

Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle.

Von **R. Bowling Barnes**, z. Z. in Berlin¹⁾.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1932.)

Die ultraroten Eigenfrequenzen von 15 Alkalihalogenidkristallen wurden bestimmt. Es wurden dünne Kristallschichten von etwa 0,2 bis 3,0 μ Dicke verwendet, die durch Aufdampfen der Salze auf dünne Zaponlackmembranen im Hochvakuum hergestellt wurden. Die Eigenschwingungen wurden als Ordinaten gegen die Atomgewichte der Metallionen graphisch dargestellt. Es zeigt sich für die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide ein einfacher funktionaler Zusammenhang. Wo möglich, wurde ein Vergleich zwischen den Eigenschwingungen und den Reststrahlenfrequenzen gezogen. Die Zusammenhänge zwischen Eigenfrequenz, Durchlässigkeitsminimum, Reflexionsmaximum und Reststrahlenwellenlänge werden besprochen. Jede der gefundenen Absorptionsstellen weist auf der kurzwelligen Seite schwächere Nebenmaxima auf, deren Ursprung noch ungeklärt ist.

Die einfachen heteropolaren Salze wie NaCl, KBr usw. haben im langwelligen Ultrarot sehr starke Absorptionsstellen, die man seit langem der gegenseitigen Schwingung des Halogenionengitters gegen das Metallionengitter zuschreibt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen von Born, Brester u. a. erwartet man für jeden dieser Kristalle nur eine Eigenschwingung in diesem Teil des Spektrums.

Wenn man sich im Spektrum einer solchen Eigenschwingung nähert, treten sehr starke Änderungen in den Werten der beiden optischen Konstanten n und k auf, wie aus der Dispersionstheorie bekannt ist. Setzt man ihre Werte in die Formeln für das Reflexionsvermögen und für die Durchlässigkeit planparalleler Platten ein, so ergibt sich ein Reflexionsmaximum bei einer bestimmten Wellenlänge und ein Durchlässigkeitsminimum bei einer merklich anderen Wellenlänge. Zur Untersuchung einer solchen Eigenschwingung bieten sich daher im wesentlichen zwei Wege, einerseits die Untersuchung des Reflexionsvermögens, andererseits die Ermittlung des Durchlässigkeitsverlaufes. Das Ziel aller solcher Untersuchungen ist immer die genaue Bestimmung der wahren Eigenfrequenz. Es erhebt sich die Frage nach dem Zusammenhang des oben erwähnten Reflexionsmaximums, des Durchlässigkeitsminimums und der eigentlichen Eigenschwingung.

Maximum des Reflexionsvermögens, Reststrahlenwellenlänge, Minimum der Durchlässigkeit und Eigenfrequenzen. Zwischen der Lage der Eigen-

¹⁾ U. S. National Research Fellow.

frequenz und des Maximums des Reflexionsvermögens bestehen nach der Dispersionstheorie bekanntlich bestimmte Beziehungen, die von Försterling und besonders von Havelock in eine mathematisch leicht brauchbare Form gebracht worden sind, so daß aus einer Bestimmung des Maximums des Reflexionsvermögens prinzipiell die Berechnung der Eigenfrequenz möglich ist. Allerdings muß hierbei immer die Voraussetzung gemacht werden, daß die Dispersionstheorie gültig ist, und ferner im wesentlichen nur eine einzige Eigenschwingung auftritt. Experimentell sind von den hier in Frage stehenden Substanzen nur NaCl und KCl genau bezüglich des Verlaufs des Reflexionsvermögens untersucht worden. Da das Maximum sich dabei ziemlich breit ergab, ist seine Festlegung aus diesen Messungen nicht ganz befriedigend möglich. Ein prinzipiell schärferes Maximum erhält man, wenn man die Strahlung an drei oder vier Reflexionsplatten reflektieren läßt, wie dies bei der Reststrahlenmethode geschieht. Wenn man durch eine Gittermessung oder eine interferometrische Messung das Intensitätsmaximum der Reststrahlen im Spektrum aufsucht, so erhält man daher eine gut definierte Stelle. Man nahm gewöhnlich an, daß die so erhaltene Wellenlänge mit der Stelle maximalen Reflexionsvermögens zusammenfällt. In den letzten Jahren ist es aber immer deutlicher geworden, daß diese Annahme in vielen Fällen nicht exakt stimmt. Es hat sich gezeigt, daß die sehr zahlreichen Absorptionsbänder des Wasserdampfes in der Zimmerluft die Lage der maximalen Intensität der Reststrahlen gegenüber dem Maximum des Reflexionsvermögens um mehrere μ verschieben können. In sehr vielen Fällen wird sogar das Reststrahlengebiet durch eine solche Absorptionsbande in zwei Teile gespalten. In ähnlicher Weise wirken sich die Absorptionsbänder des Quarzes aus, den man als Fenster vor dem Empfangsinstrument, als Interferometerplatten oder als Absorptionsfilter im Strahlengang hat¹⁾. Schließlich wirkt auch noch im gleichen Sinne eine spektral ungleichmäßige Emission der Strahlungsquelle und eine selektive Empfindlichkeit des Empfängers. Man darf also im allgemeinen nicht erwarten, daß die Stelle maximaler Intensität der Reststrahlen genau zusammenfällt mit dem Maximum des Reflexionsvermögens, und daher besteht keine exakte Möglichkeit, aus den Reststrahlen die Lage der Eigenfrequenz zu bestimmen. Wenn dies trotzdem so häufig getan worden ist, so liegt es einfach an dem Umstand, daß bisher keine anderen Meßresultate vorlagen, vielmehr die Reststrahlen den einzigen Anhalt boten, um die Lage des Reflexionsmaximums zu bestimmen.

¹⁾ R. Bowling Barnes, Phys. Rev. 39, 562, 1932.

In theoretischer Hinsicht einfachere Ergebnisse erhält man, wenn man den Verlauf der Durchlässigkeit dünner Kristallplatten untersucht. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde¹⁾, fällt die Lage des Durchlässigkeitsminimums für hinreichend dünne Schichten streng mit der Eigenschwingung zusammen. Allerdings hat diese Methode experimentelle Schwierigkeiten, die in der Hauptsache darin bestehen, genügend dünne Schichten zu bekommen, da die Durchlässigkeit in der Nähe der Eigenfrequenzen äußerst gering ist. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt¹⁾, daß man aus NaCl und KCl geeignete Platten von etwa 0,2 bis 3,0 μ Dicke dadurch herstellen kann, daß man in bekannter Weise die Salze im Hochvakuum auf dünne Zaponlackmembranen aufdampft. Es gelang so zum ersten Male, Durchlässigkeitsmessungen durch das ganze Nachbarggebiet der Eigenschwingung hindurch auszuführen. Es wurde damals gezeigt, daß erstens die so hergestellten dünnen Schichten die gleichen optischen Konstanten ergeben wie Platten, die aus dem massiven Kristall herausgearbeitet waren, daß zweitens NaCl und KCl außer dem erwarteten Durchlässigkeitsminimum noch mindestens zwei schwächere Minima auf der kurzwelligen Seite haben und daß drittens bei Verwendung einer Schichtdicke von etwa 0,2 μ im wesentlichen nur noch das Hauptminimum auftritt, dessen Lage mit der Eigenfrequenz zu identifizieren ist.

Die obigen Ausführungen sind aus zwei Gründen gegeben. Sie sollen erstens das Ziel der vorliegenden Untersuchung, nämlich die Bestimmung der Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle klarstellen, und andererseits auf den gewissen Mißbrauch hinweisen, der mit den Ausdrücken Reststrahlenwellenlänge und Eigenfrequenzen mitunter getrieben wird, die aus den oben angeführten Gründen voneinander streng unterschieden werden müssen. So findet man z. B. häufig Vergleiche zwischen Reststrahlen und Ramanfrequenzen gezogen, die zu keiner exakten Übereinstimmung führen können.

Messungsergebnisse. Die verwandten Salze wurden von den Firmen Kahlbaum-Schering und Dr. Fraenkel & Dr. Landau bezogen. Das Verfahren zur Herstellung der Schichten war im wesentlichen das gleiche, wie es in der früheren Arbeit beschrieben wurde. Die Salze wurden fein gepulvert in ein kleines Platinschiffchen eingeschmolzen und dann im Vakuum elektrisch auf Rotglut geheizt. In einigen Zentimeter Abstand wurde ihnen gegenüber eine Zaponlackmembran aufgestellt, die so dünn war, daß sie gerade keine Interferenzfarben mehr zeigte. Wenn das Salz zu verdampfen beginnt

¹⁾ R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931.

und sich auf der Membran als dünne klare Schicht niederschlägt, treten Interferenzfarben auf, aus denen man Rückschlüsse auf die Dicke der Schicht ziehen kann. Es wurde mit Schichtdicken von etwa $0,2$ bis $3,0 \mu$ gearbeitet. Aus der Vakuumapparatur wurde die Schicht sofort in die Spektrometerapparatur gebracht, deren Luft durch P_2O_5 möglichst gut getrocknet war. Ebenso ist die eigentliche Spektralapparatur, bei der verschiedene Drahtgitter und Reststrahlenplatten zur Zerlegung der Strahlung benutzt wurden, die gleiche, die bereits früher beschrieben wurde. Die effektiven Spaltbreiten betragen im Bereich von 20 bis 40μ $1,16 \mu$, im Bereich von 40 bis 70μ $2,32 \mu$ und im Bereich von 70 bis 140μ $6,2 \mu$. In den Spektralbereichen über etwa 90μ waren die Ausschläge des Mikroradiometers außerordentlich klein. Das Vorhandensein geringer Mengen falscher Strahlung bei den langwelligsten Messungen verursachte ein weniger scharfes Hervortreten der Absorptionsstellen. Hauptsächlich wegen geringer Strahlungsintensität und wegen des Fehlens geeigneter Filter ließ sich dieser Effekt nicht ganz vermeiden. Doch dürfte dadurch, was für die vorliegende Arbeit besonders wichtig ist, keine merkliche einseitige Verschiebung der Durchlässigkeitsminima entstehen.

Fluoride: LiF. Fig. 1 zeigt die Resultate, die mit Schichten aus LiF erhalten wurden. Außer der Haupteigenschwingung bei $32,64 \mu$ sieht man deutlich Nebenabsorptionsgebiete bei 25 bis 28 und 18 bis 20μ . Das schwache Minimum auf der langwelligeren Seite ist wahrscheinlich der Anwesenheit einer geringen Menge von NaF als Verunreinigung des Präparates zuzuschreiben (vgl. weiter unten).

Daß die Haupteigenfrequenz bei $32,6 \pm 0,3 \mu$ liegt, ist überraschend. Reinkober fand ein Reflexionsmaximum von etwa 20% bei $17 \mu^1$). Ferner fand er Durchlässigkeitsminima bei noch kürzeren Wellen, die er vermutlich als Obertöne einer Grundschwingung in der Gegend von 17μ ansprach. Schaefer, Matossi und Kern fanden bei der Untersuchung einer $0,1$ mm dicken LiF-Platte ein Durchlässigkeitsminimum bei $13,5 \mu^2$). Jedenfalls ist die von mir gefundene Absorptionsstelle, bei der eine Schicht von $0,3 \mu$ nur etwa 30% der Strahlung von $32,6 \mu$ hindurchläßt, weitaus die stärkste Absorptionsstelle und daher als die eigentliche Eigenschwingung anzusprechen. Um was es sich bei den von den anderen Autoren gefundenen Absorptionsstellen handelt, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Fig. 2 gibt die Resultate an NaF, die denen des LiF sehr ähnlich sind. Die Haupteigenfrequenz liegt bei $40,6 \pm 0,3 \mu$ und ist wieder auf der

¹⁾ O. Reinkober, ZS. f. Phys. **39**, 437, 1926.

²⁾ F. Matossi, Phys. ZS. **33**, 172, 1932.

kurzwelliger Seite von zwei schwächeren Absorptionsstellen begleitet. Die Reststrahlen von NaF sind von Reinkober bei $35,8 \mu$ gefunden worden.

KF erwies sich leider als zu hygroskopisch. Sobald in die Vakuumapparatur Luft eingelassen wurde, verschwanden die Interferenzfarben.

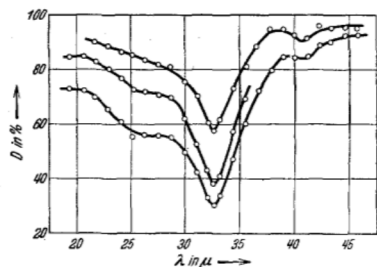


Fig. 1. Durchlässigkeit von LiF.

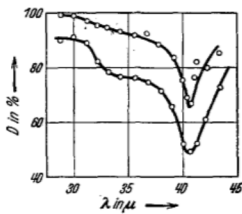


Fig. 2. Durchlässigkeit von NaF.

Trotzdem wurde die Schicht genau untersucht, um zu prüfen, ob etwa die Nebenabsorptionsstellen im LiF, NaF und NaCl selektiver Absorption von dünnen Feuchtigkeitsschichten auf den Präparaten zugeschrieben werden müssen. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, daß die Feuchtigkeitsschicht auf einer so stark hygroskopischen Substanz wie KF mehrmals so dick ist wie auf einer weniger hygroskopischen (wie etwa NaCl). Wenn daher die Nebenminima des NaCl durch Wasserbanden verursacht werden, so müßte die KF-Schicht an den gleichen Stellen noch deutlichere Absorption zeigen. Ebenso müßten die Nebenminima von LiF und NaF bei der KF-Schicht auftreten. Obgleich mehrere Schichten von KF untersucht wurden, zeigte keine einen Effekt in dieser Richtung. Dieser Versuch dürfte wesentlich sein, um zu zeigen, daß die Nebenminima nicht dieser äußeren Ursache zuzuschreiben sind.

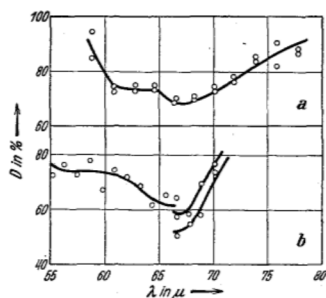


Fig. 3. Durchlässigkeit von TlF.

RbF und CsF. Die mit diesen Substanzen hergestellten Schichten sahen äußerlich durchaus normal aus und waren auch nicht sonderlich

hygroskopisch. Aus einem bisher aber unbekanntem Grunde konnte an ihnen keine charakteristische Absorption in dem in Betracht kommenden Spektralintervall gefunden werden. Ob etwa bei der Herstellung der Schichten eine chemische Zersetzung des Materials eingetreten war, konnte nicht erkannt werden. Es war allerdings auffällig, daß zum Verdampfen dieser Salze das Platinschiffchen auf wesentlich höhere Temperatur gebracht werden mußte (es mußte die doppelte Stromstärke angewandt werden).

TlF macht auch gewisse Schwierigkeiten. Da die Resultate etwas unsicher waren (vgl. Fig. 3, Kurve *b*), wurde noch ein besonderer Versuch gemacht. Eine kleine Quantität von sehr fein gepulvertem TlF wurde in geschmolzenem Paraffin suspendiert. Nach Erstarren des Paraffins wurden daraus 2 mm dicke Platten geschnitten. Durch Vergleich der Durchlässigkeit solcher Platten mit anderen Platten aus reinem Paraffin von gleicher Dicke ergab sich Kurve *a*, die wieder ein recht breites Minimum bei $67,5 \pm 1,0 \mu$ zeigt, in Übereinstimmung mit dem schon in der Kurve *b* angedeuteten Minimum. Natürlich ist die Genauigkeit dieser Werte geringer als die in den anderen Fällen. Kurve *a* gibt den Mittelwert der Messung an zwei Platten mit TlF in Paraffin von gleicher Dicke. Bei den Kurven *b* war die linke Hälfte mit einem 0,4 mm-Gitter und KCl-Vorzerlegung gemessen worden, die rechte Hälfte mit einem 0,8 mm-Gitter und TlCl-Vorzerlegung. Unglücklicherweise wurden die Messungsmethoden gerade an der Stelle des Minimums gewechselt. Die Reststrahlen von TlF liegen bei $48,6 \mu$.

Chloride. LiCl erwies sich als zu hygroskopisch. NaCl und KCl haben ihre Haupteigenfrequenzen bei $61,1 \pm 0,3 \mu$ und $70,7 \pm 0,3 \mu$. Ausführlich Messungen an diesen zwei Kristallsorten wurden in der bereits zitierten früheren Arbeit veröffentlicht. Sie zeigen das Auftreten von Nebenmaxima, die durchaus analog zu denen sind, die beim LiF und NaF gefunden wurden. Die Reststrahlen von NaCl und KCl liegen bei 52 bzw. 63μ ¹⁾.

RbCl, CsCl und TlCl zeigen ein gleichartiges Verhalten, wie es in den Fig. 6, 7 und 8 dargestellt ist. Außer den Haupteigenfrequenzen, die bei $84,8 \pm 1,0$, $102,0 \pm 1,0$ und $117,0 \pm 1,0 \mu$ gefunden wurden, weisen sie alle auf der kurzwelligen Seite Nebenfrequenzen auf. Die Reststrahlen von RbCl liegen bei $73,8 \mu$, von CsCl sind sie unbekannt, bei TlCl wurden sie bei $91,9 \mu$ gefunden.

¹⁾ Alle Angaben über Reststrahlenwellenlängen sind entnommen dem Buche: Cl. Schaefer und F. Matossi, Das ultraviolette Spektrum. Berlin: Julius Springer, 1930.

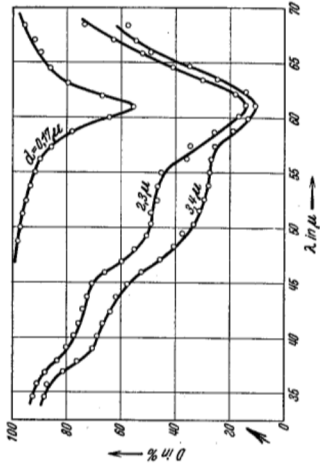


Fig. 4. Durchlässigkeit von NaCl.

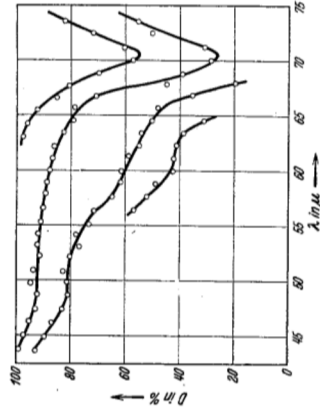


Fig. 5. Durchlässigkeit von KCl.

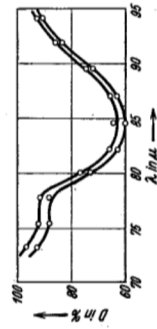


Fig. 6. Durchlässigkeit von RbCl.

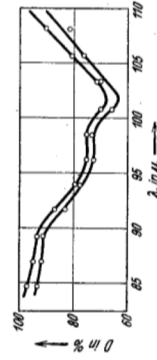


Fig. 7. Durchlässigkeit von CsCl.

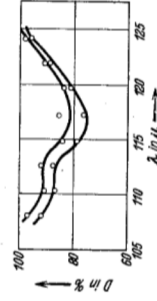


Fig. 8. Durchlässigkeit von TlCl.

Bromide. LiBr erwies sich als zu hygroskopisch. Die Haupteigenfrequenzen von NaBr, KBr, RbBr und CsBr sind in den Fig. 9 bis 12 dargestellt. Sie liegen bei $74,7 \pm 0,5$, $88,3 \pm 0,5$, $114,0 \pm 1,0$ und $134,0 \pm 1,0 \mu$. Wieder ist jede Absorptionsstelle von einem Nebenminimum auf der kurzwelligen Seite begleitet.

TlBr. Aus der Bromidkurve der Fig. 16 kann man entnehmen, daß die Eigenfrequenz von TlBr bei etwa 157μ zu erwarten ist. Da der mir zugängliche Spektralbereich nur bis 140μ reichte, konnte die Substanz nicht untersucht werden.

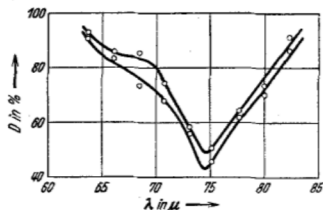


Fig. 9. Durchlässigkeit von NaBr.

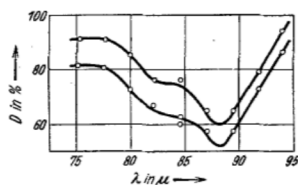


Fig. 10. Durchlässigkeit von KBr.

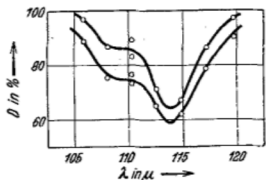


Fig. 11. Durchlässigkeit von RbBr.

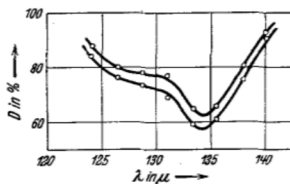


Fig. 12. Durchlässigkeit von CsBr.

Reststrahlen von KBr, AgBr und TlBr sind bekannt und in Fig. 16 eingetragen, aber, wie bereits in einer früheren Arbeit betont wurde, sind die Werte ziemlich unsicher. Sie hängen im wesentlichen davon ab, welche Menge Quarz sich im Strahlengang befindet. AgBr hat seine Reststrahlen bei $112,7 \mu$ und TlBr bei 117μ .

Jodide. LiJ war zu hygroskopisch.

Die Messungsergebnisse an NaJ, KJ und RbJ sind in den Fig. 13 bis 15 dargestellt. Die Eigenfrequenzen ergeben sich daraus zu $85,5 \pm 1,0$, $102,0 \pm 1,0$ und $129,5 \pm 1,0 \mu$. Jede zeigt eine Nebenschwingung.

CsJ sollte nach Fig. 16 eine Eigenschwingung bei etwa 155μ haben, TlJ bei 185μ . Aus dem oben angeführten Grunde konnten diese Sub-

stanzen nicht untersucht werden. Die Reststrahlen von KJ liegen bei 94μ und von TlJ bei $151,8 \mu$.

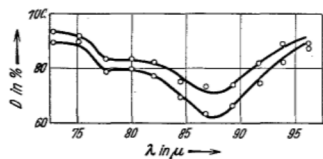


Fig. 13. Durchlässigkeit von NaJ.

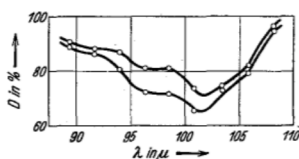


Fig. 14. Durchlässigkeit von KJ.

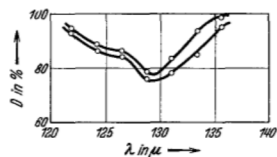


Fig. 15. Durchlässigkeit von RbJ.

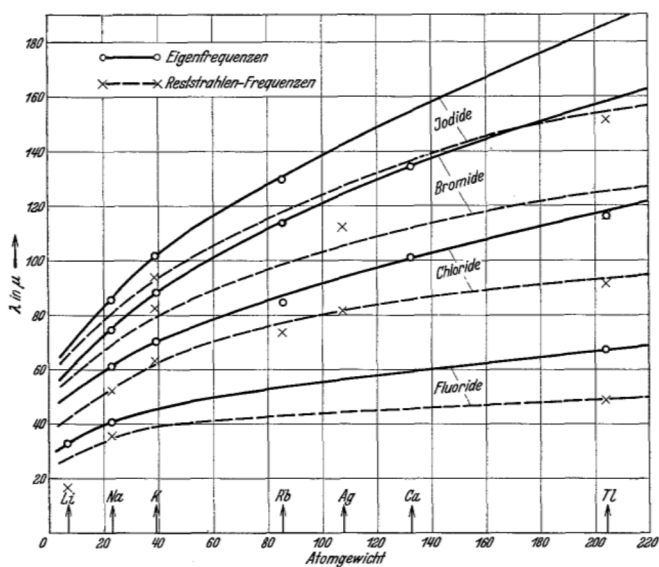


Fig. 16. Ultrarote Eigenfrequenzen und Reststrahlen der Alkalihalogenidkristalle.

Diskussion. Wenn wir die einwertigen Thalliumsalze mit zu den Alkali-halogeniden rechnen, so gibt es im ganzen 24 mögliche Verbindungen, die alle entweder im NaCl- oder CsCl-Gittertyp kristallisieren. Von diesen liegen drei außerhalb des Spektralbereiches, der hier zugänglich war, zwei gaben aus unbekanntem Gründen keine Resultate, vier erwiesen sich als zu hygroskopisch. Die restlichen 15 lieferten eindeutige Resultate, die in Tabelle I nochmals zusammengestellt sind. Es darf wohl kein Zweifel bestehen, daß von den restlichen neun Substanzen sieben sich bestimmt untersuchen ließen, wenn der Spektralbereich bis 200μ erweitert würde und ferner Vorsorge dafür getroffen würde, daß die hygroskopischen Substanzen überhaupt nicht mit Feuchtigkeit in Berührung kämen. Jedenfalls kann man sagen, daß die Methode als solche sich als gut erwiesen hat.

Tabelle I.
Ultrarotefrequenzen und Reststrahlen der Alkalihalogenidkristalle.

Kristalle	Eigenfrequenzen in μ	Reststrahlen in μ	Kristalle	Eigenfrequenzen in μ	Reststrahlen in μ
LiF	$32,6 \pm 0,3$	17	NaBr	$74,7 \pm 0,5$	81,5
NaF	$40,6 \pm 0,3$	35,8	KBr	$88,3 \pm 0,5$	
TlF	$67,5 \pm 1,0$	48,6	RbBr	$114,0 \pm 1,0$	
			CsBr	$134,0 \pm 1,0$	
			TlBr		
NaCl	$61,1 \pm 0,3$	52,0	NaJ	$85,5 \pm 1,0$	94
KCl	$70,7 \pm 0,3$	63,4	KJ	$102,0 \pm 1,0$	
RbCl	$84,8 \pm 1,0$	73,8	RbJ	$129,5 \pm 1,0$	
CsCl	$102,0 \pm 1,0$		TlJ		
TlCl	$117,0 \pm 1,0$	91,9			

Bei den früher publizierten Messungen an NaCl und KCl wurden bei jeder Substanz zwei Nebenfrequenzen gefunden. Durch Anwendung von Spaltbreitenkorrekturen wurde auch gezeigt, daß es sich um wirkliche Durchlässigkeitsminima handelt. Damals wurde die Möglichkeit diskutiert, daß etwa Interferenzeffekte diese Minima vortäuschen könnten. Diese Möglichkeit mußte aber abgelehnt werden, und der Ursprung der Nebenfrequenzen ist daher auch jetzt noch unbekannt. Da sich bei den vorliegenden Untersuchungen in jedem Falle auf der kurzwelligen Seite der Haupteigenfrequenz solche Nebenminima gezeigt haben, so erkennt man daraus, daß es sich um eine Erscheinung handeln muß, die charakteristisch für die Kristalle des NaCl- und CsCl-Gittertyps ist.

Reinkober u. a.¹⁾ haben gezeigt, daß, wenn man in einer graphischen Darstellung die Reststrahlenwellenlängen als Ordinaten aufträgt und die

¹⁾ O. Reinkober u. M. Bluth, Ann. d. Phys. 6, 785, 1930.

Atomgewichte der Metallionen als Abszissen, man Punkte erhält, die alle mehr oder weniger genau auf vier einfachen Kurven liegen, wobei je eine Kurve für die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide gilt. Man bekommt eine exaktere Darstellung dieser Zusammenhänge, wenn man an Stelle der Reststrahlenwellenlängen die hier gefundenen Eigenfrequenzen einträgt. Die so erhaltenen Punkte schmiegen sich überraschend gut glatten Kurven an. Es ist dies überraschend, da die Salze zwei verschiedenen Kristallgittertypen angehören. Leider konnte von den Lithiumsalzen nur eins gemessen werden. Aus der allgemeinen Gestalt der Kurven scheint aber zu folgen, daß die scharfe Abbiegung der Kurven nach unten, die früher durch den 17μ -Wert für LiF bedingt war, wesentlich weniger ausgesprochen auftritt. In Fig. 16 geben die ausgezogenen Kurven die Eigenfrequenzen, die gestrichelten Kurven die Reststrahlenwellen. Solch ein Diagramm zeigt in übersichtlicher Weise den großen Wellenlängenunterschied zwischen Reststrahlen und Eigenfrequenzen.

Theoretische Berechnung der Eigenfrequenzen. Die genaueste und direkteste theoretische Methode zur Bestimmung solcher Eigenfrequenzen im Ultraroten besteht in der Anwendung der Dispersionsformeln. Wie bekannt, kann man aus dem Verlauf der Brechungsindexkurven, wenn genügend Werte bekannt sind, direkt die ultraroten Eigenfrequenzen berechnen. Eine solche Berechnung sollte, wenn alle ultraroten Absorptionsbänder mit in Rechnung gezogen werden, genaue Resultate geben. [Czerny zeigte¹⁾, daß man bei solchen Kristallen wie NaCl, bei denen theoretisch nur eine ultrarote Eigenfrequenz erwartet wurde, auch die neugefundenen Nebenfrequenzen mit in Rechnung ziehen muß.] In all den Fällen, wo zwei oder mehr ultrarote Absorptionsstellen auftreten, werden allerdings die mathematischen Schwierigkeiten extrem groß. In der Tat gestattet nur in zwei Fällen das vorliegende Material an Messungsergebnissen die erfolgreiche Durchführung solcher Rechnungen mit Hilfe der Dispersionsformel. Fuchs und Wolff berechneten die Eigenfrequenzen für NaCl und KCl unter der Annahme einer einzelnen ultraroten Eigenfrequenz²⁾. Bezüglich des Vergleichs ihrer Rechnungsergebnisse mit den experimentell gefundenen Werten siehe die oben zitierte Arbeit.

Außer dieser Methode gibt es bekanntlich eine größere Anzahl verschiedener Formeln, die die Berechnung der Eigenfrequenzen aus verschiedenen Kristalleigenschaften ermöglichen sollen. Man findet z. B. in

¹⁾ M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.

²⁾ O. Fuchs u. K. L. Wolff, ZS. f. Phys. **46**, 506, 1928.

Tabelle 50 des Buches „Das ultrarote Spektrum“ von Schaefer und Matossi eine Diskussion dieser Formeln. Man kann diese Formeln jetzt einer genaueren Prüfung unterziehen, wenn man die in Tabelle 1 der vorliegenden Arbeit angeführten Zahlen benutzt. Leider ergibt sich dabei, daß keine von diesen Formeln wirklich befriedigende Resultate zeigt. Man kann aber hoffen, daß die vorliegenden Zahlen für ein genaueres Studium der Dynamik der Kristallgitter als Grundlage dienen können.

Es ist beabsichtigt, weitere Untersuchungen vorzunehmen, um über den Ursprung der Nebenfrequenzen etwas aussagen zu können.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. M. Czerny meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir seine Apparate zur Verfügung gestellt hat. Herrn Dr. von Deines vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin danke ich für die Beratung in chemischen Fragen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7/8.
