ ἀτομικὴ θερμότης συνεπῶς δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$C_v = 3R\left[\frac{1}{2}F_E\left(\frac{\gamma\Theta_D}{T}\right) + \frac{1}{2}F_D\left(\frac{0{,}8\Theta_D}{T}\right)\right] \qquad (19)$$

Ἂν καὶ ἡ θεωρία ***Born-Karmann*** εἶναι γενικωτέρα τῆς τοῦ ***Debye*** ἡ νέα ἔκφρασις τῆς ἀτομικῆς θερμότητος δὲν δίδει σημαντικῶς καλλίτερα ἀποτελέσματα τῆς τοῦ ***Debye***.

§ 5. — Ἐργασίαι *Blackman* (1937)[5]. Ὁ ***Blackman*** κατώρθωσε νὰ προσδιορίσῃ τὴν συνάρτησιν κατανομῆς τῶν συχνοτήτων διὰ πραγματικοὺς κρυστάλλους ἁπλοῦ κυβικοῦ πλέγματος, περιέχοντος ἓν εἶδος ἀτόμων μόνον. Βασικὴ προϋπόθεσις τῆς θεωρίας του εἶναι ὅτι αἱ δυνάμεις, αἱ ἐξασκούμεναι μεταξὺ τῶν ἀτόμων, δὲν ἐξαρτῶνται εἰ μὴ μόνον ἐκ τῆς ἀποστάσεως καὶ εἶναι ἀμελητέαι διὰ τὰ μὴ γειτονικὰ σωμάτια τοῦ πλέγματος. Ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῶν συχνοτήτων διαφέρει αἰσθητῶς ἀπὸ αὐτήν τῶν *Born-Karmann* καὶ *Debye* εἰς τὰ ἑξῆς σημεῖα (σχ. 1).

α΄) Ἡ μεγίστη κατὰ *Debye* συχνότης εἶναι γενικῶς μεγαλυτέρα τῆς ἀληθοῦς μεγίστης συχνότητος ν_B τοῦ πλέγματος.

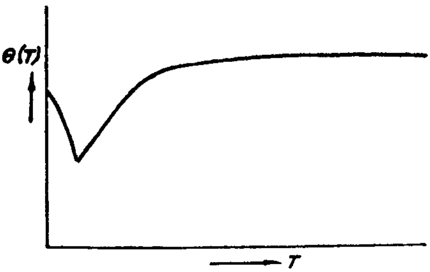
β΄) Παρουσιάζει δύο μέγιστα, ἐξ ὧν τὸ ἓν κεῖται εἰς τὴν γειτονίαν τῆς ὁρικῆς συχνότητος κατὰ *Debye*, τὸ δ᾽ ἕτερον εἰς χαμηλοτέραν συχνότητα. Αἱ τιμαί τῶν συχνοτήτων, εἰς τὰς ὁποίας παρατηροῦνται τὰ δύο μέγιστα δίδονται ὑπὸ τῶν σχέσεων:

$$\nu_B = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{4\alpha}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{καὶ} \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{8\gamma}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ἔνθα M ἡ μᾶζα τοῦ ἀτόμου τοῦ οἰκοδομοῦντος τὸ πλέγμα καὶ α, γ σταθεραὶ καθοριζόμεναι ἀπὸ τὰς ἐλαστικὰς σταθερὰς τοῦ κρυστάλλου.

γ΄) Ἡ συνάρτησις κατανομῆς κατὰ *Blackman* αὐξάνει πολὺ ταχύτερον μετὰ τῆς συχνότητος ν ἀπὸ αὐτὴν ποὺ παρεδέχθη ὁ *Debye*. Ἡ νέα αὕτη φασματικὴ κατανομὴ κατὰ *Blackman* προκαλεῖ τὰς ἑξῆς μεταβολὰς τῆς εἰδικῆς θερμότητος συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας. Εἰς πολὺ ταπεινὰς θερμοκρασίας, ἔνθα αἱ διηγερμέναι συχνότητες ἀνήκουν εἰς τὸ παραβολικὸν τμῆμα τὸ πλησιέστερον τῆς ἀρχῆς, ἀκολουθεῖται ὁ νόμος T^3· εἶναι ἡ περιοχή, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ κρύσταλλος συμπεριφέρεται ὡς ἓν συνεχὲς μέσον. Ὅταν ἡ θερμοκρασία ἀνέρχεται, ἡ ὕπαρξις τοῦ πρώτου μεγίστου δεικνύει αὔξησιν τοῦ ἀριθμοῦ τῶν διηγερμένων δονήσεων ταχυτέραν ἀπὸ ἐκείνην τοῦ νόμου *Debye*. Ἡ εἰδικὴ θερμότης συνεπῶς αὐξάνει ταχύτερον κατὰ *Blackman* ἢ κατὰ *Debye*. Εἰς ὀλίγον ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας συμβαίνει τὸ ἀντίθετον ἕνεκα τῆς κοιλότητος, τὴν ὁποίαν παρουσιάζει ἡ καμπύλη μεταξὺ τῶν δύο μεγίστων.

Καταφανέστερον καταδείκνυνται αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῶν τιμῶν εἰδικῶν θερμοτήτων, αἱ ὁποῖαι προκύπτουν ἀπὸ τὰς συναρτήσεις κατανομῆς κατὰ *Debye* καὶ *Blackman*, ἐὰν χαραχθῇ ἡ καμπύλη $\Theta_D = f(T)$ ἔνθα Θ_D χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία *Debye*. Αἱ τιμαὶ τῆς Θ_D διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς θερμοκρασίας T προκύπτουν ἐὰν ἐξισώσωμεν τὰς ἐκ τῆς θεωρίας *Blackman* προκυπτούσας τιμὰς τῆς C_v πρὸς ἐκείνας, αἵτινες προκύπτουν ἐκ τῆς θεωρίας *Debye* ἐκλέγοντες ἑκάστοτε κατάλληλον τιμήν τῆς Θ_D.



Σχ. 2. Κύμανσις τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας κατὰ Blackman.

Τὸ χαρακτηριστικώτερον τῆς καμπύλης αὐτῆς εἶναι ἡ ὕπαρξις ἑνὸς ἐλαχίστου εἰς χαμηλὰς σχετικῶς θερμοκρασίας. Εἰς τὴν γειτονίαν αὐτοῦ ἡ τιμὴ τῆς Θ_D παραμένει αἰσθητῶς σταθερὰ καὶ ἐπαληθεύεται οὕτω ὁ νόμος T^3 εἰς περιοχήν τινα θερμοκρασίας καίτοι ὁ κρύσταλλος δὲν συμπεριφέρεται ὡς συνεχὲς ἐλαστικὸν μέσον εἰς τὴν περιοχὴν ταύτην. Ὁ *Blackman* ἐκάλεσε τὴν περιοχὴν αὐτὴν «ψευδῆ περιοχὴν T^3» καὶ ὑποθέτει, ὅτι κατὰ τὰς χαμηλωτέρας πραγματοποιηθείσας θερμοκρασίας ἔφθασαν τὴν «ψευδῆ περιοχήν», οὐδέποτε ὅμως τὴν πραγματικὴν περιοχὴν τῶν T^3, ἔνθα ὁ κρύσταλλος συμπεριφέρεται ὡς συνεχὲς ἐλαστικὸν μέσον. Κατ' αὐτὸν ἡ ἐξομοίωσις τοῦ κρυστάλλου πρὸς ἓν συνεχὲς μέσον, δὲν δύναται νὰ γίνῃ παρὰ διὰ τὰς τιμὰς τοῦ T/Θ κατωτέρας τοῦ 1/50 καὶ οὐχὶ ἀπὸ T/Θ_D ἴσας πρὸς 1/10 ὡς ἐδέχθη ὁ *Debye.*

§ 6.—Ἐπίδρασις τῆς ἀναρμονικότητος τῶν δονήσεων. Αἱ ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαι θεωρίαι ἐπὶ τῶν εἰδικῶν θερμοτήτων βασίζονται ἐπὶ τῆς παραδοχῆς, ὅτι αἱ ἐνδοατομικαὶ δυνάμεις ὑπακούουν εἰς τὸν νόμον τοῦ *Hooke.* Τινὲς ὅμως τῶν ἀποκλίσεων τῶν τιμῶν εἰδικῶν θερμοτήτων ἀπὸ τὸν νόμον *Dulong-Petit* παρουσιαζόμεναι εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας, ὡς ἐπίσης καὶ αἱ ἀνώμαλοι αἰχμαί, αἵτινες παρουσιάζουν αἱ καμπύλαι $C_v = f(T)$ μοριακῶν κρυστάλλων, δεικνύουν, ὅτι δὲν ἀκολουθεῖται πλήρως ὁ νόμος τοῦ *Hooke,* ἀλλὰ προστίθενται ἀναρμονικοὶ ὅροι εἰς τὴν ἐξίσωσιν τῆς ταλαντώσεως. Οἱ *Born-Brody*[7] θεωροῦν ἓν σύστημα δονητῶν μὲ δυναμικὴν ἐνέργειαν τῆς μορφῆς :

$$U_{(x)} = \frac{1}{2}m^2\omega^2x^2 + gx^3 + fx^4$$

ἔνθα m = μάζα τοῦ δονητοῦ, ω = κυκλικὴ συχνότης καὶ g καὶ f σταθεραί, καὶ εὑρίσκουν διὰ τὴν εἰδικὴν θερμότητα :

$$C_v = 3R(1+CT) \qquad \text{ἔνθα} \quad C = k\left(\frac{15g^2}{m^3\omega^6} - \frac{6f}{m^2\omega^4}\right)$$

ὅπου k σταθερὰ *Boltzmann.*

Ἡ σταθερὰ C δυνατὸν νὰ εἶναι θετικὴ ἢ ἀρνητικὴ καὶ ἔχει γενικῶς τιμὴν κατωτέραν τοῦ 0,0001 grad^{-1}.

Παρατηροῦμεν ἐκ τῆς ἀνωτέρω ἐξισώσεως, ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον λόγῳ ἀναρμονικότητος τῶν δονήσεων εἶναι ἀμελητέα εἰς συνήθεις θερμοκρασίας καθισταμένη ἐμφανὴς εἰς ὑψηλάς.

§ 7.— Εἰδικὴ θερμότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων [8,9,10,11]. Ἕτεραι τινὲς ἀνωμαλίαι παρουσιαζόμεναι εἰς τὰς καμπύλας $C_v = f(T)$ ***μετάλλων*** καὶ μὴ ἐξηγούμεναι διὰ τῆς ἀναρμονικότητος τῶν ταλαντώσεων εἶναι αἱ ἑξῆς :

α) Εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας πλησίον τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς ἡ εἰδικὴ θερμότης μετάλλων παρουσιάζει πλὴν τοῦ προσθετέου κατὰ *Debye,* ὅστις εἶναι ἀνάλογος πρὸς T^3 καί τινα προσθετέον εὐθυγράμμως μεταβαλλόμενον μετὰ τῆς θερμοκρασίας.

β) Εἰς τὰς καμπύλας $C_v = f(T)$ τῶν σιδηρομαγνητικῶν μετάλλων καὶ παραμαγνητικῶν ἅλάτων παρουσιάζονται ἀνώμαλοι αἰχμαί καὶ :

γ) Ἀποκλίσεις τινὲς τῆς τιμῆς C_v ἀπὸ τοὺς νόμους *Dulong-Petit* εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας καὶ εἰδικῶς αὐταὶ τῶν μεταβατικῶν μετάλλων. Αἱ ἀνωμαλίαι αὗται ἐξηγοῦνται διὰ τῆς παραδοχῆς τῆς θερμικῆς διεγέρσεως τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων.

Ὡς γνωστὸν εἰδικαὶ τινὲς ἰδιότητες τῶν μετάλλων καὶ συγκεκριμμένως ἡ ὑψηλή των ἠλεκτρικὴ καὶ θερμικὴ ἀγωγιμότης ὁδηγοῦν εἰς τὴν παραδοχήν, ὅτι ταῦτα περιέχουν ἠλεκτρόνια δυνάμενα ***ἐλευθέρως*** κατὰ τὸ μᾶλλον καὶ ἧττον νὰ κινοῦνται ἐντὸς αὐτῶν. Τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα μετατοπίζονται διὰ μέσου τοῦ πλέγματος τῶν μεταλλικῶν ἰόντων ἀκριβῶς ὅπως τὰ μόρια ἀερίου εἰσαγόμενα εἰς κενὸν χῶρον, ἤτοι σχηματίζουν τὸ καλούμενον ***ἠλεκτρονικὸν ἀέριον***.

Ὅπως δὲ ἓν οἱονδήποτε ἀέριον οὕτω καὶ τὸ ἠλεκτρονικὸν δύναται νὰ περιγραφῇ ἀπὸ ἀπόψεως ὁρμῆς τῶν ἀπαρτιζόντων αὐτὸ σωματίων, διὰ πλήθους σημείων κειμένων εἰς τὸ καλούμενον διάγραμμα ὁρμῶν, τοῦ ὁποίου αἱ 3 συντεταγμέναι εἶναι αἱ συνιστῶσαι τῆς ὁρμῆς (p_x, p_y, p_z). Κατὰ τὴν ***κλασσικὴν*** στατιστικὴν ***θεωρίαν*** εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς παύει πᾶσα κίνησις καὶ ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν ὁρμὴν p ἴσην πρὸς μηδέν. Τὸ σύνολον τῶν σημείων τοῦ διαγράμματος τῆς ὁρμῆς συγκεντροῦται μὲ ἄπειρον πυκνότητα εἰς τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων. Κατὰ τὴν κλασσικὴν στατιστικὴν ὅμως ἕκαστον ἐλεύθερον ἠλεκτρόνιον ἐντὸς τοῦ μετάλλου θὰ κατέχῃ εἰς τὴν θερμοκρασίαν T μέσην κινητικὴν ἐνέργειαν $3kT/2$. Ἐὰν ἕκαστον ἄτομον τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος μεταπῖπτον εἰς ἰὸν ἀποβάλλῃ f ἠλεκτρόνια, ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς τὸ γραμμοάτομον θὰ εἶναι Nf (N = ἀριθμὸς *Loschmidt*).

Ἡ ἐνέργεια συνεπῶς ἑνὸς γραμμοατόμου ἡ ὀφειλομένη εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια θὰ εἶναι $\frac{3NfkT}{2} = \frac{3fRT}{2}$ εἰσάγουσα νέον προσθετέον c_e ἴσον πρὸς $3fR/2$ εἰς τὴν ἀτομικήν θερμότητα τοῦ μετάλλου. Πλὴν ὅμως ὁ προσθετέος οὗτος ὁ προβλεπόμενος ὑπὸ τῆς κλασσικῆς θεωρίας, ὅστις εἶναι σημαντικὸς ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν εἰδικήν θερμότητα, τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν θερμικὴν ταλάντωσιν τοῦ πλέγματος, οὐδόλως ἀνευρίσκεται πειραματικῶς, τῶν μετάλλων παρουσιαζόντων περίπου τὴν αὐτὴν εἰδικὴν θερμότητα ὅπως καὶ οἱ μονωταί.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς κλασσικῆς στατιστικῆς εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια, οὐχὶ μόνον καταλήγει εἰς συμπεράσματα μὴ συμφωνοῦντα μὲ τὰ πειραματικά δεδομένα, ἀλλ' ἀντιβαίνει καὶ εἰς τὴν ἀρχὴν τῆς ἀβεβαιότητος, καθ' ἣν τὸ γινόμενον τῆς ἀβεβαιότητος τῆς ὁρμῆς Δp, ἐπὶ τὴν ἀβεβαιότητα τῆς θέσεως Δx εἶναι ἴσον πρὸς h. Διότι εἰς στερεὸν γνωστοῦ ὄγκου θὰ εἶναι καθωρισμένη ἡ μὲν ὁρμή του ἀπολύτως $p = 0$ ἡ δὲ θέσις τοῦ ἠλεκτρονίου ἐντὸς τῶν διαστάσεων τοῦ στερεοῦ καὶ τὸ γινόμενον αὐτῶν ἴσον πρὸς μηδέν, ἤτοι μικρότερον τοῦ h. Αἱ ἀντιφάσεις αὗται αἴρονται, ἐὰν δεχθῶμεν ἐφαρμοζομένην ἐπὶ τῶν ἠλεκτρονίων τὴν ***στατιστικὴν*** ***Fermi-Dirac***.

Κατ᾽ αὐτὴν εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενὸς αἱ τιμαὶ ὁρμῶν τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων κατανέμονται ὁμοιομόρφως ἀπὸ τοῦ μηδενὸς μέχρι μιᾶς μεγίστης $p_{\mu\varepsilon\gamma}$. Ἡ κατάστασις αὕτη παριστᾶται εἰς τὸ διάγραμμα τῶν ὁρμῶν διὰ συνόλου κυψελίδων κειμένων ἐντὸς σφαίρας μὲ κέντρον τὴν ἀρχὴν τῶν ἀξόνων καὶ ἀκτῖνα ἴσην πρὸς $p_{\mu\varepsilon\gamma}$. Ἑκάστη κυψελὶς ἔχει ὄγκον h^3/V, ἐφ᾽ ὅσον τὸ ἠλεκτρόνιον θεωρεῖται περιοριζόμενον ἐντὸς τοῦ ὄγκου V τοῦ μετάλλου καὶ κατὰ τὴν ἀρχὴν *Heisenberg* τὸ γινόμενον τῆς ἀβεβαιότητος τῆς ὁρμῆς h^3/V ἐπὶ τὴν ἀβεβαιότητα τῆς θέσεως V ἐντὸς τοῦ μετάλλου εἶναι ἴσον πρὸς h^3. Ἡ ἐπιφάνεια τῆς σφαίρας, ἥτις καλεῖται ἐπιφάνεια *Fermi* παρέχει τὴν μεγίστην τιμὴν ἐνεργείας τὴν ὁποίαν δύναται νὰ ἔχῃ ἐλεύθερον ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ ἀπολύτου μηδενός.

Προσδιορίζεται δὲ αὕτη ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$2\int_{o}^{E_{\mu\varepsilon\gamma}} N(E)dE = N \qquad (20)$$

ἔνθα διὰ N(E)dE δεικνύεται ὁ ἀριθμὸς τῶν κυψελίδων ἀνὰ μονάδα ὄγκου τοῦ μετάλλου, ἐχουσῶν ἐνεργείας μεταξὺ τῶν τιμῶν E καὶ E+dE καὶ N ὁ ὁλικὸς ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων ἀνὰ μονάδα ὄγκου. Ὁ παράγων 2 ἐτέθη διότι κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ *Pauli* εἰς ἑκάστην ἐνεργειακὴν κατάστασιν ὑπάρχουν 2 ἠλεκτρόνια. Ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων εἰς μίαν θερμοκρασίαν T εὑρίσκεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$E_{o\lambda} = 2\int_{o}^{\infty} N(E)f(E)EdE \qquad (21)$$

ἔνθα $f(E) = \dfrac{1}{E^{\left(\frac{E-J}{KT}\right)}+1}$ (καὶ J = σταθερὰ) εἶναι ἡ συνάρτησις κατανομῆς κατὰ *Fermi-Dirac* δίδουσα τὴν πιθανότητα ὅπως μία κατάστασις ἐνεργείας E εἶναι κατειλημμένη.

Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ ὁλοκληρώματος αὐτοῦ δίδει:

$$E_{o\lambda} = 2\int_{o}^{E_{\mu\varepsilon\gamma}} N(E)EdE + \frac{1}{3}\pi^2 N(E_{\mu\varepsilon\gamma})k^2T^2 \qquad (22)$$

Πρὸς εὕρεσιν τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον παραγωγίζομεν τὴν σχέσιν (22) ὡς πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T καὶ διαιροῦμεν διὰ τῆς πυκνότητος ϱ:

$$c_{\upsilon} = \frac{2\pi^2k^2TN(E_{\mu\varepsilon\gamma})}{3\varrho} \qquad (23)$$

ἔνθα $N(E_{\mu\varepsilon\gamma})/\varrho$ εἶναι ὁ ἀριθμὸς καταστάσεων ἀνὰ μονάδα ἐνεργειακῆς περιοχῆς εἰς τὴν ἐπιφάνειαν *Fermi* καὶ ἀνὰ μονάδα μάζης τοῦ μετάλλου.

Παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ εἰδικὴ θερμότης τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας. Ἀνάλογοι συλλογισμοὶ ἀκολουθοῦνται διὰ τὴν περίπτωσιν ***ζώνης*** ἐνεργειακῶν καταστάσεων σχεδὸν κενῆς. Αὕτη δημιουργεῖται ὡς ἑξῆς: Τὰ ἄτομα ἑνὸς μετάλλου εὑρισκομένου εἰς ἀέριον κατάστασιν πολὺ μικρᾶς πυκνότητος χαρακτηρίζονται ὡς ***ἐλεύθερα*** καὶ ἔχουν διακεκριμμένας ἐνεργειακὰς στάθμας. Ἐὰν φαντασθῶμεν ὅτι τοιαῦτα ***ἐλεύθερα*** ἄτομα μετάλλου συμπιέζονται διαρκῶς πρὸς σχηματισμὸν ἑνὸς πυκνοτέρου ἀερίου, ὑγροῦ ἢ στερεοῦ, ἑκάστη διακεκριμμένη στάθμη ἐνεργείας τοῦ ἐλευθέρου ἀτόμου διαπλατύνεται εἰς μίαν ζώνην ἢ περιοχὴν ἐνεργειακῶν καταστάσεων. Ἡ διαπλάτυνσις αὕτη ἐνῷ διὰ τὰς κατωτέρας στάθμας ἐνεργείας (ἐσώτερα ἠλεκτρόνια) εἶναι ἀμελητέα, παρουσιάζεται εὐρεῖα διὰ τὰς ἀνωτέρας στάθμας (ἐξώτερα ἠλεκτρόνια σθένους), λόγῳ ἐπιδράσεως τῶν ἐξωτέρων ἠλεκτρονίων γειτνιαζόντων ἀτόμων. Διὰ τὴν περίπτωσιν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων ἢ ζώνης ἐνεργειακῶν καταστάσεων σχεδὸν κενῆς ἰσχύει ὅτι:

$$N(E) = K\sqrt{E} \qquad (24)$$

ἔνθα K σταθερά. Τὴν τιμὴν αὐτῆς προσδιορίζομεν δι᾽ ὁλοκληρώσεως τῆς (24):

$$\int_o^{E_{\mu\varepsilon\gamma}} N(E)dE = K\int_o^{E_{\mu\varepsilon\gamma}} \sqrt{E}\,dE = \frac{2}{3}\,KE_{\mu\varepsilon\gamma}^{\frac{3}{2}} \qquad (25)$$

ὅτε ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων μὲ ἐνεργείας ἀπὸ 0 ἕως $E_{\mu\varepsilon\gamma}$ εὑρίσκεται:

$$N = \frac{4}{3}\,KE_{\mu\varepsilon\gamma}^{\frac{3}{2}} \qquad (26)$$

καθ᾽ ὅσον εἰς ἑκάστην ἐνεργειακὴν κατάστασιν εὑρίσκονται δύο ἠλεκτρόνια. Δι᾽ ἀντικαταστάσεως εἰς τὴν (24) τῆς τιμῆς τῆς K εὑρισκομένης ἐκ τῆς (26) εὑρίσκομεν:

$$N(E_{\mu\varepsilon\gamma}) = \frac{3}{4}\,N/E_{\mu\varepsilon\gamma} \qquad (27)$$

Θέτοντες $kT_o = E_{\mu\varepsilon\gamma}$ προσδιορίζομεν τὴν θερμοκρασίαν $T_o = \frac{E_{\mu\varepsilon\gamma}}{k}$ τὴν ὁποίαν καλοῦμεν ***θερμοκρασίαν ἐκφυλισμοῦ*** τοῦ ἠλεκτρονικοῦ ἀερίου.

Ὅθεν ἡ σχέσις (23) μετασχηματίζεται βάσει τῆς (27) εἰς τήν:

$$c_v = \frac{1}{2}\pi^2 nk\,\frac{T}{T_o} \qquad (28)$$

ἔνθα $n = \frac{N}{\varrho}$ εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἠλεκτρονίων ἀνὰ μονάδα μάζης.

Διὰ δὲ τὴν ἀτομικὴν θερμότητα εὑρίσκομεν:

$$C_v = \frac{1}{2}\pi^2 n_o\,R\,\frac{T}{T_o} \qquad (29)$$

ἔνθα n_o ὁ ἀριθμός τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων κατ᾽ ἄτομον καὶ R ἡ σταθερά τῶν ἀερίων. Διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν ἐλευθέρων ἠλεκτρονίων εἰς κανονικὰ μέταλλα, ἡ θερμοκρασία ἐκφυλισμοῦ T_o εἶναι τῆς τάξεως μεγέθους $10^4 \div 10^5$ °K οὕτως ὥστε εἰς τὰς συνήθεις θερμοκρασίας τὸ ἠλεκτρονικὸν ἀέριον εἶναι τελείως ἐκφυλισμένον καὶ ἡ εἰδικὴ ἠλεκτρονικὴ θερμότης ἀμελητέα συγκρινομένη πρός τὴν ἀτομικήν θερμότητα τὴν ὀφειλομένην εἰς τὰς ταλαντώσεις τῶν ἀτόμων τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος. Τοῦτο δικαιολογεῖ τὸ ἀνωτέρω ἀναφερθέν πειραματικόν γεγονός ὅτι εἰς τὰ μέταλλα δὲν ἐμφανίζεται πρόσθετος εἰδική θερμότης ὀφειλομένη εἰς τὰ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια. Εἰς χαμηλὰς ὅμως θερμοκρασίας ($\backsim 2^{o}$ K), ἔνθα ἡ ἀτομικὴ θερμότης εἶναι μικρά, ἡ εἰδική ἠλεκτρονική θερμότης εἶναι σχετικῶς μεγαλυτέρα. Κατέστη οὕτω δυνατὸν διά τινα τῶν μετάλλων νὰ προσδιορισθῇ αὕτη δι᾿ ἀφαιρέσεως ἐκ τῆς παρατηρηθείσης ἀτομικῆς θερμότητος αὐτῶν τοῦ ὅρου $\frac{12\pi^4}{15} R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$ (ἐξίσωσις 18) τοῦ ὀφειλομένου εἰς τὰς ταλαντώσεις τοῦ κρυσταλλικοῦ πλέγματος ὑπολογιζομένου ἐκ τῆς σχέσεως *Debye*.

Μεγαλύτεραι τιμαὶ εἰδικῆς ἠλεκτρονικῆς θερμότητος παρατηροῦνται εἰς τὰ καλούμενα ***μεταβατικὰ*** μέταλλα.

§ 8.—Ἠλεκτρονικὴ θερμότης μεταβατικῶν μετάλλων [8, 9, 11]. Τὰ μεταβατικὰ μέταλλα χαρακτηρίζονται ἐκ τοῦ ὅτι τὰ ***ἐλεύθερα*** ἄτομα αὐτῶν ἔχουν ἕνα d φλοιὸν ἀσυμπλήρωτον, εἴτε εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασίν των, εἴτε εἰς διηγερμένας καταστάσεις μικρᾶς ἐνεργείας. Εἰς τὰ μεταβατικὰ μέταλλα καὶ δὴ εἰς τὴν τριάδα Ni, Pd, Pt δέκα ἠλεκτρόνια πρέπει νὰ κατανεμηθοῦν εἰς τὰς ζώνας ἐνεργείας d καὶ s ἐξ ὧν ἡ s ὡς ἐξωτέρα εἶναι πλέον διαπεπλατυσμένη. Ἐὰν α ἠλεκτρόνια κατ᾿ ἄτομον καταλαμβάνουν τὴν s ζώνην, θὰ ὑπάρχῃ ἴσος ἀριθμός μὴ κατειλημμένων θέσεων εἰς τὴν d ζώνην. Αἱ θέσεις αὗται καλοῦνται ***θετικαὶ ὀπαὶ*** τῆς d ζώνης. Εἰς αὐτὰς ὀφείλεται:

1) Ὁ σιδηρομαγνητισμὸς ἢ ὁ ἰσχυρὸς παραμαγνητισμός, τὸν ὁποῖον παρουσιάζουν τὰ μεταβατικὰ μέταλλα.

2) Ἡ χαμηλή ἠλεκτρική ἀγωγιμότης, ἡ ὑψηλή θερμοηλεκτρική τάσις ὡς καὶ ἡ ἀνώμαλος συμπεριφορὰ τῆς ἀντιστάσεως αὐτῶν εἰς ὑψηλὰς καὶ χαμηλὰς θερμοκρασίας.

3) Ὁ μικρὸς συντελεστὴς ἀνακλάσεως διὰ μακρὰ μήκη κύματος.

4) Ἡ ὑψηλὴ εἰδικὴ ἠλεκτρονική θερμότης τῶν μετάλλων αὐτῶν. Ἡ εἰδική ἠλεκτρονική θερμότης δίδεται παρὰ τῶν σχέσεων (23) ἢ (29). Ὡς ἐλέχθη, αἱ ἀνωτέρω εὑρεθεῖσαι σχέσεις ἰσχύουν δι᾿ ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια ἢ δι᾿ ἠλεκτρονικάς καταστάσεις εἰς τὸν πυθμένα σχεδὸν κενῆς ζώνης.

Εἰς τὴν περίπτωσιν πλήρους ζώνης ἰσχύει διὰ τὴν ἠλεκτρονικὴν κατάστασιν εἰς τὴν κορυφὴν αὐτῆς ἡ σχέσις:

$$N(E) \backsim \sqrt{E_o - E} \tag{30}$$

ἔνθα E_o ἡ μεγίστη ἐνέργεια εἰς τὴν κορυφήν τῆς ζώνης. Διά τὰ μεταβατικά μέταλλα καὶ δὴ τὴν τριάδα Ni[18], Pd[19], Pt[19] εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἀριθμὸς «θετικῶν ὀπῶν» (0,55÷0,6) διὰ τὸ Ni 0,6, διὰ τὸ Pd 0,6, διὰ τὸν Pt 0,2÷0,3 κατ᾿ ἄτομον τῆς d ζώνης εἶναι μικρός ἐν σχέσει μὲ τὸν ὁλικὸν ἀριθμὸν ἐνεργειακῶν καταστάσεων (10) ἰσχύει ἄνευ αἰσθητοῦ σφάλματος ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις

(30). Μέ τήν παραδοχήν αὐτήν δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν σχέσιν (29) διὰ τὴν εἰδικὴν ἠλεκτρονικὴν θερμότητα τῶν ***θετικῶν ὀπῶν***. Ἐὰν KT_o' καλέσωμεν τὴν ἐνεργειακήν διαφοράν μεταξύ τῆς μεγίστης ἐνεργείας E_o εἰς τὴν κορυφήν τῆς ζώνης καὶ τῆς μεγίστης κατειλημμένης ἐνεργειακῆς καταστάσεως $E_{\mu\epsilon\gamma}$ εἰς τὸ ἀπόλυτον μηδὲν τῆς θερμοκρασίας προσδιορίζομεν τὴν ***θερμοκρασίαν ἐκφυλισμοῦ ὀπῶν***:

$$T_o' = \frac{E_o - E_{\mu\epsilon\gamma}}{k}$$

ὅτε ἡ ἠλεκτρονική θερμότης τῶν θετικῶν ὀπῶν δίδεται παρὰ τῆς σχέσεως :

$$c_\upsilon = \frac{1}{2}\pi^2 n_o R \frac{T}{T_o} \qquad (31)$$

ἔνθα n_o ὁ ἀριθμός τῶν κατ' ἄτομον θετικῶν ὀπῶν. Ἡ τιμὴ τῆς T_o' εἶναι τῆς τάξεως μεγέθους 10^3 °K. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα ὅτι τὸ ἠλεκτρονικὸν ἀέριον (ἢ μᾶλλον τὸ ἀέριον τῶν θετικῶν ὀπῶν) δὲν εἶναι πλήρως ἐκφυλισμένον εἰς συνήθεις θερμοκρασίας καὶ συνεπῶς ἑκάστη θετική ὀπή δύναται νὰ συνεισφέρῃ σχετικῶς μεγάλον ποσοστόν τῆς κλασσικῆς τιμῆς $3kT/2$ εἰς τὴν εἰδικήν θερμότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Β΄

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΕΚ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ DEBYE - SCHERRER

§ 9.—Ἔντασις γραμμῶν εἰς ἀκτινογράφημα *Debye-Scherrer*[15]. Ἐάν δέσμη μονοχρόου ἀκτινοβολίας *Röntgen* προσπέσῃ ἐφ' ἑνὸς κρυστάλλου, ἡ ἰσχὺς τῆς «ἀνακλωμένης» δέσμης θὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν γωνίαν προσπτώσεως ϑ, τὴν ἀπόστασιν d μεταξὺ τῶν «ἀνακλώντων» δικτυωτῶν ἐπιπέδων καὶ τὸ μῆκος κύματος λ, θὰ εἶναι δὲ μεγίστη διὰ τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν τὰ ἄνω μεγέθη ἐκπληροῦν τὴν συνθήκην τοῦ *Bragg*: $n\lambda = 2dn\mu\vartheta$.

Ἐὰν «φωτίσωμεν» πολυκρυσταλλικόν παρασκεύασμα διὰ παραλλήλου δέσμης ἀκτίνων *Röntgen*, οἱ μικροί κρύσταλλοι παρουσιάζονται εἰς τὴν δέσμην, ὑπὸ πάντα δυνατόν προσανατολισμόν, οὕτως ὥστε δικτυωτά ἐπίπεδα ὅλων τῶν εἰδῶν νὰ ἔρχωνται εἰς θέσιν «ἀνακλάσεως» κατά τὴν ἐξίσωσιν *Bragg*.

Αἱ περιθλώμεναι ἀκτῖνες αἱ πληροῦσαι τὴν ἐξίσωσιν ταύτην, θὰ κεῖνται ἐπὶ ἐπιφανείας κυκλικοῦ κώνου. Τὸ πλῆθος τῶν ὁμοαξονικῶν κωνικῶν ἐπιφανειῶν, τὰς ὁποίας παρέχουν τὰ διάφορα δικτυωτά ἐπίπεδα, συναντᾶ κυλινδρικὴν φωτογραφικήν ταινίαν ὁμόκεντρον πρός τὸ παρασκεύασμα καὶ ἀποτυπώνει ἐπ' αὐτῆς τὰς γραμμάς τὰς γνωστάς ὡς *Debye - Scherrer*.

Ἡ ἀμαύρωσις ἑκάστης γραμμῆς *Debye - Scherrer* ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἰσχύν τῆς ἐπὶ τῆς ἀντιστοίχου ἕδρας ἀνακλασθείσης ἀκτινοβολίας. Αὕτη δίδεται διά τὴν περίπτωσιν λεπτοτάτης κόνεως ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$J = J_o \frac{l e^4 \lambda^3 (1 + \sigma\upsilon\nu^2 2\vartheta)}{16\pi r A m^2 c^4 (\eta\mu\vartheta . \eta\mu 2\vartheta)} j n^2 d V S^2$$

ἔνθα J_o =ἰσχὺς προσπιπτούσης δέσμης, l = μῆκος γραμμῆς *Debye-Scherrer* r=ἀκτὶς θαλάμου, A=ἐμβαδὸν ἀμαυρωμένης γραμμῆς, j=συχνότης συναντήσεως τῆς ἕδρας μὲ δείκτας h, k, l, n=ἀριθμὸς κυψελίδων ἀνὰ cm^3, δV ὁ ὄγκος ἑνὸς μικροῦ κρυστάλλου ἢ ὁ ἐνεργὸς ὄγκος τῆς κόνεως, m=μᾶζα ἠλεκτρονίου, c = ταχύτης ἠλεκτρομαγνητικοῦ κύματος καὶ S=παράγων δομῆς τοῦ κρυστάλλου. Οὗτος ὁρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως :

$$S = \Sigma_K F_K e^{2\pi i(hx_K + ky_K + lz_K)}$$

ἔνθα F_K εἶναι ὁ παράγων τῆς μορφῆς τοῦ K ἀτόμου ὑποτιθεμένου ἐν ἠρεμίᾳ. Οὗτος ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν κατανομήν τῆς πυκνότητος τοῦ ἠλεκτρικοῦ φορτίου εἰς τὸ ἄτομον, ἀπὸ τὸ μῆκος κύματος τῆς προσπιπτούσης ἐπὶ τοῦ ἀτόμου ἀκτινοβολίας καὶ ἀπὸ τὴν γωνίαν σκεδάσεως ϑ. Τὰ x_K, y_K, z_K, συμβολίζουν τὰς συντεταγμένας ἑνὸς ἀτόμου K ἀνηγμένας ὡς πρὸς τὰ μήκη ἀντιστοίχων ἀκμῶν κυψελίδος καὶ h, k, l, τοὺς δείκτας *Miller* τοῦ «ἀνακλῶντος» συστήματος δικτυωτῶν ἐπιπέδων.

§ 10.—Ἐπίδρασις τῆς θερμικῆς κινήσεως ἐπὶ τῆς ἰσχύος τῆς σκεδαζομένης ἀκτινοβολίας. Ἡ ἀνωτέρω σχέσις ἰσχύει ἐφ' ὅσον δὲν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ ἐπίδρασις τῆς θερμικῆς κινήσεως τοῦ κρυστάλλου. Εἶναι ὅμως γνωστόν, ὅτι εἰς οἱανδήποτε θερμοκρασίαν, μὴ ἐξαιρουμένου καὶ τοῦ ἀπολύτου μηδενός, τὰ ἄτομα ἑνὸς κρυσταλλικοῦ πλέγματος εὑρίσκονται εἰς θερμικὴν κίνησιν, ἡ ὁποία ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐξασθένησιν τῆς ἀνακλωμένης, ἐπὶ τοῦ κρυστάλλου, δέσμης. Οἱ *Debye-Waller* [20, 21] ὑπελόγισαν τὴν ἐξασθένησιν ταύτην διὰ κρύσταλλον ἁπλοῦ κυβικοῦ πλέγματος μετατοπίσεως καὶ διὰ θερμοκρασίας χαμηλοτέρας τοῦ σημείου τήξεως αὐτοῦ. Ἡ σχέσις εἰς τὴν ὁποίαν κατέληξαν οἱ θεωρητικοί των ὑπολογισμοί, δεικνύει τὴν ἐξάρτησιν τοῦ παράγοντος μορφῆς τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν :

$$F_T = F_H \cdot e^{-M}$$

ἔνθα F_T=παράγων μορφῆς ἀτόμου εἰς θερμοκρασίαν T, F_H=παράγων μορφῆς ἀτόμου ἐν ἠρεμίᾳ καὶ $M = \frac{8\pi^2 \eta\mu^2\vartheta\, \overline{u^2}}{\lambda^2}$, ἔνθα $\overline{u^2}$ εἶναι τὸ μέσον τετράγωνον τῆς μετατοπίσεως τοῦ ἀτόμου ἐκ τῆς μέσης θέσεώς του ἑκατέρωθεν τοῦ θεωρουμένου δικτυωτοῦ ἐπιπέδου καὶ καθέτως πρὸς αὐτό.

Ἡ θεωρία *Debye-Waller* ὑπολογίζει τὴν ποσότητα $\overline{u^2}$ καί καταλήγει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι :

$$M = \frac{6h^2 \eta\mu^2\vartheta}{m_\alpha k\Theta\lambda^2}\left(\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right) \qquad (34)$$

ἔνθα m_α = μᾶζα ἀτόμου, k = σταθερὰ Boltzmann, Θ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία κρυστάλλου, $x=\frac{\Theta}{T}$ καὶ $\varphi_{(x)}=\frac{1}{x}\int_o^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi-1}$ ἡ συνάρτησις παρεχομένη ὑπὸ πινάκων [22] συναρτήσει τοῦ x.

Ἐὰν ἀντικαταστήσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (32) τὰς ἐξισώσεις (33) καὶ (34) προκύπτει ἡ σχέσις:

$$J=J_o\frac{le^4\lambda^3(1+\sigma\upsilon\nu^2 2\vartheta)jn^2dV[\Sigma F_K e^{2\pi i(hx_K+ky_K+lz_K)}]^2e^{-2M}}{16\pi rAm^2c^4\eta\mu\vartheta\cdot\eta\mu 2\vartheta} \tag{35}$$

§ 11.—Ἐπίδρασις ἀπορροφήσεως. Εἰς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν (35) θεωρεῖται τὸ J_o σταθερόν δι' ὅλα τὰ τεμαχίδια τοῦ πολυκρυσταλλικοῦ παρασκευάσματος. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβαίνει εἰς τὴν πραγματικότητα, διότι τὸ σκεδάζον παρασκεύασμα ἔχει ὑπολογισίμους διαστάσεις καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν «φωτίζονται» ὅλα τὰ τεμαχίδια τοῦ ὄγκου του ὁμοιομόρφως, λόγῳ ἀπορροφήσεως τῆς δέσμης κατὰ τὴν διέλευσίν της μέσῳ τοῦ παρασκευάσματος. Ἡ τιμὴ τῆς νέας ἰσχύος μὲ ἀπορρόφησιν δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως $J_{\alpha\pi o\rho}=\Pi J_o$ ἔνθα διὰ (Π) δηλοῦται ὁ συντελεστὴς ἀπορροφήσεως.

Ἐὰν τὸ παρασκεύασμα ἔχει κυκλικὴν ἐγκαρσίαν τομήν, ὡς τὸ χρησιμοποιηθὲν παρ' ἡμῶν σύρμα λευκοχρύσου, ἡ τιμὴ τοῦ Π καθορίζεται ἐκ τῆς ἐξισώσεως [23]:

$$\Pi=\frac{1}{\varrho\cdot\mu\cdot\pi}\left\{1+\frac{\sigma\upsilon\nu^2\vartheta}{2\eta\mu\vartheta}\ln\left[\frac{\sigma\upsilon\nu 2\vartheta+\eta\mu\vartheta}{(1+\eta\mu\vartheta)(1+2\eta\mu\vartheta)}\right]\right\} \tag{36}$$

ἔνθα $\varrho=$ ἀκτὶς σύρματος, $\mu=$ γραμμικὸς συντελεστὴς ἀπορροφήσεως ὑλικοῦ καὶ $\vartheta=$ γωνία σκεδάσεως.

Κατὰ συνέπειαν ἡ νέα τιμὴ τῆς σκεδαζομένης ἰσχύος θὰ εἶναι:

$$J=J_o\frac{le^4\lambda^3(1+\sigma\upsilon\nu^2 2\vartheta)\cdot jn^2dV[\Sigma F_K e^{2\pi i(hx_K+ky_K+lz_K)}]^2e^{-2M}\,.\,\Pi_\vartheta}{16\pi rAm^2c^4\eta\mu\vartheta\cdot\eta\mu 2\vartheta} \tag{37}$$

§ 12 — Καθορισμὸς τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῆς θερμικῆς κινήσεως ἐπὶ τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν. Θεωρήσωμεν τὸ πηλίκον τῶν ἐντάσεων δύο γραμμῶν ἑνὸς ἀκτινογραφήματος ληφθέντος εἰς τὴν θερμοκρασίαν T. Δεδομένου ὅτι αἱ δύο γραμμαὶ θ' ἀντιστοιχοῦν εἰς δύο διαφόρους γωνίας ἀνακλάσεως ϑ_1 καὶ ϑ_2 καὶ θὰ ἐλήφθησαν πιθανῶς ἀπὸ δύο διάφορα μήκη κύματος (π.χ. K_α καὶ K_β τῆς ἀκτινοβολίας σιδήρου) τὸ πηλίκον τοῦτο γράφεται κατόπιν ἁπλοποιήσεως τῶν μεγεθῶν e, l, n, dV, r, A, m, c:

$$\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}=\frac{J_{o,K\beta}\Pi_{\vartheta_1}\frac{\lambda^3{}_{K\beta}(1+\sigma\upsilon\nu^2 2\vartheta_1)j_{\vartheta_1}}{\eta\mu\vartheta_1\cdot\eta\mu 2\vartheta_1}\left[\Sigma F_{K(\vartheta_1)}e^{2\pi i(hx_K+ky_K+lz_K)}\right]^2_e{}^{-2M_1}}{J_{o,K\alpha}\Pi_{\vartheta_2}\frac{\lambda^3{}_{K\alpha}(1+\sigma\upsilon\nu^3 2\vartheta_2)j_{\vartheta_2}}{\eta\mu\vartheta_2\cdot\eta\mu 2\vartheta_2}\left[\Sigma F_{K(\vartheta_2)}e^{2\pi i(h'x_K+k'y_K+l'z_K)}\right]^2_e{}^{-2M_2}}$$

$$=C\frac{e^{-2M_1}}{e^{-2M_2}} \tag{38}$$

Ἡ ποσότης C εἶναι πρακτικῶς ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας*. Διὰ λογαριθμίσεως τῆς ἐξισώσεως (38) λαμβάνομεν:

$$\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_1,K\alpha}}=\ln C-2M_1+2M_2 \qquad (39)$$

δι' ἀντικαταστάσεως τῶν M_1 καὶ M_2 διὰ τῶν τιμῶν των εὑρίσκομεν: (40)

$$\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}=\ln C-\frac{12h^2\eta\mu^2\vartheta_1}{m_\alpha k\Theta\lambda^2{}_{K\beta}}\left\{\frac{\varphi(\Theta/T)}{\Theta/T}+\frac{1}{4}\right\}+\frac{12h^2\eta\mu^2\vartheta_2}{m_\alpha k\vartheta\lambda^2{}_{K\alpha}}\left\{\frac{\varphi(\Theta/T)}{\Theta/T}+\frac{1}{4}\right\}$$

καὶ ἐκ ταύτης:

$$\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}=\ln C+\frac{12h^2}{4m_\alpha k\Theta}\left\{\frac{\eta\mu^2\vartheta_1}{\lambda^2{}_{K\beta}}-\frac{\eta\mu^2\vartheta_2}{\lambda^2{}_{K\alpha}}\right\}-\frac{12h^2}{m_\alpha k\Theta}\left\{\frac{\eta\mu^2\vartheta_1}{\lambda^2{}_{K\beta}}-\frac{\eta\mu^2\vartheta_2}{\lambda^2{}_{K\alpha}}\right\}\frac{\varphi(\Theta/T)}{\Theta/T} \qquad (41)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη, παριστῶσα τὸ μέγεθος $\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}$ ὡς συνάρτησιν τῆς ἀπολύτου θερμοκρασίας T διὰ σταθερὰν τιμὴν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ, δὲν παριστᾶται ὑπὸ εὐθείας· πλὴν ὅμως εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν τοῦ πειράματος, ὡς ὁ ἀριθμητικὸς ὑπολογισμὸς εὐκόλως δεικνύει, ἀποδίδεται μετὰ μεγάλης προσεγγίσεως ὑπὸ εὐθείας γραμμῆς. Τὸν τελευταῖον ὅρον τῆς σχέσεως (41) τὸν ὁποῖον χάριν συντομίας καλοῦμεν U δυνάμεθα ν' ὑπολογίσωμεν δι' ὡρισμένην τιμὴν τῆς Θ καὶ νὰ παραστήσωμεν γραφικῶς συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας T, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωσταὶ αἱ γωνίαι σκεδάσεως ϑ_1 καὶ ϑ_2 καὶ τὰ μήκη κύματος $\lambda_{K\alpha}$ καὶ $\lambda_{K\beta}$ τῆς ἀκτινοβολίας *Röntgen*.

Ἡ προκύπτουσα καμπύλη:

$$U=f(T) \qquad (42)$$

κατὰ προσέγγισιν εὐθεῖα, θὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν κλίσιν μὲ τὴν ἀποδίδουσαν τὴν σχέσιν:

$$\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}=f(T) \qquad (43)$$

διὰ τὰς αὐτὰς τιμὰς τῶν ϑ_1, ϑ_2, λ καὶ Θ δεδομένου ὅτι οἱ δύο πρῶτοι ὅροι τῆς σχέσεως (41) εἶναι πρακτικῶς ἀνεξάρτητοι τῆς θερμοκρασίας.

Ἐὰν λοιπὸν μετρήσωμεν τὸν λόγον τῶν ἐντάσεων δύο γραμμῶν ἑνὸς ἀκτινογραφήματος καὶ τοῦτο ἐπαναλάβωμεν διὰ διαφόρους θερμοκρασίας, εἶναι δυνατὸν νὰ λάβωμεν πειραματικῶς τὴν εὐθεῖαν τῆς σχέσεως (43). Διὰ συγκρίσεως τῶν κλίσεων τῶν διὰ τῆς σχέσεως (41) ὑπολογιζομένων εὐθειῶν U=f(T) τῶν ἀντιστοιχουσῶν εἰς διαφόρους τιμάς τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ, πρὸς τὰς κλίσεις τῶν πειραματικῶς εὑρισκομένων εὐθειῶν, εὑρίσκεται ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία Θ.

Σκοπὸς τῆς ἀνὰ χεῖρας ἐργασίας εἶναι ἀκριβῶς ὁ κατὰ τ' ἀνωτέρω ὑπολογισμὸς τῆς Θ διὰ τὸν λευκόχρυσον.

* Ἡ σταθερὰ πλέγματος καὶ μετ' αὐτῆς ἡ γωνία σκεδάσεως ἐλάχιστα μεταβάλλονται μετὰ τῆς θερμοκρασίας. Ἡ μεταβολὴ αὕτη, ὡς ὑπολογίζεται, δὲν ὑπερβαίνει τὸ 1 °/₀ καὶ εἶναι ἀμελητέα ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ ἄλλα σφάλματα τοιούτων μετρήσεων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Γ΄

Α΄. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΙΣ

Ἡ ὅλη πειραματικὴ ἐργασία περιλαμβάνει τὰ ἑξῆς εἰδικώτερον μέρη:

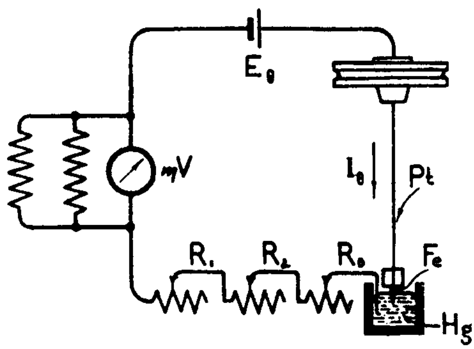
1) Κατασκευὴν διατάξεως θερμάνσεως τοῦ σύρματος λευκοχρύσου καὶ μετρήσεως τῆς θερμοκρασίας του.

2) Διάταξιν λήψεως ἀκτινογραφημάτων *Debye - Scherrer* ἐπὶ φωτογραφικῶν ταινιῶν.

3) Φωτομέτρησιν τῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν καὶ ἀναγωγήν τῶν ἐνδείξεων τοῦ φωτομέτρου εἰς τιμάς ἐντάσεως ἀκτινοβολίας τῇ βοηθείᾳ καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως καὶ

4) Ὑπολογισμὸν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας καὶ ἐκτίμησιν τῶν σφαλμάτων.

§ 13.— Διάταξις θερμάνσεως τοῦ λευκοχρύσου. α) *Θέρμανσις σύρματος λευκοχρύσου.* Εἰς τὰ πειράματα ἐχρησιμοποιήθη λευκόχρυσος ὑπὸ μορφὴν σύρματος διαμέτρου 200μ καὶ τὸ ὁποῖον ἐθερμαίνετο διὰ τῆς διοχετεύσεως ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἐντάσεως I_θ μεταβλητῆς κατὰ βούλησιν. Ἡ συνδεσμολογία τῆς διατάξεως εἰκονίζεται εἰς τὸ σχῆμα 3.



Σχ. 3. Διάταξις θερμάνσεως σύρματος λευκοχρύσου.

Ἡ προσαγωγὴ τοῦ ρεύματος εἰς τὸ σύρμα λευκοχρύσου ἐγένετο δι᾽ ἀκροδέκτου εὑρισκομένου ἐπὶ τῆς ὀροφῆς τοῦ θαλάμου, ἡ ὁποία ἦτο ἠλεκτρικῶς μονωμένη τοῦ ὑπολοίπου θαλάμου διὰ τεμαχίου (μ) (σχ. 7) ἐξ ἐβονίτου, ἡ δὲ ἀπαγωγὴ αὐτοῦ διὰ σιδηροῦ σύρματος βυθιζομένου ἐντὸς τῆς λεκάνης τοῦ ὑδραργύρου. Ἐπειδὴ ὅμως ἡ θέρμανσις τοῦ σύρματος ἄνω τῆς θερμοκρασίας τῶν 300°C ἐπέφερε καὶ θέρμανσιν τοῦ θαλάμου, ἕνεκα τῆς ὁποίας ὑφίστατο κίνδυνος ἀλλοιώσεων τῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν, ἐλήφθη πρόνοια νὰ ψύχεται οὗτος διὰ κυκλοφοροῦντος ὕδατος. Ἡ μέτρησις τῆς ἑκάστοτε θερμοκρασίας τοῦ σύρματος λευκοχρύσου ἐγένετο τῇ βοηθείᾳ θερμοστοιχείου.

β΄) *Ἀρχικὴ μέθοδος μετρήσεως θερμοκρασίας σύρματος λευκοχρύσου.* Ἀρχικῶς κατεσκευάσθη θερμοστοιχεῖον ἐκ συρμάτων Constantan - Cu διαμέτρων ἀντιστοίχως 40 μ καὶ 80 μ, τὸ ὁποῖον τιθέμενον εἰς ἐπαφὴν μὲ τὸ σύρμα λευκοχρύσου θὰ ἐμέτρα τὴν θερμοκρασίαν του. Ἡ χρησιμοποίησις τοσούτων λεπτῶν συρμάτων ἐκρίθη ἀπαραίτητος ἵνα μὴ διαταράσσηται ἡ θερμικὴ κατάστασις τοῦ σύρματος λευκοχρύσου. Ἡ σύντηξις τῶν δύο μετάλλων τοῦ θερμοστοιχείου ἐγένετο τῇ βοηθείᾳ μικρᾶς ποσότητος ἀργύρου (ἀσημοκόλλησις) τιθεμένου κατὰ τὴν θέρμανσιν εἰς τὸ σημεῖον ἐπαφῆς. Ὁ ἄργυρος συνεσφαιροῦτο, τὰ δὲ ἐναπομένοντα πέραν τοῦ σφαιριδίου Ag μικρὰ τεμάχια τῶν συρμάτων Constantan καὶ Cu ἀρχικῶς ἐχρησιμοποιήθησαν διὰ τὴν ἀποκατάστασιν καλῆς ἐπαφῆς μετὰ τοῦ σύρματος λευκοχρύσου ἐνσφηνουμένου μεταξὺ τῶν προεξεχόντων τμημάτων τοῦ σύρματος.

Τὸ θερμοστοιχεῖον συνεδέθη μὲ μιλλιβολτόμετρον, τὸ ὁποῖον ἐμέτρα τὴν δημιουργουμένην θερμοηλεκτρικὴν τάσιν E_T. Διὰ τὴν βαθμολογίαν ἐχρησίμευον ὡς πρότυποι θερμοκρασίαι αἱ τοῦ σημείου ζέσεως H_2O (100°C) καὶ τήξεως τῶν μετάλλων Sn(231,9°C), Pb(327,5°C) καὶ Zn (419,4°C). Λόγῳ τῆς λεπτότητος τῶν συρμάτων τοῦ θερμοστοιχείου δὲν ἐνεβαπτίζετο τοῦτο ἀμέσως ἐντός τῶν τετηκότων μετάλλων, ἀλλά προεφυλάσσετο, ἐντὸς σωληνίσκου, ἐκ δυστήκτου ὑάλου (Ofenglass) συντετηγμένου κατὰ τὸ κάτω ἄκρον καὶ βυθιζομένου ἐντὸς αὐτῶν.

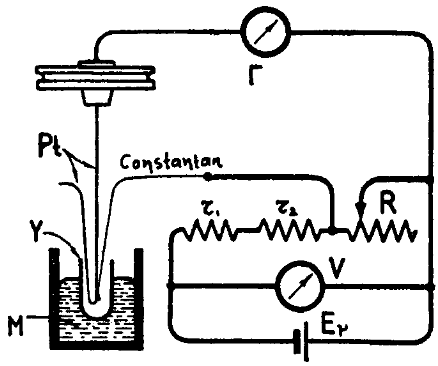
Πρὸς ἐξακρίβωσιν τῆς ὁμοιογενείας τῆς διατιθεμένης ποσότητος τῶν συρμάτων, ἡ ἀνωτέρω διαδικασία τῆς βαθμολογίας ἐγένετο διαδοχικῶς διὰ τρία ὅμοια θερμοστοιχεῖα Constantan - Cu κατεσκευασμένα ἐκ τοῦ αὐτοῦ σύρματος καὶ τοῦ αὐτοῦ περίπου μήκους. Αἱ ληφθεῖσαι καμπύλαι $E_T = f(T)$ συνέπιπτον καὶ διὰ τὰ τρία θερμοστοιχεῖα· συνεπῶς ἡ βαθμολογία εἶναι ἀκριβής δι' οἱονδήποτε θερμοστοιχεῖον ἐκ τοῦ προαναφερθέντος ὑλικοῦ. Ἀκολούθως μὲ τὸ ἓν ἐκ τῶν ἀνωτέρω θερμοστοιχείων ἐπεχειρήθη μέτρησις τῆς θερμοκρασίας τοῦ εἰς τὸ πείραμα χρησιμοποιηθέντος σύρματος λευκοχρύσου. Ἐλήφθησαν οὕτω μετρήσεις μεταξὺ τῆς θερμοηλεκτρικῆς τάσεως E_T (καὶ συνεπῶς τῆς θερμοκρασίας T) καὶ τοῦ ῥεύματος I_Θ (σχ. 3) τοῦ διαρρέοντος τὸ σύρμα λευκοχρύσου μετρουμένου δι' ἀμπερομέτρου. Αἱ μετρήσεις αὗται διεκόπησαν εἰς τὴν τιμὴν τοῦ $I_\Theta = 2{,}7$A λόγῳ καταστροφῆς τοῦ θερμοστοιχείου. Διὰ τὸ δεύτερον χρησιμοποιηθὲν θερμοστοιχεῖον Constantan - Cu τ' ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων ἦσαν πολὺ διαφορετικὰ τῶν προηγουμένων (μεταβολή κατὰ 30 %). Τοῦτο ὠφείλετο, προφανῶς, εἰς τὸ ὅτι ἡ σφαῖρα δέν ἐσχημάτιζε καλὴν ἐπαφὴν μὲ τὸν λευκόχρυσον καὶ συνεπῶς δὲν ἐλάμβανε ἀκριβῶς τὴν θερμοκρασίαν του. Τούτου ἕνεκα, ἐγκατελείφθη ἡ μέθοδος αὕτη καὶ ἀπεφασίσθη ἡ χρησιμοποίησις ὡς ζεύγους μετάλλων Pt - Constantan τοῦ ὁποίου τὸ ἐκ λευκοχρύσου τμῆμα ἦτο αὐτὸ τοῦτο τὸ ὑπὸ τοῦ ῥεύματος θερμάνσεως διαρρεόμενον σύρμα τοῦ παρασκευάσματος.

Ἡ κατασκευὴ τοῦ νέου θερμοστοιχείου ἐγένετο διὰ συγκολλήσεως μὲ ἄργυρον τοῦ σύρματος λευκοχρύσου περὶ τὸ μέσον του πρὸς σύρμα ἐκ Constantan διαμέτρου 40μ. Ἐλήφθη μέριμνα, ὅπως αἱ διαστάσεις τῆς προκυπτούσης κατὰ τὸ σημεῖον συγκολλήσεως διογκώσεως ἐξ Ag εἶναι, ὅσον τὸ δυνατόν, μικρότεραι, οὕτως ὥστε νὰ μὴ μεταβάλληται αἰσθητῶς ἡ διάμετρος τοῦ σύρματος λευκοχρύσου εἰς τὸ σημεῖον τοῦτο (ἔλεγχος διὰ μικροσκοπίου).

Ἡ ***βαθμολογία*** ἐγένετο διὰ μετρήσεως τῆς E_T βάσει τῆς μεθόδου τῆς ἀντισταθμίσεως *.

Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι πρότυποι θερμοκρασίαι ἦσαν:

Σημεῖον	ζέσεως	H_2O	(100°C)
»	τήξεως	Sn	(231,9°C)
»	»	Pb	(327,5°C)
»	»	Zn	(419,5°C)
»	»	Al	(658,7°C)



Σχ. 4. Διάταξις διὰ τὴν βαθμολογίαν θερμοζεύγους (ἀρχή).
Y=ὑάλινος σωλὴν ἐξ Ofenglass
M=τῆγμα μετάλλου.

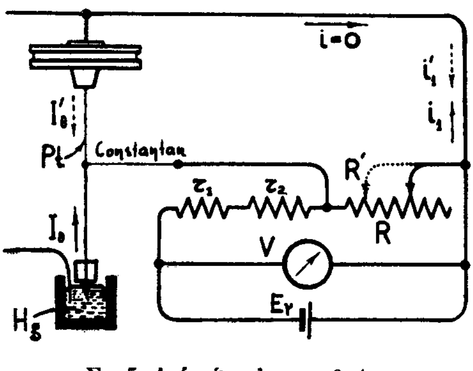
Ἡ ὅλη διάταξις εἰκονίζεται εἰς τὸ σχῆμα 4.

Ἡ ἑκάστοτε μετρουμένη E_T δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$E_T = V_0 \frac{R}{r_1+r_2+R}$$

ἔνθα V_0 ἡ τάσις ἡ μετρουμένη ὑπὸ τοῦ βολτομέτρου εἰς τὰ πέρατα τῶν ἀντιστάσεων r_1+r_2+R. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων παρέχουν τὴν καμπύλην βαθμολογίας $E_T = f(T)$.

γ') *Τελικὴ μέθοδος μετρήσεως θερμοκρασίας σύρματος.* Ἡ μέτρησις τῆς θερμοηλεκτρικῆς τάσεως κατὰ τὴν βαθμολογίαν ἦτο εὐχερής, καθ᾽ ὅσον ἡ θέρμανσις τοῦ θερμοστοιχείου ἦτο ἐξωτερική. Κατὰ τὴν λειτουργίαν τὸ ζήτημα περιπλέκεται λόγῳ τοῦ ὅτι τὸ σύρμα λευκοχρύσου διαρρέεται ὑπὸ τοῦ ρεύματος θερμάνσεως (σχ. 3). Πρὸς τοῦτο γίνονται δύο μετρήσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἀναστρέφομεν τόσον τὴν φορὰν τοῦ ρεύματος θερμάνσεως ὅσον καὶ τοῦ τῆς γεφύρας ἀντισταθμίσεως. Τὰ μετρούμενα μεγέθη εἰς τὰς δύο περιπτώσεις διακρίνονται διὰ τονουμένων συμβόλων. Τὰς κατὰ ἀντιστάθμισιν ἰσχυούσας συνθήκας ποριζόμεθα δι᾽ ἐφαρμογῆς τοῦ δευτέρου κανόνος τοῦ *Kirchhoff*. Οὕτω ἔχομεν (σχ. 5):



Σχ. 5. Διάταξις ἀντισταθμίσεως διὰ τὴν εὕρεσιν τῆς σχέσεως $E_T = f(I_\Theta)$ (ἀρχή).

* Πρὸς τοῦτο τὸ ἐκ λευκοχρύσου σύρμα ἐκάμπτετο καὶ εἰσήγετο ἐντὸς ὑαλίνου σωληνίσκου, ὥστε τὸ σημεῖον συγκολλήσεως νὰ εἶναι εἰς τὸ κάτω μέρος αὐτοῦ.

$$i_1 = V_o \frac{1}{r_1+r_2+R}, \quad E_T = -I_\Theta R_{Pt} + i_1 R$$
$$i'_1 = V_o \frac{1}{r_1+r_2+R'}, \quad E_T = I_\Theta R_{Pt} - i'_1 R' \qquad (44)$$

ἢ διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν i_1 καὶ i'_1 διὰ τῶν τιμῶν (ἐξ. 44):

$$E_T = -I_\Theta \cdot R_{Pt} + \frac{V_o R}{r_1+r_2+R}$$

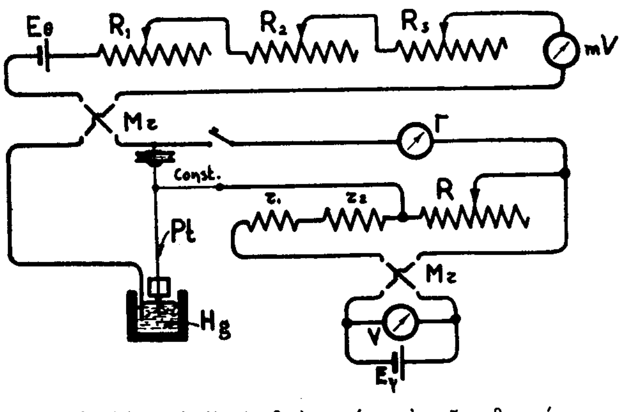
$$E_T = I_\Theta R_{Pt} - \frac{V_o R'}{r_1+r_2+R'}$$

καὶ διὰ προσθέσεως αὐτῶν:

$$E_T = \frac{V_o}{2}\left[\frac{R}{r_1+r_2+R} - \frac{R'}{r_1+r_2+R'}\right] \qquad (45)$$

ἔνθα V_o, r_1, r_2 ἔχουν σταθεράς τιμάς καὶ τὰ R, R' μετροῦνται ἑκάστοτε. Ἡ πλήρης συνδεσμολογία τῆς διατάξεως θερμάνσεως τοῦ σύρματος λευκοχρύσου ὡς καὶ τῆς μετρήσεως τῆς τάσεως E_T εἰκονίζεται εἰς τὸ σχῆμα 6.

Αἱ τὸ πρῶτον γενόμεναι μετρήσεις $E_T = f(I_\Theta)$ διέφερον κατὰ πολὺ ἀπὸ τὰς πραγματοποιουμένας μετὰ τὴν πρώτην θέρμανσιν τοῦ σύρματος λευκοχρύσου εἰς 700°C, ἐπειδὴ προφανῶς μετεβάλλετο ἡ ἀντίστασις τοῦ σύρματος λόγῳ ἀνακρυσταλλώσεως. Μετὰ τὴν πρώτην ὅμως θέρμανσιν, εὑρέθη ὅτι αἱ συνθῆκαι σταθεροποιοῦνται καὶ καθίσταται δυνατὴ μία μονοσήμαντος σχέσις μεταξὺ τοῦ I_Θ καὶ τῆς E_T. Διὰ συγκρίσεως τῶν καμπυλῶν $E_T = f(I_\Theta)$ καὶ $E_T = f(T)$ προέκυψεν ἡ καμπύλη $T = f(I_\Theta)$. Οὕτω ἐκ τῆς γνωστῆς ἑκάστοτε τιμῆς I_Θ τῆς ἐντάσεως τοῦ ρεύματος τοῦ διαρρέοντος τὸ σύρμα λευκοχρύσου προέκυπτε καὶ ἡ θερμοκρασία αὐτοῦ. Μετὰ τὴν ἀναγωγὴν ταύτην τῆς μετρήσεως θερμοκρασίας εἰς μέτρησιν τοῦ ρεύματος, τοῦ θερμαίνοντος τὸ σύρμα λευκοχρύσου ἀπεκόπη τὸ σύρμα Constantan ὡς ἄχρηστον πλέον.



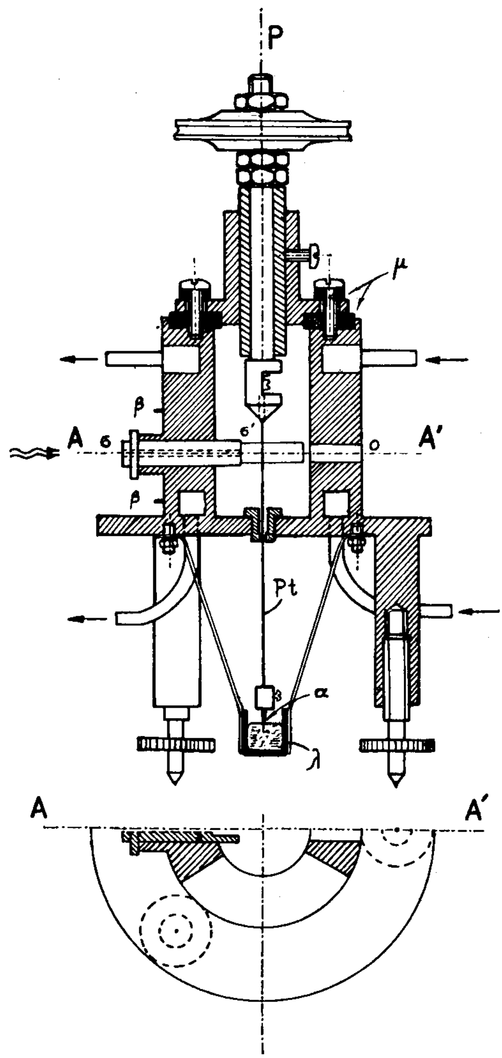
Σχ. 6. Ἡ πηγὴ Eθ (=6V) παρέχει τὸ ρεῦμα θερμάνσεως τοῦ σύρματος Pt. Ἡ πηγὴ Eγ(=3,5V) τροφοδοτεῖ τὴν γέφυραν ἀντισταθμίσεως.
Mτ = Μεταγωγεῖς πρὸς ἀναστροφὴν τῶν ρευμάτων τῶν δύο πηγῶν.
$R_1 = 90\Omega$, $R_2 = 5{,}2\Omega$, $R_3 = 1\Omega$
Γ = Γαλβανόμετρον μὲ ρυθμιστὴν εὐαισθησίας,
$r_1 = 8000\Omega$, $r_2 = 2000\Omega$.

§ 14.—Διάταξις λήψεως ἀκτινογραφημάτων *Debye-Scherrer*.

Αὕτη ἐγένετο διὰ διατάξεως περιλαμβανούσης τὰ ἑξῆς :

α) *Λυχνίαν ἀκτίνων Röntgen*. Αἱ πρῶται δοκιμαὶ ἐγένοντο μὲ λυχνίαν *Coolidge* λυομένην, εἰδικῶς κατασκευασθεῖσαν ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ. Αὕτη ἔφερε νῆμα πυρακτώσεως ἐκ βολφραμίου, τὸ ὑλικὸν τῆς ἀντικαθόδου ἦτο Cu, ἠδύνατο δὲ αὕτη νὰ ἐξάγεται πρός καθαρισμόν μετά πάροδον ὡρισμένων ὡρῶν λειτουργίας. Κατὰ τὰ λοιπὰ ἡ λυχνία αὕτη ὡμοίαζε πρὸς ἑτέραν ἤδη περιγραφεῖσαν[24].

Ἀργότερον κατέστη δυνατή ἡ προμήθεια λυχνίας συντετηγμένης (οἴκου Machlett U.S.A. τύπου A-2) τῆς ὁποίας ἡ λειτουργία ἦτο πολὺ εὐχερεστέρα. Τὸ νῆμα θερμάνσεως ἦτο ἐκ βολφραμίου, ἡ δὲ ἀντικάθοδος ἐκ σιδήρου. Ἡ γωνία κλίσεως ἀντικαθόδου ἦτο 6°. Ἡ ἑστία ἐπὶ τῆς ἀντικαθόδου εἶχε ἐμβαδὸν 1 mm². Τὸ περίβλημα τῆς λυχνίας εἰς τὴν περιοχὴν τῆς ἀντικαθόδου ἀπετελεῖτο ἐκ Cu πάχους κατ' ἐλάχιστον 9,5 mm φέρον διὰ τὴν ἔξοδον τῆς ἀκτινοβολίας δύο παράθυρα κλειόμενα μὲ φίλτρα ἐκ βηρυλλίου πάχους 0,5 mm. Τὸ βηρύλλιον ἀπερρόφα κατὰ τὸ αὐτὸ ποσοστὸν περίπου τὰς δύο κυρίας ἀκτινοβολίας τοῦ Fe (ἤτοι 25 % διὰ τὴν ἀκτινοβολίαν K_α τοῦ Fe καὶ 20 % διὰ τὴν K_β). Μετὰ τοῦ χαλκίνου περιβλήματος τῆς ἀντικαθόδου ἦτο συντετηγμένος κατὰ τὸ ἕν ἄκρον σωλὴν ἐξ ὑάλου *Pyrex* φέρων κατὰ τὸ ἕτερον ἄκρον αὐτοῦ συντετηγμένους τοὺς ἀκροδέκτας τοὺς καταλήγοντας εἰς τὸ νῆμα θερμάνσεως καὶ χρησιμεύων ἅμα διὰ τὴν μόνωσίν της.



Σχ. 7. Θάλαμος Debye - Scherrer.

β) *Θάλαμος λήψεως ἀκτινογραφημάτων* ***Debye-Scherrer***. Οὗτος κατεσκευάσθη ἐξ ὀρειχάλκου καὶ ἀπετελεῖτο κυρίως ἀπὸ κατακόρυφον παχύτοιχον σωλῆνα ἐξωτερικῆς διαμέτρου 48 mm καὶ ἐσωτερικῆς διαμέτρου 24 mm (σχ. 7).

Σχ. 8. Φωτογραφία τῆς πειραματικῆς διατάξεως. Ἀριστερὰ διακρίνεται εἰς ὁριζοντίαν θέσιν ἡ λυχνία ἀκτίνων Röntgen καὶ ὁ θάλαμος μετὰ τῆς τροχαλίας συνδεδεμένης πρὸς τὸ σύστημα ὑποβιβάσεως στροφῆς. Ἡ ὑψηλὴ τάσις ἔρχεται ἀπὸ τὸ ἄκρον τοῦ μονωτῆρος ἐκ πορσελάνης. Διακρίνεται ἐπίσης τὸ σύστημα σωληνώσεων διὰ τὴν ψῦξιν τοῦ θαλάμου.

Κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονος τούτου ἐτοποθετεῖτο τὸ σύρμα ἐκ λευκοχρύσου. Τὸ σύρμα τοῦτο, ὡς ἀνεφέρθη ἤδη, ἀπετέλει τὸ ἓν τῶν ὑλικῶν τοῦ βαθμολογηθέντος θερμοστοιχείου. Ἤδη εἶχεν ἀποκοπῆ τὸ ἄχρηστον πλέον σύρμα ἐκ Constantan ὥστε ἐπὶ τοῦ λευκοχρύσου ν' ἀπομένῃ μόνον ἡ μικρὰ σφαῖρα ἐξ ἀργύρου. Ἐπειδὴ ὅμως ἀπῃτεῖτο τὸ μὲν περιστροφὴ* τοῦ σύρματος περὶ τὸν ἄξονά του, τὸ δὲ θέρμανσις τοῦ σύρματος διὰ τῆς διόδου ἠλεκτρικοῦ ρεύματος, ἡ στήριξις αὐτοῦ ἐγένετο κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον:

Κατά τὸ ἀνώτατον ἄκρον προσεδέθη τὸ σύρμα εἰς τὸ κάτω ἄκρον ὁμοαξονικῆς ράβδου P δυναμένης νὰ περιστρέφεται εὐχερῶς ἐντὸς ἀκλονήτου σωλῆνος στηριζομένου εἰς τὴν ὀροφὴν τοῦ θαλάμου. Κατὰ τὸ ἄνω ἄκρον τῆς ράβδου ἐστερεοῦτο τροχαλία ξυλίνη, ἡ ὁποία διὰ καταλλήλου συνδέσεως πρὸς ἠλεκτρικὸν κινητῆρα μετέδιδε τὴν περιστροφήν. Ἡ διάτασις τοῦ σύρματος ἐπετυγχάνετο διὰ μικροῦ βάρους στερεωμένου κατὰ τὸ κατώτατον ἄκρον αὐτοῦ. Πρὸς ἀποκατάστασιν ἠλεκτρικῆς ἐπαφῆς ἡ σιδηρᾶ αἰχμή (α) (σχ. 7) τοῦ βαριδίου ἐβυθίζετο εἰς λεκάνην ὑδραργύρου (λ). Διὰ τόν, κατὰ τὸ δυνατόν, περιορισμόν τῶν δονήσεων τοῦ σύρματος κατά τὴν περιστροφήν, διήρχετο τοῦτο διὰ τῆς βάσεως τοῦ θαλάμου μέσῳ ὀπῆς διαμέτρου 0,5 mm.

Τὸ κεντρικὸν μέρος τοῦ σύρματος προσεβάλλετο ὑπὸ δέσμης ἀκτίνων ***Röntgen*** εἰσερχομένης διὰ καταλλήλου συστήματος σχισμῶν (σωλὴν σσ′, σχ. 7). Διὰ τὴν ρύθμισιν τῆς διευθύνσεως τῆς δέσμης παρηκολουθεῖτο τὸ ἴχνος της ἐπὶ φθορίζοντος διαφράγματος τοποθετουμένου εἰς τὴν ἔξοδόν της, μέσῳ ὀπῆς (ο) ἐκ διαμέτρου ἀντιθέτου πρὸς τὸν σωλῆνα σσ′. Ἡ σκεδαζομένη ἐπὶ τοῦ σύρματος ἀκτινοβολία προσέπιπτε ἐπὶ δύο φωτογραφικῶν ταινιῶν τοπο-

---

* Ἡ περιστροφὴ τοῦ σύρματος ἐκρίθη ἀπαραίτητος, καθ' ὅσον τοῦτο θερμανθὲν μέχρις 700°C εἶχεν ὑποστῆ ἀνακρυστάλλωσιν καὶ αἱ γραμμαὶ Debye - Scherrer ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς ταινίας ἐνεφανίζοντο κοκκώδεις.

θετημένων ἐπὶ τῆς παραπλεύρου ἐπιφανείας τοῦ θαλάμου. Διὰ τὴν διέλευσιν τῶν σκεδαζομένων ἀκτίνων ἀπεκόπη σημαντικὸν τμῆμα τῆς παραπλεύρου ἐπιφανείας του. Αἱ δύο φωτογραφικαὶ ταινίαι, μία ἀνὰ ἑκάστην πλευράν, ἐστερεοῦντο πιεζόμεναι ἐπὶ τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφανείας τοῦ θαλάμου διὰ λωρίδος ἀπὸ λεπτὸν φύλλον ὀρειχάλκου, φέροντος ἐπένδυσιν ἀπὸ μέλαν βελούδινον ὕφασμα διὰ τὴν καλὴν φωτοστέγειαν. Ἡ λωρὶς ἔφερε ὀπὴν δι᾽ ἧς διήρχετο ὁ σωλὴν σσ΄ τῶν σχισμῶν, ὡς καὶ ἑτέρας δύο μικρὰς τοιαύτας δι᾽ ὧν διήρχοντο τὰ στηρίγματά της ββ΄ προσηρμοσμένα ἐπὶ τοῦ κυλίνδρου κατὰ μίαν γενέτειραν αὐτοῦ, ἡ δὲ τελεία ἐπαφὴ αὐτῆς πρὸς τὴν φωτογραφικὴν ταινίαν ἐπραγματοποιεῖτο μὲ δύο μικρὰς λωρίδας ἐλαστικοῦ φερούσας κατὰ τὰ ἄκρα των ὀπὰς διὰ τὴν στήριξίν των εἰς τὰ ββ΄.

Ἡ καθ᾽ ὕψος ρύθμισις τοῦ θαλάμου ἐπραγματοποιεῖτο διὰ τριῶν κοχλιῶν, τοποθετημένων παρὰ τὴν βάσιν.

γ) *Λῆψις ἀκτινογραφημάτων*. Ἡ λυχνία ἐλειτούργει μὲ ἀνοδικὴν τάσιν ἐναλλασσομένην (τάσιν καθόδου—γῆς) 40 kV καὶ ἔντασιν ἀνοδικοῦ ρεύματος 5 mA. Ἀρχικῶς ἐλήφθη δοκιμαστικὴ ἔκθεσις πρὸς ἀναγνώρισιν τῶν γραμμῶν Pt τῶν παραγομένων ἀπὸ τὰς ἀκτινοβολίας K_α καὶ K_β τοῦ Fe.

Ἡ ἀναγνώρισις ἐγένετο δι᾽ ἐφαρμογῆς τῆς ἐξισώσεως :

$$\eta\mu^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

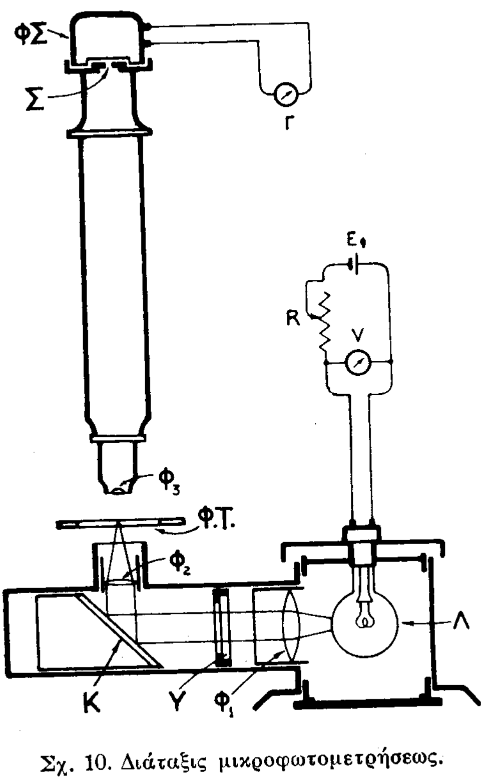
προκυπτούσης ἀπὸ τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Bragg $2d\eta\mu \frac{\vartheta}{2} = \lambda$ ἂν ἀντικαταστήσωμεν τὴν ἀπόστασιν τῶν δικτυωτῶν ἐπιπέδων d διὰ τῆς σχέσεως $d = \alpha / \sqrt{\Sigma h^2}$ ἔνθα α σταθερὰ πλέγματος. Ἡ τελευταία αὕτη ἰσχύει διὰ τὸ κυβικὸν σύστημα εἰς τὸ ὁποῖον κρυσταλλοῦται ὁ ὑπὸ ἐξέταξιν λευκόχρυσος.

Ὁ κατάλληλος χρόνος τῆς ἐκθέσεως προέκυψεν ἐκ φωτομετρήσεων δοκιμαστικῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν ληφθεισῶν εἰς χρόνους διαδοχικῶς 0,5—1—1,5—2 ὡρῶν. Ἡ ἐκ τῶν δοκιμαστικῶν φωτομετρήσεων προκύψασα καμπύλη ἀμαυρώσεως ἔδωσε ὡς καταλληλότερον χρόνον τὴν 1 ὥραν. Ἐν συνεχείᾳ τῆς προκαταρκτικῆς αὐτῆς ἐργασίας ἐλήφθησαν ἐκθέσεις ἀνὰ 50°C ἀπὸ θερμοκρασίας ἐργαστηρίου μέχρι θερμοκρασίας 600°C. Δι᾽ ἑκάστην θερμοκρασίαν ἐγένοντο 4 ἐκθέσεις ὁπότε αἱ πρὸς ἐπεξεργασίαν φωτογραφικαὶ ταινίαι ἀνήρχοντο εἰς 16, δεδομένου, ὅτι πρὸ ἑκάστης ἐκθέσεως, ἐτοποθετοῦντο ἐπὶ τῆς περιφερείας τοῦ θαλάμου δύο φωτογραφικαὶ ταινίαι, ἡ μία ἐπὶ τῆς ἄλλης.

Σχ. 9. Ἀκτινογράφημα Debye-Scherrer.

§ 15.— Μικροφωτομέτρησις φωτογραφικῶν ταινιῶν. Ἡ καταμέτρησις τῆς ἰσχύος τῆς σκεδαζομένης καθ᾽ ὡρισμένας διευθύνσεις ἀκτινοβολίας εὑρέθη ἐκ τῆς ἀμαυρώσεως τῶν γραμμῶν *Debye-Scherrer* τῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν. Ὁ βαθμὸς ἀμαυρώσεως κατεμετρήθη ἀντικειμενικῶς διὰ φωτομετρικῆς διατάξεως προσηρμοσμένης ἐφ᾽ ἑνὸς παραβολέως τύπου *R. Fuess*. Αὕτη ἀποτελεῖται κατ᾽ ἀρχὴν ἀπὸ λαμπτῆρα καὶ σύστημα φακῶν καὶ κατόπτρων, διὰ τῶν ὁποίων ἐφωτίζετο μικρὰ περιοχὴ τοῦ φὶλμ πολὺ ἐντατικῶς. Ἡ περιοχὴ αὕτη ἀπεικονίζεται κατόπιν ἐπὶ σχισμῶν τοποθετημένων πρὸ ἑνὸς φωτοστοιχείου. Ὁ λαμπτὴρ Λ (12V, 30W) τροφοδοτεῖται μέσῳ ρυθμιστικῆς ἀντιστάσεως R δι᾽ ἐπαρκῶς σταθερᾶς τάσεως λαμβανομένης ἀπὸ συσσωρευτὴν μεγάλης χωρητικότητος. Διὰ καταλλήλου φακοῦ Φ_1 ὀλισθαίνοντος συγκεντροῦται ἡ δέσμη ἐπὶ τοῦ κατόπτρου Κ (τιθεμένου ὑπὸ γωνίαν 45°). Ἡ ἀνακλωμένη δέσμη φωτίζει τῇ βοηθείᾳ τοῦ φακοῦ Φ_2 τὴν φωτογραφικὴν ταινίαν (Φ.Τ.), τὸ εἴδωλον τῆς ὁποίας σχηματίζει ὁ φακὸς Φ_3 εἰς τὴν σχισμὴν Σ ὑπεράνω τῆς ὁποίας εὑρίσκεται φωτοστοιχεῖον (ΦΣ) σεληνίου τύπου *Weston* συνδεδεμένον μὲ κατοπτρικὸν γαλβανόμετρον εὐαισθησίας $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ A/ὑποδ.

Ὁ φακὸς Φ_3 καὶ ἡ σχισμὴ μετὰ τοῦ φωτοστοιχείου εὑρίσκονται εἰς τὰ δύο ἄκρα σωλῆνος μεταθετοῦ καθ᾽ ὕψος καὶ στερεωμένου ἀκλονήτως μετὰ τοῦ ὑπολοίπου συστήματος φωτισμοῦ. Τὸ ὅλον σύστημα δύναται νὰ μετακινῆται, τῇ βοηθείᾳ ἀτέρμονος κοχλίου κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὸν ὀπτικὸν ἄξονα τῶν φακῶν Φ_2 καὶ Φ_3, οὕτως ὥστε ἡ φωτεινὴ δέσμη νὰ διατρέχῃ ἐγκαρσίως ἑκάστην γραμμὴν τῆς ἀκλονήτου φωτογραφικῆς ταινίας. Ὁ κοχλίας μὲ βῆμα 1mm καταλήγει εἰς τύμπανον φέρον ὑποδιαιρέσεις εἰς 1/100mm. Ἡ φωτογραφικὴ ταινία τίθεται ἐπὶ τραπέζης δυναμένης νὰ μετακινηθῇ κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς ἐκείνην, καθ᾽ ἣν μετακινεῖται τὸ ὅλον σύστημα. Οὕτω διὰ συνδυασμοῦ τῶν δύο μετακινήσεων ἐπετυγχάνετο ν᾽ ἀχθῇ εἰς τὴν πορείαν τῆς φωτεινῆς δέσμης οἱονδήποτε μέρος τῆς φωτογραφικῆς ταινίας. Πρὸς ἀπο-



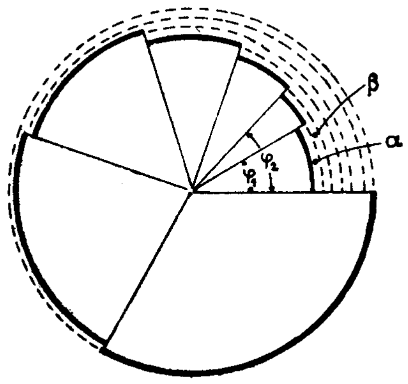
Σχ. 10. Διάταξις μικροφωτομετρήσεως.

φυγὴν καταστροφῆς τῆς φωτογραφικῆς ταινίας λόγῳ θερμάνσεως, παρεντίθεται ἠθμὸς ἐξ εἰδικῆς ὑάλου (Y) πάχους 6mm κατάλληλος διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τῶν θερμαντικῶν ἀκτίνων. Δεδομένου ὅτι ἡ μεγέθυνσις τοῦ φακοῦ Φ_3 εἶναι ἴση πρὸς 11 καὶ τὸ πλάτος τῆς σχισμῆς Σ 1,1mm ἡ ἐπ' αὐτῆς ἀπεικονιζομένη περιοχὴ τῆς φωτογραφικῆς ταινίας εἶναι 1/10mm. Ἐπειδὴ δὲ τὸ πλάτος ἑκάστης γραμμῆς *Debye-Scherrer* εἶναι περίπου 0,5÷0,6mm δύναται νὰ ληφθοῦν ἐπ' αὐτῆς 5-6 μετρήσεις δι' ἐγκαρσίας μικρομετρικῆς μετακινήσεως τῆς φωτεινῆς δέσμης κατὰ 0,1mm.

Ἐκ τῶν γραμμῶν *Debye-Scherrer*, αἱ ὁποῖαι ἀνεγνωρίσθησαν ἐπὶ τῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν, ἐκρίθησαν κατάλληλοι πρὸς φωτομέτρησιν αἱ προκύπτουσαι ἐξ «ἀνακλάσεως» ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς ἀκτινοβολίας K_α τοῦ Fe ἐπὶ τῶν δικτυωτῶν ἐπιπέδων (111), (200), (220), (311), ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς ἀκτινοβολίας K_β ἐπὶ τῆς ἕδρας (331) (σχ. 9). Ὡς καταλληλοτέρα τιμὴ τάσεως λειτουργίας τοῦ λαμπτῆρος τῆς συσκευῆς φωτομετρήσεως ἐκρίθη ἡ τῶν 13V μὲν διὰ τὴν μέτρησιν ἀμαυρώσεως τῶν γραμμῶν *Debye-Scherrer* καὶ τοῦ συνεχοῦς ὑποστρώματος καὶ ἡ τιμὴ τῶν 10V διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ πέπλου, ἤτοι τοῦ τμήματος τῆς φωτογραφικῆς ταινίας τοῦ μὴ προσβληθέντος ὑπὸ τῆς ἀκτινοβολίας· διότι διὰ μὲν τὴν πρώτην μέτρησιν εἰς χαμηλοτέρας τάσεις, αἱ ἐνδείξεις τοῦ μικροαμπερομέτρου ἦσαν πολὺ μικραὶ καὶ ὄχι τόσον ἀκριβεῖς, ὡς ἀνευρισκόμεναι εἰς τὸ καμπῦλον τμῆμα τῆς καμπύλης ἀμαυρώσεως (πρβλ. κατωτέρω), διὰ δὲ τὴν δευτέραν μέτρησιν εἰς τιμὴν τάσεως μεγαλυτέραν ὁ δείκτης ἐξήρχετο τοῦ ἄκρου τῆς κλίμακος. Ἐκ τῶν τεσσάρων ταινιῶν ἑκάστης ἐκθέσεως ἐφωτομετρήθησαν μόνον αἱ ἐξωτερικαὶ φωτογραφικαὶ ταινίαι, ὡς ἀσθενέστερον ἀμαυρωθεῖσαι, καθ' ὅσον αἱ ἐνδείξεις τοῦ μικροαμπερομέτρου διὰ τὰς ἐσωτερικὰς ἦσαν πολὺ μικραὶ καὶ κατ' ἀκολουθίαν βεβαρυμέναι διὰ μεγάλου σφάλματος.

Χάραξις καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως. Ἐπειδὴ ἦτο ἀπαραίτητος ἡ εὕρεσις τῆς σχέσεως μεταξὺ ἐντάσεως τῆς ἀκτινοβολίας καὶ τῆς ἐνδείξεως τοῦ μικροφωτομέτρου, ἠμαυρώθησαν εἰδικαὶ φωτογραφικαὶ ταινίαι, αἱ ὁποῖαι κατόπιν ἐχρησιμοποιήθησαν ἵνα βαθμολογηθῇ τὸ μικροφωτόμετρον. Ἑκάστη τοιαύτη ταινία ἠμαυρώθη κατά πεδία ἐκτεθέντα μὲ διαφόρους ποσότητας ἀκτινοβολίας κλιμακωτῶς αὐξανομένας.

Ἡ κλιμακωτὴ ἀμαύρωσις ἐπὶ φωτογραφικῆς ταινίας ἐπιτυγχάνεται τῇ βοηθείᾳ καταλλήλου δίσκου ἐξ ὀρειχάλκου εἰκονιζομένου εἰς τὸ σχῆμα 11. Ἀπὸ τὸν ἀρχικὸν πλήρη δίσκον ἀφῃρέθησαν τμήματα δακτυλίων (α, β, γ, δ . . .) τοιαῦτα ὥστε αἱ ἐπίκεντροι γωνίαι ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \ldots$) εἰς τὰς ὁποίας ἀντιστοιχοῦν, νὰ ἔχουν σχέσιν μεταξύ των ὡς $\varphi_2 = 1{,}5\varphi_1$, $\varphi_3 = 1{,}5\varphi_2$ κ.ο.κ. Ἐὰν ὄπισθεν τοιούτου δίσκου «φωτιζομένου» δι' ἀκτίνων ***Röntgen*** καὶ περιστρεφομένου ταχέως, περὶ τὸ κέντρον του, τοποθετηθῇ φωτογραφικὴ ταινία, θὰ ληφθοῦν ἐπ' αὐτῆς πεδία (7 τὸν ἀριθμὸν) διαφόρου ἀμαυρώσεως (κλιμακωτὴ ἀμαύρωσις) διότι ἕκαστον τούτων (ἐκ τῶν ἔσω πρὸς τὰ ἔξω) «ἐφωτίσθη» ἐπὶ χρονικὸν διάστημα 1,5 φορὰς μικρότερον τοῦ ἀμέσως προηγουμένου. Ἂν ὡς μέτρον τῆς ἀμαυρώσεως ληφθῆ ἡ ποσότης ἀκτινοβολίας ($J_x.t$) καθοριζομένη ὡς γινόμενον τῆς ἐντάσεως ἀκτινοβολίας *Röntgen* J_x ἐπὶ τὸν χρόνον ἐκθέσεως t δύναται νὰ χαραχθῆ ἡ καμπύλη $S=f(J_x \cdot t)$ ἔνθα S αἱ ἐνδείξεις τῶν φωτομετρήσεων διὰ τὰς ἀντιστοίχους ταινίας ἀμαυρώσεως.



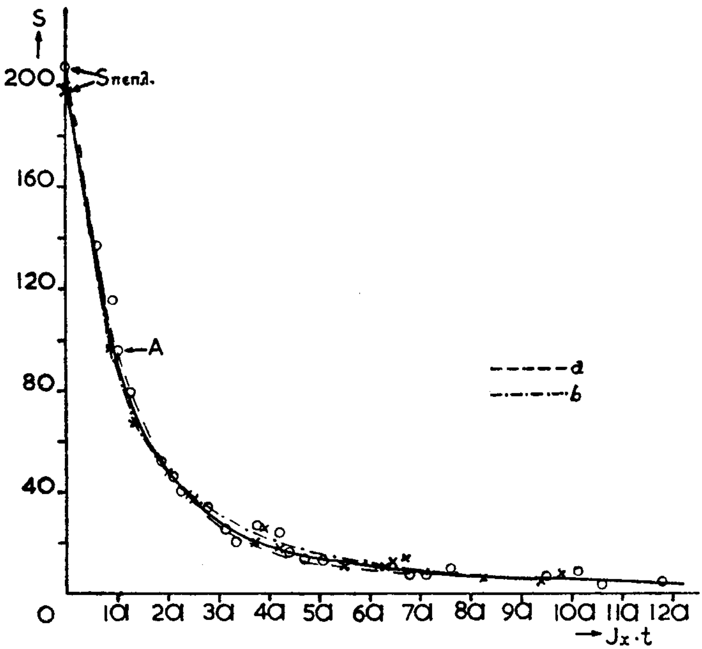
Σχ. 11. Περιστρεφόμενος τομεὺς διὰ τὴν κλιμακωτὴν ἀμαύρωσιν.

Ἡ καμπύλη αὕτη θὰ διέρχεται δι' 8 σημείων, ἐξ ὧν τὸ ἓν θ' ἀντιστοιχῇ εἰς ($J_x \cdot t$) = 0 (ἔνδειξις πέπλου, ἤτοι μὴ προσβληθέντος τμήματος φωτογραφικῆς ταινίας ὑπὸ ἀκτίνων *Röntgen*) καὶ τὰ ὑπόλοιπα εἰς τιμὰς τοῦ ($J_x \cdot t$) κατὰ σειρὰν α, 1,5α, $1{,}5^2$α... ἔνθα α ποσότης ἀκτινοβολίας προκαλέσασα τὴν ἀσθενεστέραν ἀμαύρωσιν.

Ἡ ἐξεύρεσις τῶν σημείων αὐτῶν, ἀπήτησε τὴν πραγματοποίησιν 4 ἐκθέσεων, ἐξ ὧν αἱ 2 ἦσαν διαρκείας 2 min καὶ αἱ ἕτεραι 4min. Εἰς ἑκάστην τῶν ἐκθέσεων ἐλήφθησαν δύο φωτογραφικαὶ ταινίαι τοποθετηθεῖσαι ἡ μία ὄπισθεν τῆς ἄλλης. Ἡ καταμέτρησις τῆς ἀμαυρώσεως ἐγένετο διὰ φωτομετρήσεως ἀφ' ἑνὸς μὲν τῶν ταινιῶν κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως, ἀφ' ἑτέρου δὲ τοῦ πέπλου ἑκατέρωθεν αὐτῶν. Ἡ φωτομέτρησις ἐγένετο μὲ τιμὴν τάσεως λαμπτῆρος τῆς συσκευῆς φωτομετρήσεως, ἴσην πρὸς 13V διότι, διὰ μικροτέραν τιμήν, αἱ ἀποκλίσεις τοῦ γαλβανομέτρου διὰ τὰ ἰσχυρῶς ἀμαυρωθέντα τμήματα ἦσαν πολὺ μικραί. Δεδομένου ὅμως, ὅτι πολλάκις δι' ἀσθενῶς ἀμαυρωθέντα τμήματα (καὶ δὴ εἰς τὴν μέτρησιν τοῦ πέπλου) ὁ δείκτης τοῦ ὀργάνου ἐξήρχετο τοῦ μεγίστου ὁρίου τῆς κλίμακος, ἐκρίθη ἀναγκαῖον, ὅπως εὑρεθῇ σχέσις μεταξὺ τῶν φωτομετρικῶν ἐνδείξεων ληφθεισῶν μὲ τιμὰς τάσεως 10V καὶ 13V. Ἐγένετο, διὰ τοῦτο, φωτομετρήσεις τῶν ταινιῶν κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως μὲ τὰς ὡς ἄνω τιμὰς τάσεως καὶ ὑπελογίσθησαν οἱ λόγοι s_{13}/s_{10} ἔνθα s_{13} ἡ ἔνδειξις τοῦ ὀργάνου διὰ τιμὴν τάσεως 13V καὶ s_{10} ἡ ἔνδειξις διὰ τὴν αὐτὴν περιοχὴν κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως μὲ τιμὴν τάσεως 10V. Οἱ λόγοι οὗτοι εὑρέθησαν τῆς αὐτῆς περίπου τιμῆς ἴσης πρὸς 2,8 δι' ὅλας τὰς ἀμαυρωθείσας θέσεις. Ἡ μεγαλυτέρα διαφορὰ παρετηρήθη εἰς τὸ ἐντονώτερον ἀμαυρωθὲν πεδίον καὶ δὲν ὑπερβαίνει τὸ 10%. Βάσει τῆς τιμῆς 2,8 ἦτο δυνατὴ ἡ ἀναγωγὴ τῶν ληφθεισῶν μετρήσεων μὲ τιμὴν τάσεως 10V εἰς αὐτὰς μὲ τιμὴν τάσεως 13V.

Ἀνὰ 4 ἐκ τῶν 8 φωτογραφικῶν ταινιῶν κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως εἶχον ληφθῆ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας (ἐμφανίσεως, θέσεως ὡς πρὸς τὴν δέσμην ἀκτίνων *Röntgen* κλπ.). Ἐκ τῶν φωτομετρικῶν δεδομένων τῆς μιᾶς τῶν 4 ἐχαράχθη μία καμπύλη κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως καὶ ἀνηνέχθησαν δι' αὐτῆς τὰ δεδομένα τῶν ὑπολειπομένων τριῶν εἰς ἐκεῖνα τῆς πρώτης,βάσει τῶν «σημείων ἀναγωγῆς» αὐτῶν. Εὑρέθη οὕτω, ὅτι ὅλα τὰ σημεῖα ἔκειντο ἐπὶ τῆς αὐτῆς καμπύλης (a) (σχ. 12). Τὰ αὐτὰ ἐγένοντο καὶ διὰ τὰς ἑτέρας τέσσαρας φωτογραφικὰς ταινίας, αἵτινες ἔδωσαν τὴν καμπύλην (b) (σχ. 12).

Ὡς καταλληλότερον «σημεῖον ἀναγωγῆς» A κρίνεται ἐπὶ τῆς καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως, τὸ κείμενον εἰς τὴν κατωτέραν περιοχὴν τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς καμπύλης, διότι, διὰ μὲν τὰ σημεῖα, τὰ κείμενα ἐπὶ τοῦ καμπύλου τμήματος, δὲν ὑφίσταται ἀναλογία μεταξὺ ἰσχύος ἀκτινοβολίας *Röntgen* καὶ ρεύματος φωτοστοιχείου, λόγῳ τοῦ μεγάλου βαθμοῦ ἀμαυρώσεως, διὰ δὲ τὰ κείμενα ὑψηλότερον ἐπὶ τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος, λόγῳ



Σχ. 12. Καμπύλη σχέσεως ἀποκλίσεως γαλβανομέτρου S καὶ ποσότητος ἀκτινοβολίας $J_x \cdot t$.

τοῦ μικροῦ βαθμοῦ ἀμαυρώσεως αὐτῶν, τὰ σφάλματα ἐκ τῆς μετρήσεως τοῦ πέπλου διαγράφονται ἐντονώτερον εἰς τὰς τιμάς των. Ἐμπειρικῶς ἔχει εὑρεθῆ, ὅτι τὸ καταλληλότερον «σημεῖον ἀναγωγῆς» δίδεται παρὰ τῆς σχέσεως:

$$a = \log \frac{S_o}{S} \backsim 0{,}5$$

(ἔνθα S_o = ἔνδειξις πέπλου καὶ S = ἔνδειξις πεδίου κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως, ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ σημεῖον ἀναγωγῆς), ἥτις μετασχηματίζεται εἰς $a = \frac{S_o}{S} \backsim 3{,}16$.

Ἐπιστοποιήθη ἐπίσης, ὅτι αἱ ἐνδείξεις τοῦ φωτομέτρου διὰ τὰς γραμμὰς *Debye-Scherrer* τῶν ἐξωτερικῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν καὶ διὰ τιμὴν τάσεως λαμπτῆρος 13V περιλαμβάνοντο ἐπὶ τοῦ εὐθυγράμμου τμήματος τῆς καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως.

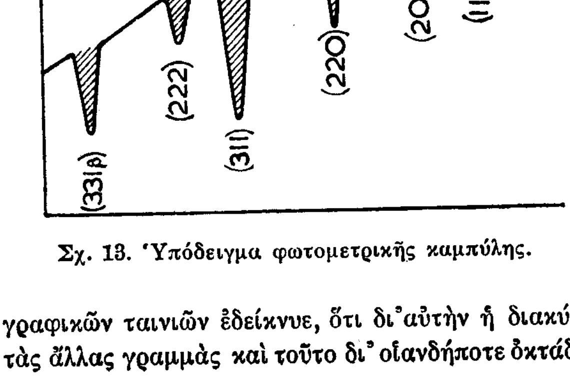
Ἐκ τῶν καμπυλῶν (a), (b), αἵτινες διέφερον μόνον εἰς τὸ καμπῦλον τμῆμα αὐτῶν καὶ οὐδέποτε πλέον τοῦ 10 %, ἐχαράχθη ἡ τελικὴ μέση καμπύλη ἀμαυρώσεως, ἡ ὁποία καὶ ἀποδίδεται εἰς τὸ σχῆμα 12 διὰ πλήρους γραμμῆς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Δ΄

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

§ 16.—Ὑπολογισμοὶ καὶ σφάλματα. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν φωτομετρήσεων τῶν ἐκθέσεων *Debye - Scherrer* ἀπεδόθησαν εἰς καμπύλας, μία τῶν ὁποίων εἰκονίζεται εἰς τὸ σχῆμα 13.

Αὗται ἐμφανίζουσιν αἰχμὰς ἀμαυρώσεως κάτωθεν τοῦ συνεχοῦς ὑποστρώματος (γραμμοσκιασμένα μέρη) εἰς τὰς θέσεις ἀκριβῶς τῶν γραμμῶν *Debye Scherrer*. Τὸ ἐμβαδὸν ἑκάστης αἰχμῆς διῃρέθη εἰς πλείονα τοῦ ἑνὸς τμήματα, ἑκάστου τῶν ὁποίων, ἡ τιμὴ ἐπολλαπλασιάσθη ἐπὶ τὴν τιμὴν ($J_x \cdot t$), τὴν ἀντιστοιχοῦσαν (ἐπὶ τῆς καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως) εἰς τὴν φωτομετρικὴν ἔνδειξιν S τοῦ κέντρου βάρους αὐτοῦ. Τὸ ἄθροισμα τῶν γινομένων δι' ὅλα τὰ τμήματα μιᾶς αἰχμῆς παρεῖχε εἰς σχετικὰς μονάδας τὴν ἰσχὺν J τῆς σκεδαζομένης ἀκτινοβολίας, ἥτις προεκάλει τὴν ἀντίστοιχον ἀμαύρωσιν. Ἐξ αὐτῶν ὑπελογίσθη δι' ἑκάστην φωτογραφικὴν ταινίαν τὸ πηλῖκον τῆς ἐντάσεως ἑκάστης γραμμῆς, ὡς πρὸς τὴν ἔντασιν τῆς γραμμῆς μὲ δείκτας (311) π.χ. διὰ τὴν γραμμὴν (111), τὸ πηλῖκον J_{111}/J_{311}. Ἡ τελευταία ἐξελέγη ὡς γραμμὴ ἀναγωγῆς, διότι ἡ παραβολὴ τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν φωτομετρήσεων τῶν ὀκτὼ φωτογραφικῶν ταινιῶν ἐδείκνυε, ὅτι δι' αὐτὴν ἡ διακύμανσις ἦτο μικροτέρα ἢ διὰ τὰς ἄλλας γραμμὰς καὶ τοῦτο δι' οἱανδήποτε ὀκτάδα ταινιῶν ἀνεξαρτήτως τῆς



Σχ. 13. Ὑπόδειγμα φωτομετρικῆς καμπύλης.

θερμοκρασίας. Τ' ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν ἀναγράφονται εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα Ι.

ΠΙΝΑΞ Ι

Θερμοκρασία T °K	$\frac{J_{111}}{J_{311}}$	$\delta \frac{J_{111}}{J_{311}} \pm$	$\frac{J_{200}}{J_{311}}$	$\delta \frac{J_{200}}{J_{311}} \pm$	$\frac{J_{220}}{J_{331}}$	$\delta \frac{J_{220}}{J_{311}} \pm$	$\frac{J_{331\beta}}{J_{311}}$	$\delta \frac{J_{331\beta}}{J_{311}} \pm$
298	0,264	0,027	0,240	0,033	0,660	0,025	0,646	0,050
323	0,231	0,015	0,156	0,028	0,625	0,050	0,798	0,046
373	0,205	0,024	0,171	0,045	0,524	0,046	0,825	0,010
423	0,249	0,025	0,222	0,010	0,449	0,034	0,646	0,038
473	0,253	0,009	0,248	0,022	0,470	0,021	0,565	0,021
523	0,299	0,016	0,248	0,040	0,524	0,024	0,500	0,030
573	0,352	0,023	0,284	0,040	0,556	0,036	0,444	0,049
623	0,342	0,019	0,247	0,021	0,530	0,016	0,470	0,031
673	0,410	0,039	0,339	0,056	0,634	0,029	0,418	0,032
723	0,356	0,026	0,272	0,021	0,678	0,078	0,456	0,037
773	0,376	0,024	0,336	0,039	0,693	0,077	0,480	0,029
823	0,445	0,022	0,360	0,020	0,810	0,030	0,423	0,032
873	0,430	0,037	0,351	0,032	0,930	0,032	0,474	0,036

Παραπλεύρως ἑκάστης τιμῆς δίδεται τὸ ἐκ τῆς διακυμάνσεως τῶν ὀκτὼ ἑκάστοτε τιμῶν ἔναντι τοῦ μέσου ὅρου προκῦπτον μέσον σφάλμα.

Εἰς τὸ σχῆμα 14 ἀπεδόθησαν διὰ σημείων αἱ αὐταὶ τιμαὶ εἰς ἡμιλογαριθμικὴν κλίμακα, συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας T διὰ τὰς γραμμὰς (111) καὶ (311). Ἡ διὰ τῶν σημείων αὐτῶν διερχομένη εὐθεῖα ἀποδίδει τὴν συνάρτησιν $\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}} = f(T)$. Ἡ πιθανωτέρα τιμὴ τῆς κλίσεως αὐτῆς τῆς εὐθείας εὑρίσκεται διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων [25, 26].

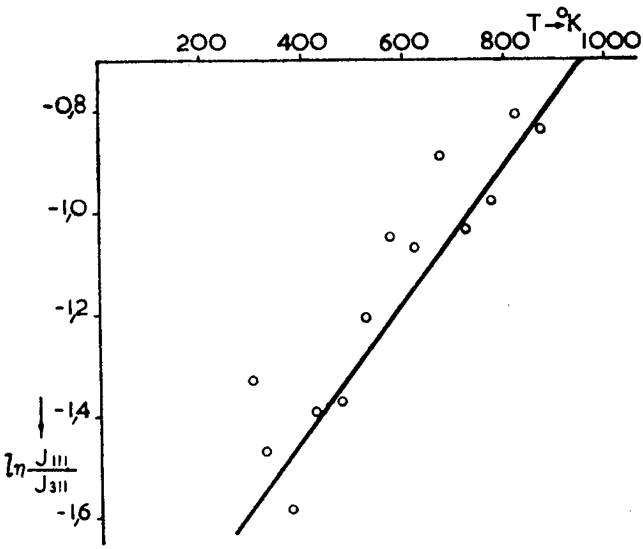
Ἐὰν παραστήσωμεν διὰ W καὶ U ἀντιστοίχως τὰ T καὶ $\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}$ διὰ X τὴν κλίσιν τῆς ἀνωτέρω εὐθείας καὶ διὰ Y τὴν τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν αὐτῆς, ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις γράφεται:

$$U = XW + Y$$

Δεδομένου ὅμως, ὅτι τὰ ληφθέντα σημεῖα δὲν κεῖνται ἐπακριβῶς ἐπὶ μιᾶς εὐθείας καθορίζομεν διὰ τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων τὴν εὐθεῖαν, διὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἄθροισμα τῶν τετραγώνων τῶν σφαλμάτων καθίσταται ἐλάχιστον. Ἐὰν καλέσωμεν δὲ τὸ σφᾶλμα τοῦ n παρατηρηθέντος σημείου διὰ V_n ἔχομεν:

$$XW_n + Y - U_n = V_n$$

Ὁ ἀριθμὸς τῶν τοιούτων ἐξισώσεων, καλουμένων ἐξισώσεων σφάλματος εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ζευγῶν τιμῶν $\ln\frac{J_{T,\vartheta_i,K\beta}}{J_{T,\vartheta_i,K\alpha}}$ καὶ T. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν σφάλματος προσδιοριστέα μεγέθη εἶναι τὰ X καὶ Y. Ὅθεν, ἀναζη-



Σχ. 14. Πειραματικὰ ἀποτελέσματα ἀπὸ τὴν σύγκρισιν τῶν γραμμῶν (111) καὶ (311).

τοῦμεν τὰς τιμὰς τῶν X καὶ Y διὰ τὰς ὁποίας ἡ παράστασις [VV]* ἀντιστοίχως καθίσταται ἐλαχίστη.

Ἵνα συμβαίνῃ τοῦτο πρέπει :

$$\frac{d[V^2]}{dX} = 2[WW]X + 2[W]Y - 2[WU] = 0$$

καὶ
$$\frac{d[V^2]}{dY} = 2[Y] + 2[W]X - 2[U] = 0$$

Δι' ἐπιλύσεως τοῦ συστήματος τῶν ἀνωτέρω δύο ἐξισώσεων προσδιορίζομεν τοὺς ἀγνώστους X καὶ Y.

$$X = \frac{[W][-U] + [WU]n}{n[WW] - [W][W]}$$

$$Y = \frac{[WW][-U] - [W][-WU]}{n[WW] - [W][W]}$$

Ἐὰν ὅμως ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, ὅτι πολλάκις αἱ συνθῆκαι, ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐκτελοῦνται αἱ μετρήσεις εἶναι διάφοροι ἑκάστοτε, ὡρισμέναι ἐξ αὐτῶν προ-

* Αἱ ἀγκύλαι δηλοῦσιν ἀθροίσματα.

κύπτουν περισσότερον ἢ ὀλιγώτερον ἀκριβεῖς τῶν ἄλλων. Τοῦτο καθίσταται ἐμφανὲς ἐκ τῶν ποικιλλουσῶν τιμῶν τῶν σφαλμάτων σ. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ὑποχρεούμεθα νὰ δώσωμεν μεγαλυτέραν σημασίαν (βάρος p) εἰς ἐκείνας τῶν τιμῶν, αἵτινες ἔχουν μικρότερον σφᾶλμα. Πρὸς τοῦτο ἐκλέγομεν βάρος:

$$p = \frac{1}{\sigma^2} \quad \text{ἔνθα} \quad \sigma = d\ln\frac{J_{T,\vartheta_1,K\alpha}}{J_{T,\vartheta_2,K\beta}} = \frac{1}{\dfrac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}} \cdot \delta \frac{J_{T,\vartheta_1,K\beta}}{J_{T,\vartheta_2,K\alpha}}$$

Αἱ τιμαὶ τῶν X καὶ Y παρέχονται τότε ἀπὸ τὰς ἐξισώσεις:

$$X = \frac{[pW][-pU] + [pWU][p]}{[p][pWW] - [pW[[pW]}$$

$$Y = \frac{[pW][-pUW]-[pWW][-pU]}{[p][pWW]-[pW][pW]}$$

Τὸ μέσον σφάλμα ἑκάστου παρατηρηθέντος σημείου εὑρίσκεται ἐκ τῆς σχέσεως $\sigma = \pm\sqrt{\dfrac{[pVV]}{n-u}}$, ἔνθα n ὁ ἀριθμὸς μετρήσεων καὶ $u = 2$ ὁ ἀριθμὸς ἀγνώστων, καὶ τὸ μέσον σφᾶλμα τῆς κλίσεως X:

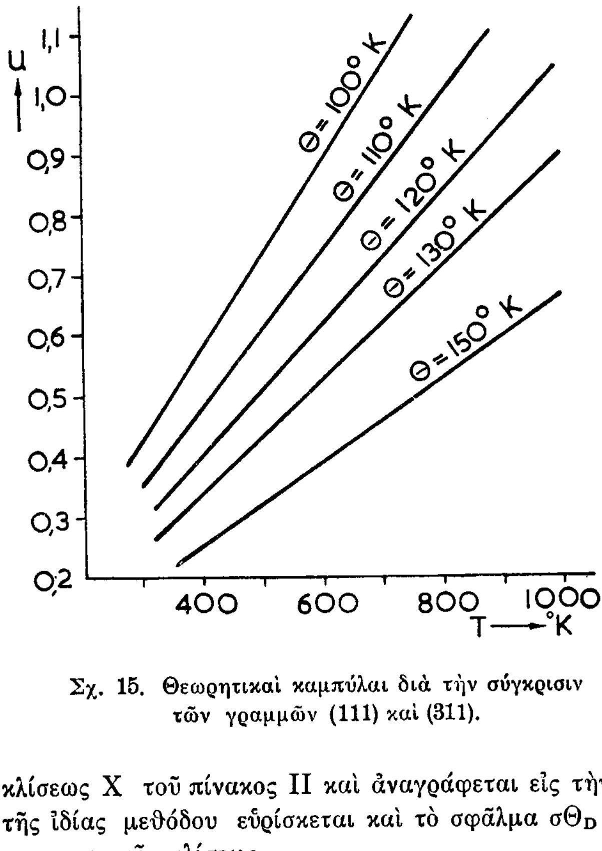
$$\sigma_x = \pm\sigma\sqrt{\frac{[p]}{[pWW]-[pW]^2}}$$

Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ὑπελογίσθησαν αἱ τιμαὶ τῶν X, ἤτοι τῶν κλίσεων τῶν εὐθειῶν τοῦ σχήματος 14 καὶ ἀναγράφονται εἰς τὸν πίνακα II.

ΠΙΝΑΞ II

Γραμμαὶ	Κλίσις T^{-1}	Σφᾶλμα Κλίσεως $\pm$	Θ_D °K	$\sigma\Theta_D$ °K $\pm$
111—311	$1,390 \cdot 10^{-3}$	$0.139 \cdot 10^{-3}$	105	6
200—311	$1,032 \cdot 10^{-3}$	$0,162 \cdot 10^{-3}$	114,5	10
220—311	$1,335 \cdot 10^{-3}$	$0,320 \cdot 10^{-3}$	65,8	7,6
331—311	$-0,940 \cdot 10^{-3}$	$0,199 \cdot 10^{-3}$	129	19,7

Ἤδη πρέπει ἐκ τῶν κλίσεων νὰ προσδιορισθοῦν αἱ εἰς αὐτὰς ἀντιστοιχοῦσαι τιμαὶ τῆς Θ. Ἐπειδὴ ὅμως τοῦτο δὲν εἶναι δυνατὸν λόγῳ τῆς πολυπλόκου μορφῆς τῆς ἐξισώσεως (41) καταφεύγομεν εἰς γραφικὴν μέθοδον. Πρὸς τοῦτο ὑπελογίσθησαν δι᾽ ἑκάστην τῶν γραμμῶν αἱ συναρτήσεις $U = f(T)$ (ἐξ. 42) διὰ διαφόρους τιμάς τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ καὶ ἀπεδόθησαν γραφικῶς. Ἐκ τῆς γραφικῆς αὐτῆς παραστάσεως διαπιστοῦται ὅτι διὰ τὴν περιοχὴν θερμοκρασιῶν τοῦ πειράματος ἡ ἐξίσωσις 42 ἀποδίδεται δι᾽ εὐθείας. Παράδειγμα μιᾶς τοιαύτης σειρᾶς εὐθειῶν, συγκεκριμμένως διὰ τὰς γραμμὰς(111), (311) ἀποδίδεται εἰς τὸ σχῆμα 15. Δι᾽ ἑκάστην ἐκλεγομένην τιμὴν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ προκύπτει εὐθεῖα μὲ διάφορον κλίσιν. Αἱ γραφικῶς εὑρισκόμεναι τιμαὶ τῶν κλίσεων ἀποδίδονται εἰς καμπύλην συναρτήσει τῶν ἐκλεγεισῶν τιμῶν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ (σχ. 16).



Σχ. 15. Θεωρητικαὶ καμπύλαι διὰ τὴν σύγκρισιν τῶν γραμμῶν (111) καὶ (311).

Τῇ βοηθείᾳ τοιούτων καμπυλῶν προσδιορίζεται ἡ τιμὴ τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας δι᾽ ἑκάστην τιμὴν τῆς κλίσεως X τοῦ πίνακος II καὶ ἀναγράφεται εἰς τὴν 4ην στήλην αὐτοῦ. Διὰ τῆς ἰδίας μεθόδου εὑρίσκεται καὶ τὸ σφᾶλμα $\sigma\Theta_D$ ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ σφάλματος σ_x τῆς κλίσεως.

Εἰδικῶς διὰ τὰς γραμμὰς (331), (311) τὸ σφᾶλμα σ_x λαμβάνεται μεγαλύτερον τοῦ ἐξ ὑπολογισμοῦ εὑρισκομένου, διὰ λόγους οἵτινες καθίστανται προφανεῖς περαιτέρω.

Ἐκ τῶν τεσσάρων τιμῶν τῆς Θ_D καὶ ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν, ὅτι ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία τοῦ λευκοχρύσου εἶναι ἡ αὐτὴ δι᾽ ὅλας τὰς γραμμὰς *Debye-Scherrer*—ὅπερ πιθανώτατα ἰσχύει διότι ὁ λευκόχρυσος κρυσταλλοῦται εἰς τὸ κυβικὸν σύστημα—ὑπολογίζομεν τὴν μέσην τιμὴν τῆς Θ_D ὡς καὶ τὸ μέσον σφᾶλμα αὐτῆς βάσει τῶν σχέσεων $\overline{\Theta}=\frac{[p\Theta]}{[p]}$ καὶ $\Delta\Theta = \sqrt{\frac{[p\Delta\Theta^2]}{[p][n-1]}}$

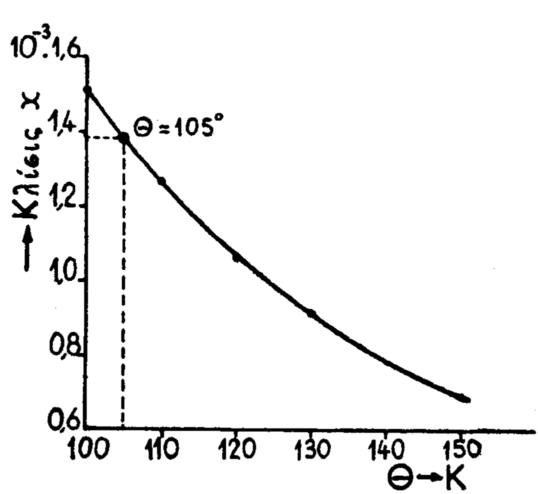
Διὰ τῆς μεθόδου ταύτης προέκυψεν ὡς τελικὸν ἀποτέλεσμα :

$$\boxed{\bar{\Theta}_D = 96^0 \pm 12\,^0K}$$

Τὸ ἀνωτέρω ὑπολογισθέν σφᾶλμα $\Delta\Theta_D$ δὲν ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς καὶ μόνον εἰς τυχαῖα σφάλματα μετρήσεως ἀλλὰ καὶ εἰς δύο ἄλλας αἰτίας.

1) Εἰς τὴν παρουσιαζομένην διαφορὰν κατὰ τὸ καμπῦλον τμῆμα μεταξὺ τῆς καμπύλης βαθμολογίας τῶν φωτογραφικῶν ταινιῶν κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως καὶ τῆς καμπύλης τῆς ἰσχυούσης διὰ τὰς ἑκάστοτε χρησιμοποιηθείσας εἰς τὰς ἐκθέσεις φωτογραφικὰς ταινίας.

2) Εἰς τὴν μεταβολήν τῆς τιμῆς πέπλου διὰ τὰς διαφόρους φωτογραφικάς ταινίας.



Σχ.16. Καμπύλη μετατροπῆς τῆς κλίσεως Χ εἰς χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν Θ διὰ τὰς γραμμὰς (111), (311).

Ἡ πρώτη αἰτία εὑρέθη ὅτι ἐπηρεάζει τὴν ἰσχύν μόνον τῆς γραμμῆς (331) (ὡς ἀμαυρωτέρας), τὴν ὁποίαν δυνατὸν νὰ μεταβάλῃ τὸ μέγιστον κατὰ 6 %. Ἡ μεταβολὴ αὕτη δύναται νὰ προκαλέσῃ σφᾶλμα εἰς τὴν τιμὴν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας, τὴν προκύπτουσαν ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν εὐθειῶν τῶν χαρασσομένων διὰ τὰς γραμμὰς (331) καὶ (311), $\sigma\Theta_D = \pm 10^0$ K.

Τὰ σφάλματα, τὰ ὁποῖα ἠδύνατο νὰ προκαλέσῃ ἡ δευτέρα αἰτία εἰς τὴν ἰσχὺν τῶν γραμμῶν, προήρχοντο ἐκ τοῦ ἀποτελέσματος, τὸ ὁποῖον θὰ ἐπέφερε μία ἐκ ταύτης προκαλουμένη παράλληλος μετατόπισις τῆς καμπύλης κλιμακωτῆς ἀμαυρώσεως. Οὕτω μεταβολὴ τῆς ἐνδείξεως τοῦ πέπλου κατὰ 36 %, ἐπιφέρει μεταβολὴν μικροτέραν τῶν 8 % εἰς τὸ πηλίκον τῶν ἐντάσεων. Τὸ μέγιστον τοῦτο σφᾶλμα τῶν 8 % παρουσιάζετο μόνον εἰς τὴν γραμμὴν (331), ἥτις λόγῳ τῆς μεγάλης της ἐντάσεως εὑρίσκετο ἐπὶ τοῦ καμπύλου τμήματος τῆς καμπύλης βαθμολογίας.

Ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ διαφορὰ αὕτη εἰς τὸν καθορισμὸν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ διὰ τὰς γραμμὰς (331), (311) προκύπτει σφᾶλμα $\sigma\Theta_D = \pm 12^0$ K.

Τὸ ὁλικὸν σφᾶλμα, ἐπομένως, τὸ σημειούμενον διὰ $\sigma\Theta_D$ διὰ τὰς ἐν λόγῳ γραμμὰς εὑρίσκεται διὰ τῆς μεθόδου τοῦ *Gauss* :

$$\sigma\Theta_D = \sqrt{11{,}8^2 + 12^2 + 10^2} = \pm 19{,}7^0\ \mathrm{K}$$

ἔνθα $\sigma\Theta_D = \pm 11{,}8^0$K εἶναι τὸ σφᾶλμα τὸ ὀφειλόμενον εἰς τυχαῖα σφάλματα.

§ 17. Συμπεράσματα ἐπὶ τῶν ἀποτελεσμάτων. α) *Τιμαὶ τῆς Θ_D εὑρεθεῖσαι δι' ἄλλων μεθόδων.* Εἶναι ἐνδιαφέρουσα ἡ σύγκρισις τῆς τιμῆς τῆς Θ_D, τῆς ἐκ τῶν ἀκτινογραφημάτων *Debye-Scherrer* εὑρισκομένης, μὲ τιμὰς τῆς Θ_D εὑρισκομένας δι' ἄλλων πειραματικῶν μεθόδων. Κατωτέρω δίδομεν ἐν συντομίᾳ τὰς διὰ τῶν μεθόδων αὐτῶν εὑρισκομένας τιμὰς Θ_D. Ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία *Debye* Θ_D δύναται νὰ προσδιορισθῇ:

1) Ἀπὸ τὴν ***σχέσιν Debye*** ἰσχύουσαν διὰ χαμηλὰς θερμοκρασίας (ἐξ.18):

$$C_v = \frac{12}{15}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + 0{,}001607T$$

ἔνθα ὁ δεύτερος προσθετέος ἀναφέρεται εἰς τὴν ἠλεκτρονικὴν θερμότητα.

Δι' ἐξισώσεως τῆς παρατηρηθείσης ἀτομικῆς θερμότητος πρὸς τὴν ἀνωτέρω σχέσιν, προσδιορίζεται ἡ τιμὴ τῆς Θ_D.

Εὑρέθη [27] οὕτω διὰ τὸν λευκόχρυσον:

$$\Theta_D = 233^0\,K$$

2) Εἰς τὴν ***περιοχὴν*** $T \backsimeq \Theta_D$ ὁ προσδιορισμὸς τῆς Θ_D εἶναι κατά τι δυσχερέστερος, καθ' ὅσον ἡ ἄμεσος μέτρησις παρέχει ἀντὶ τῆς C_v τὴν C_p. Ἐξ αὐτῆς βεβαίως θὰ ἦτο δυνατὴ ἡ εὕρεσις τῆς C_v βάσει τῆς θερμοδυναμικῆς σχέσεως:

$$C_p - C_v = \frac{(3\alpha)^2 V}{\varkappa}\cdot T$$

ἔνθα α = γραμμικὸς συντελεστὴς διαστολῆς V=ἀτομικὸς ὄγκος, $\varkappa$=συντελεστὴς συμπιεστότητος καὶ T = ἀπόλυτος θερμοκρασία.

Δυστυχῶς αἱ τιμαὶ τῶν μεγεθῶν α καὶ $\varkappa$ δὲν εἶναι γνωσταὶ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας καὶ συνεπῶς καταφεύγομεν εἰς τὴν πειραματικῶς εὑρεθεῖσαν σχέσιν *Grüneisen* καθ' ἣν τὸ μονώνυμον $(3\alpha)^2V/\varkappa C_p^2$ εἶναι ἀνεξάρτητον τῆς θερμοκρασίας. Καλοῦντες τὴν τιμὴν τοῦ μονωνύμου τούτου A λαμβάνομεν $C_p - C_v = AC_p^2 \cdot T$.

Τὴν τιμὴν τοῦ A, ἥτις, ὡς ἐλέχθη, εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας, εὑρίσκομεν ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ $\varkappa$ καὶ α εἰς συνήθεις θερμοκρασίας. Οἱ ***Simon*** καὶ ***Zeidler*** [16] ἐχάραξαν τὴν καμπύλην $C_p = f(T)$ χρησιμοποιοῦντες ἰδίας μετρήσεις εἰς τὴν περιοχὴν 16⁰—208⁰K ὡς καὶ μετρήσεις ἄλλων μέχρι 1300⁰K.

Βάσει τῆς σχέσεως $C_p - C_v = AC_p^2T$ μετατρέπουν τὴν καμπύλην εἰς $C_v = f(T)$. Ἡ καμπύλη αὕτη δίδει μὲ ἀρκετὴν ἀκρίβειαν:

$$\Theta_D = 225^0 K$$

3) Ἀπὸ τὰς ***ἐλαστικὰς σταθερὰς*** τοῦ κρυστάλλου, συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν [8]:

$$\Theta_D = \frac{3{,}6\cdot 10^{-3}}{A^{1/3}\cdot \varrho^{1/6}\cdot x^{1/2}[f(\sigma)]^{1/3}}$$

ἔνθα

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

ὅπου A = ἀτομικὸν βάρος μετάλλου, ρ = πυκνότης, x = συμπιεστότης καὶ σ=λόγος *Poisson*.

Εἶναι ἑπόμενον ὅμως νὰ μὴ ὑπάρχῃ συμφωνία μεταξὺ τῶν τιμῶν τῆς Θ_D ληφθεισῶν εἰς διαφορετικάς περιοχάς θερμοκρασίας καὶ συνεπῶς δὲν κρίνομεν τὴν μέθοδον ταύτην ὡς ὑποσχομένην νὰ δώσῃ ἀκριβὲς ἀποτέλεσμα.

4) Κατὰ *Lindemann*[8] ὑπάρχει σχέσις μεταξὺ τῆς θερμοκρασίας τήξεως T_τ (εἰς ἀπολύτους βαθμοὺς) καὶ τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας:

$$\Theta_D = C\sqrt{\frac{T_\tau}{AV^{2/3}}}$$

ἔνθα V=ὁ ἀτομικὸς ὄγκος, A = ἀτομικὸν βάρος καὶ C=σταθερὰ κατὰ προσέγγισιν ἡ αὐτὴ δι' ὅλα τὰ μέταλλα.Ἡ σχέσις *Lindemann* δὲν ἔχει μέχρι τοῦδε θεωρητικὴν ἑρμηνείαν.

Ἵνα ἐφαρμόσωμεν τὴν σχέσιν ταύτην διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς Θ_D ἑνὸς μετάλλου, θὰ προσδιορίσωμεν τὴν C ἀπὸ στοιχεῖον τοῦ περιοδικοῦ συστήματος χημικῶς συγγενὲς πρὸς τὸ πρῶτον καὶ τοῦ ὁποίου ἡ Θ_D εἶναι γνωστὴ ἀπὸ θερμικὰ δεδομένα.

Οὕτω διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς Θ_D τοῦ λευκοχρύσου, ὑπολογίζομεν τὴν τιμὴν τῆς $C = 137$ ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ συγγενοῦς πρὸς αὐτὸ στοιχείου Pd (ἡ τιμὴ τῆς Θ_D τοῦ Pd λαμβάνεται ἐκ τῶν καμπυλῶν εἰδικῆς θερμότητος) καὶ ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τὴν σχέσιν *Lindemann* εὑρίσκομεν διὰ τὸν λευκόχρυσον: $\Theta_D = 212^0K$

5) Ἀπὸ ***μετρήσεις***[17] ***τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως*** r. Κατὰ *Grüneisen* ὑπάρχει ἀναλογία μεταξὺ τοῦ λόγου τῆς ἠλεκτρικῆς ἀντιστάσεως αὐτοῦ r πρὸς τὴν θερμοκρασίαν T καὶ τῆς εἰδικῆς θερμότητος C_v ἐκφραζομένης ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\frac{r}{T} \backsim 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2}$$

Ἡ ἀναλογία αὕτη δὲν ὑφίσταται εἰς πολὺ χαμηλὰς θερμοκρασίας.

Διὰ μετρήσεως συνεπῶς τῆς ἀντιστάσεως r ἑνὸς μετάλλου εἰς τὴν περιοχὴν θερμοκρασίας $T \backsim \Theta_D$ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία Θ_r αὐτοῦ. Οὕτω διὰ τὸν λευκόχρυσον εὑρέθη:

$$\Theta_r = 240^0\ K$$

6) Δι' ***ὀπτικῆς μεθόδου*** (*Madelung*, 1910). Αὕτη ἰσχύει δι' ἰοντικοὺς κρυστάλλους καὶ συνεπῶς δὲν εἶναι ἐφαρμόσιμος εἰς μέταλλον ὡς ὁ λευκόχρυσος.

B') Διερεύνησις τῶν τιμῶν τῆς Θ_D. Τ' ἀνωτέρω εὑρεθέντα ἀποτελέσματα συνοψίζομεν εἰς τὸν πίνακα III.

ΠΙΝΑΞ III

Ἀπὸ εἰδικὰς θερμότητας χαμηλῶν θερμοκρασιῶν		$\Theta_D = 233^0K$
» » » ὑψηλῶν	»	$\Theta_D = 225^0$
» σχέσιν *Lindemann*	. . . .	$\Theta_D = 212^0$
» ἀγωγιμότητα	. . . .	$\Theta_r = 240^0$
» ἀνωτέρω μέτρησιν	. . . .	$\Theta_D = 96^0$

Ἡ σύγκρισις τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς παρούσης ἐργασίας $\Theta = 96^0K$ μεθ' ὅλων τῶν προηγουμένων τιμῶν $\Theta_D = 225^0 \div 240^0K$ δεικνύει διαφορὰν μὴ ἀναμενομένην. Ἐνῷ ὁ χαρακτηρισμὸς τοῦ λευκοχρύσου, ὡς ***μεταβατικοῦ*** στοιχείου καὶ συνεπῶς ἡ ὕπαρξις μιᾶς σημαντικῆς ἠλεκτρονικῆς θερμότητος θὰ καθίστα πιθανήν τὴν εὕρεσιν διὰ τῆς ἐν προκειμένῳ χρησιμοποιηθείσης μεθόδου μιᾶς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας μεγαλυτέρας τῶν τιμῶν $225^0 \div 240^0K$, ἡ δι' ἀκτίνων *Röntgen* ἔρευνα παρέχει μίαν τιμὴν ἀσυγκρίτως μικροτέραν.

Ἡ διερεύνησις τῶν σφαλμάτων παρέχει διὰ τὸ μέσον σφᾶλμα $\Delta\Theta_D$ τῆς προσδιορισθείσης χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας τὴν τιμήν $\pm 12^0K$, οὕτως ὥστε ἡ μεγάλη διαφορὰ πρὸς τὰ ἀποτελέσματα τῶν θερμικῶν μεθόδων νὰ ἀποκλείεται νὰ δύναται ν' ἀποδοθῇ εἰς τυχαῖα ἢ καὶ συστηματικὰ σφάλματα μετρήσεως.

Ἡ διαφορὰ τῶν τιμῶν μας θὰ ἠδύνατο ν' ἀποδοθῇ πιθανὸν εἰς ἀνεπάρκειαν τοῦ τύπου *Debye-Waller*. Ὁ τύπος οὗτος ὑπελογίσθη δι' ἰσότροπα στερεὰ τοῦ κυβικοῦ συστήματος, ἔχει δὲ ἐπαληθευθῇ διὰ πλεῖστα ὅσα στοιχεῖα καὶ ἑνώσεις αὐτῶν. Πιθανὸν ὅμως εἰς τὴν εἰδικὴν περίπτωσιν τοῦ λευκοχρύσου διά τινα, ἄγνωστον μέχρι στιγμῆς λόγον, ὁ τύπος οὗτος νὰ μὴ ἰσχύῃ.

Παρατηρητέον, ὅτι, ἐὰν ἀντὶ τοῦ τύπου *Debye-Waller* $F_T = F_H \cdot e^{-M}$ χρησιμοποιηθῇ ὁ ἀρχικὸς ὑπὸ *Debye* προταθεὶς $F_T = F_H e^{-\frac{M}{2}}$, προκύπτει ἔτι μικροτέρα τιμὴ τῆς Θ_D.

Τὸ ἀπρόοπτον τοῦτο ἀποτέλεσμα, πιθανόν νὰ θέτῃ ἐν ἀμφιβόλῳ, τὴν ὅλην εἰκόνα τοῦ φάσματος τῶν θερμικῶν κυμάτων τῶν ***Debye, Born, Karmann, Brackman*** κλπ., καθ' ὅσον, ἐὰν ἴσχυεν αὕτη, ἐνῷ ταυτοχρόνως ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία εἶχε τὴν μικρὰν τιμὴν τῶν 96^0 K, θὰ ἔπρεπε αἱ εἰς μέσας καὶ χαμηλὰς θερμοκρασίας μετρούμεναι τιμαὶ τῆς ἀτομικῆς θερμότητος νὰ εἶναι πάντοτε μεγαλύτεραι τῶν πραγματικῶς εὑρισκομένων. Ἡ ἀσυμφωνία θὰ ηὐξάνετο ἔτι περισσότερον, ἐὰν εἰς τὰς μεγάλας ταύτας ὑπολογιζομένας τιμὰς τῆς C_v προσετίθεντο καὶ ἄλλοι προσθετέοι, ὡς π.χ. ἡ ἠλεκτρονικὴ θερμότης.

Δὲν εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ κρίνωμεν, ἐὰν διὰ καταλλήλου ἐκλογῆς φάσματος συχνοτήτων θὰ ἦτο δυνατὸν κατά τινα τρόπον νὰ ἐπέλθῃ συμβιβασμὸς μεταξὺ τῶν μικρῶν τιμῶν τῆς Θ ἐκ πειραμάτων σκεδάσεως ἀκτίνων *Röntgen* καὶ τῶν μεγάλων τιμῶν Θ ἐκ μετρήσεων εἰδικῆς θερμότητος καὶ ἀντιστάσεως.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἡ χαρακτηριστικὴ θερμοκρασία τῶν στερεῶν, ἀποτελοῦσα μέτρον τοῦ πλάτους τῶν ταλαντώσεων τῶν ἀτόμων εἰς δεδομένην θερμοκρασίαν, προσδιορίζεται συνήθως ἐκ μετρήσεων τῆς εἰδικῆς θερμότητος.

Ἡ μέθοδος αὕτη εὐσταθεῖ, ἐφ' ὅσον ἡ εἰδικὴ θερμότης δὲν παρουσιάζεται ηὐξημένη, ὡς ἐκ τῆς ὑπάρξεως καὶ ἄλλων βαθμῶν ἐλευθερίας. Ἡ περίπτωσις αὕτη ἐμφανίζεται εἰς τὰ μέταλλα διὰ τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, παρουσιάζεται προσθετέος τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὀφειλόμενος εἰς τὴν θερμικὴν κίνησιν τῶν ἐλευθέρων των ἠλεκτρονίων. Ὁ προσθετέος οὗτος ὑπολογισθείς θεωρητικῶς ἐπεβεβαιώθη καὶ πειραματικῶς ὅτι εἶναι ἀμελητέος διὰ τὰ περισσότερα μέταλλα. Συνέπεια τούτου εἶναι, ὅτι δὲν ἐπηρεάζεται ἡ ἀκρίβεια τοῦ προσδιορισμοῦ τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας ἐκ τῆς ὡς ἄνω ἀκολουθητέας μεθόδου μετρήσεως. Εἰδικῶς ὅμως διὰ τὴν κατηγορίαν τῶν μεταβατικῶν μετάλλων παρετηρήθησαν μεγάλαι σχετικῶς τιμαὶ τοῦ προαναφερθέντος προσθετέου.

Ἐπιβάλλεται ὅθεν ὁ προσδιορισμὸς τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ δι' ἄλλης μεθόδου μὴ στηριζομένης ἐπὶ θερμικῶν μετρήσεων. Μία τοιαύτη μέθοδος εἶναι ἡ παρακολούθησις τῆς ἐξασθενήσεως τῶν γραμμῶν τῶν ἀκτινογραφημάτων *Debye-Scherrer* αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας.

Ἐν τῷ κεφαλαίῳ Α΄ ὑπολογίζεται ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς ἐντάσεως μιᾶς γραμμῆς καὶ τῆς θερμοκρασίας, ὡς προκύπτει δὲ ἐκ τῶν ὑπολογισμῶν τούτων, ὑπάρχει δυνατότης νὰ προσδιορίσωμεν τὴν χαρακτηριστικὴν θερμοκρασίαν ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἐντάσεων δύο γραμμῶν. Εἰς τὴν ἀνὰ χεῖρας ἐργασίαν ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος αὕτη εἰς τὸν λευκόχρυσον.

Ἐν τῷ κεφαλαίῳ Β΄ περιγράφεται εἰδικὸς ὁ θάλαμος *Debye-Scherrer* δι' οὗ ἐπιτυγχάνεται ἡ λῆψις ἀκτινογραφημάτων διὰ διαφόρους θερμοκρασίας τοῦ λευκοχρύσου μέχρι 600° C. Ἡ ἔντασις τῶν γραμμῶν ***Debye-Scherrer*** εὑρίσκεται ἐκ τῆς ἀμαυρώσεως φωτογραφικῶν ταινιῶν, προσδιοριζομένης ποσοτικῶς διὰ μικροφωτομέτρου.

Ὁ λευκόχρυσος, ὑπὸ μορφὴν σύρματος, ἐθερμαίνετο ἠλεκτρικῶς, ἡ δὲ θερμοκρασία του ἐμετρᾶτο ἐμμέσως ἐκ θερμοηλεκτρικῆς τάσεως καταλλήλως παραγομένης. Ἐκ τῶν καταλληλοτέρων γραμμῶν ***Debye-Scherrer*** ἀνὰ δύο λαμβανομένων εὑρέθησαν τέσσαρες διάφοροι τιμαὶ τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ_D, ὁ μέσος ὅρος τῶν ὁποίων παρέχει τὸ ἀποτέλεσμα $\Theta_D = 96°$ K. Τὸ μέσον σφᾶλμα προσδιωρίσθη στατιστικῶς εἰς $\Delta\Theta_D = \pm 12°$ K. Ἡ τιμὴ αὕτη διαφέρει σημαντικῶς τῆς τιμῆς $\Theta_D = 225°$ K ἥτις προκύπτει ἀπὸ θερμι-

κὰς μετρήσεις. Ἡ διαφορὰ αὕτη δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἑρμηνευθῇ βάσει οὐδεμιᾶς τῶν ἰσχυουσῶν θεωριῶν.

Ἀξιοσημείωτον εἶναι, ὅτι ἡ ὕπαρξις σημαντικῆς εἰδικῆς θερμότητος ὀφειλομένης εἰς ἐλεύθερα ἠλεκτρόνια θὰ ἔδει νὰ παρουσιάζῃ τὴν δι᾽ ἀκτίνων *Röntgen* εὑρισκομένην τιμὴν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ μεγαλυτέραν τῆς θερμικῶς προσδιοριζομένης τιμῆς τῶν 225° K καὶ οὐχὶ μικροτέραν ὡς διὰ τῆς ἀκολουθητέας μεθόδου εὑρέθη.

Ἡ ἀνωτέρω ἐργασία ἐγένετο ἐν τῷ Ἐργαστηρίῳ Φυσικῆς τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν. Πρὸς τὸν σεβαστόν μου Καθηγητὴν καὶ Διευθυντὴν τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικῆς κ. ***Καισ. Ἀλεξόπουλον*** *ἐκφράζω τὰς θερμοτάτας εὐχαριστίας μου διὰ τὴν ὑπόδειξιν τοῦ θέματος τῆς παρούσης ἐργασίας καὶ τὴν συνεχῆ βοήθειαν τὴν ὁποίαν μοῦ παρεῖχε κατὰ τὴν διεξαγωγὴν ταύτης.*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **A. Einstein,** Ann. d. Physik 22/1907/180, 34/1911/170.
2. **Nernst-Lindemann,** Preuss. Akad. Wiss. Berlin, Sitz. Ber. 22/1911/494.
3. **P. Debye,** Ann. d. Physik, 39/1912/789.
4. **M. Born - Th. von Karmann,** Phys. Zeits. 13/1912/297, 14/1913/15, Zeits. f. Phys. 26/1924/250.
5. **M. Blackman,** Proc. Roy. Soc. A 148/1935/384, 159/1937/416, Proc. Cambridge Phil. Soc. 33/1937/94.
6. **A. P. Bhatia,** Pr. Phil. Soc. A 65/188/52.
7. **M. Born - E. Brody,** Zeits. f. Phys. 6/1921/132, Hand, d. Phys. 24,2/1933/676.
8. **N. F. Mott-H. Jones,** The theory of the ptoperties of Metals and alloys, Oxford 1936.
9. **F. Seitz,** The modern theory of solids, London 1940.
10. **Edmond Brun,** Les chaleurs specifiques, Paris 1949.
11. **W. Hume - Rothery,** Atomic theory, London 1947.
12. **N. F. Mott-H. Jones,** The theory of the properties of Metals and alloys, σ.193.
13. **K. Alexopoulos,** Bestimmung der Charakteristischen Temperatur des Lithiums, Juni 1932.
14. **E. A. Owen - R. N. Williams,** Proc. Roy. Soc. 188/1947/509.
15. **A. Compton - S. Allison,** —X—Reys in theory and experiment, London 1936.
16. **F. Simon - Zeidler,** Zeits. f. Phys. Chem. 123/1926/383.
17. **Meissner,** Handb. d. Exp. Physik 11,2/1935/50.
18. **E. P. Wolfahrt,** Proc. Roy, Soc. 195/1949/434.
19. **E. P. Wolfahrt,** Proc. Leeds Phil. Soc. 5/1949/89.
20. **P. Debye,** Ann. d. Phys. 43/1914/49.
21. **I. Waller,** Zeits. f. Phys. 17/1923/398.
22. **Landolt - Boernstein.** Tabellen.
23. **Rusterholtz,** Zeits. f. Phys. 63/1930/1.
24. **Σ. Περιστεράκη,** Διδακτορική Διατριβή, 1939.
25. **N. Πιερρακέα,** Μέθοδος Ἐλαχίστων Τετραγώνων.
26. **I. N. Ξανθάκη,** Μαθήματα Λογισμοῦ πιθανοτήτων καὶ Θεωρίας σφαλμάτων, Θεσσαλονίκη 1948.
27. **J. A. Kok - W. H. Keesom,** Physica 3/1936/1035.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ