

Anisotrope DK-Dispersion im Radiofrequenzgebiet bei homogen geordneten kristallinen Flüssigkeiten

Von W. MAIER und G. MEIER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.
und dem Institut für Elektrowerkstoffe Freiburg i. Br.
(Z. Naturforschg. 16 a, 1200—1205 [1961]; eingegangen am 23. August 1961)

Im Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 4 MHz wurden die Dielektrizitätskonstanten ϵ_{is} der normalflüssigen Phase und die Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 der kristallinflüssigen Phasen von 4,4-Di-*n*-propyloxy-, -butyloxy-, -hexyloxy- und -heptyloxy-azoxybenzol gemessen. ϵ_1' zeigt eine charakteristische Dispersion; die entsprechenden Verluste ϵ_1'' wurden ebenfalls beobachtet. ϵ_2' weist dagegen keinerlei Anzeichen von Dispersion auf. Die Ergebnisse lassen sich aus der molekular-statistischen Theorie der dielektrischen Eigenschaften nematischer Phasen quantitativ erklären.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften kristallinflüssiger Phasen¹⁻³ haben wir die Dielektrizitätskonstante (DK) der isotropflüssigen Phase ϵ'_{is} und die Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ'_1 und ϵ'_2 (parallel und senkrecht zur Achse der kristallinflüssigen Ordnung) sowie die entsprechenden dielektrischen Verluste bei fünf verschiedenen Frequenzen zwischen 100 kHz und 4 MHz an vier verschiedenen 4,4'-Di-*n*-alkyloxy-azoxybenzolen, Homologen des Azoxyanisols, gemessen. Apparatur und Meßmethode sind in der vorhergegangenen Veröffentlichung³ beschrieben. Die Substanzen wurden durch elektrolytische Reduktion der entsprechenden 1-Nitro-4-alkyloxy-benzole⁴ hergestellt und durch Adsorption an Al₂O₃ mit anschließendem Umkristallisieren aus einem Benzol-Methanol-Gemisch gereinigt. Tab. 1 bringt die Phasenumwandlungstemperaturen.

-alkyl-	Schmelzpunkt °C	Umwandlungspunkt smektisch/ nematisch	Klärpunkt
-propyl-	115 (116)		124,9 (122)
-butyl-	103 (107)		137,4 (134)
-hexyl-	80,5 (81)		128,0 (127)
-heptyl-	74 (74)	95,3 (92)	124,1 (122,5)

Tab. 1. 4,4'-Di-*n*-alkyloxy-azoxybenzole
Phasenumwandlungspunkte (in Klammern: Werte nach ⁴).

Ergebnisse

Die für die ϵ_1 - und ϵ_2 -Messungen benötigte vollständige Homogenisierung der nematischen Phasen wurde bei allen Substanzen durch ein homogenes Magnetfeld von 2000 Gauß erzielt. Die nematischen

DK-Werte ϵ'_1 und ϵ'_2 waren — ebenso wie ϵ'_{is} — innerhalb der Streufehlergrenzen exakt reproduzierbar und unabhängig davon, ob die Meßtemperatur steigend oder fallend, mit oder ohne Magnetfeld eingestellt wurde. Die ϵ' -Streufehler betragen $\pm 0,05\%$ für 100 bis 650 kHz, $0,1\%$ für 1,6 MHz und $0,15\%$ für 4 MHz. Mit der Eichungsgenauigkeit haben die ϵ' -Werte einen Gesamtfehler von $\pm 0,5\%$, die direkt (durch 90°-Drehung des Magnetfeldes) gemessenen $\Delta\epsilon'$ -Werte einen solchen von $\pm 1\%$ ($\Delta\epsilon' = \epsilon'_1 - \epsilon'_2$).

Die Verlustmessungen sind weniger genau, weil die Substanzen in den Bereichen, in denen keinerlei DK-Dispersion festzustellen ist, einen unregelmäßig schwankenden „Nullverlust“ von der Größenordnung 0,001 bis 0,01 (bezogen auf ϵ'') zeigen, den wir auch bei Azoxyanisol beobachtet hatten³. Seine Größe hängt von der Aufenthaltsdauer der Substanz in der Meßzelle ab und scheint durch irgendwelche Ionenverunreinigungen bedingt zu sein. Dieser „Nullverlust“ ist bei den ϵ_{is} - und ϵ_2 -Messungen allein vorhanden. Bei den ϵ_1 -Messungen, bei denen man eine recht deutliche Dispersion beobachtet, überlagert sich ihm ein um mehr als eine Größenordnung stärkerer Verlust mit eindeutiger Frequenz- und Temperaturabhängigkeit, den wir als den eigentlichen Dipolverlust der Substanz ansehen. Um ihn von dem in der Orientierung 1 gemessenen Gesamtverlust abzutrennen, ziehen wir von diesem den bei der gleichen Temperatur und Frequenz gemessenen ϵ_2'' -Wert als „Nullverlust“ ab, da letzterer für die 1-Richtung

¹ W. MAIER, G. BARTH u. H. E. WIEHL, Z. Elektrochem. 58, 674 [1954].
² W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. 16 a, 262 [1961].
³ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. 16 a, 470 [1961].
⁴ R. GABLER, Über den Einfluß des Molekülbaus auf die kristallinflüssigen Eigenschaften von Kohlenstoffverbindungen, Verlag M. Dittert & Co., Dresden 1939.



in diesem Fall ja nicht direkt gemessen werden kann. Der Differenzbetrag ist der im folgenden mit ϵ_1'' bezeichnete eigentliche Dipolverlust der Substanz. Er hat eine Genauigkeit von $\pm (4\% + 5 \cdot 10^{-3})$.

Bei der Heptyl-Verbindung konnten zum ersten Mal angenäherte Werte ϵ_1 und ϵ_2 einer smektischen Phase gemessen werden. Die dazu notwendige Homogenisierung wurde durch langsames Abkühlen einer in der nematischen Phase geordneten Schicht bei dauernd vorhandenem Magnetfeld erzielt. Es kam dabei im wesentlichen darauf an, die Abkühlung in dem ersten 1/10-Grad-Temperaturintervall der smektischen Phase langsam genug durchzuführen. Mit 10^{-2} Grad/min erhielten wir bei 2200 Gauß homogen geordnete Schichten, an denen die im folgenden durch $\tilde{\epsilon}$ gekennzeichneten Näherungswerte gemessen wurden. Daß keine vollständige Homogenisierung vorlag, war an den geringen, aber durchaus meßbaren DK-Änderungen zu erkennen, die bei weiterer Vergrößerung des Magnetfelds noch auftraten. Die bei der smektischen Phase angegebenen Verluste $\tilde{\epsilon}_1''$ und $\tilde{\epsilon}_2''$ sind die gemessenen Werte nach Elimination des Eigenverlustes der leeren Zelle (+ Zuleitung), enthalten also noch die oben diskutierten „Nullverluste“.

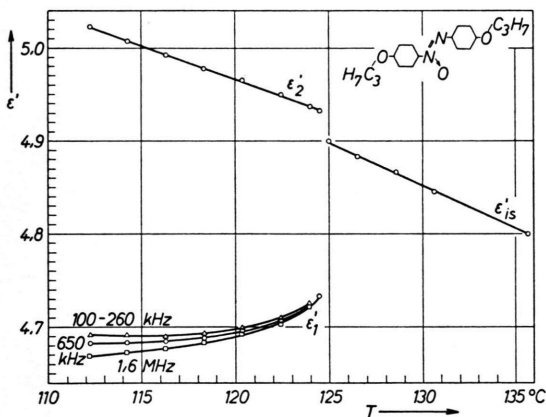


Abb. 1. 4,4'-Di-n-propyloxy-azoxybenzol. Die Dielektrizitätskonstanten ϵ_1' , ϵ_2' und ϵ_{is}' .

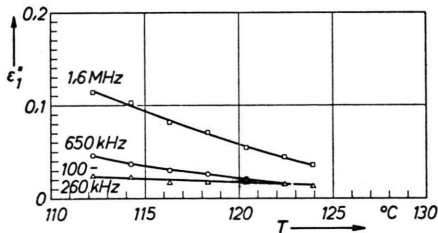


Abb. 2. 4,4'-Di-n-propyloxy-azoxybenzol. Der dielektrische Verlustfaktor ϵ_1'' .

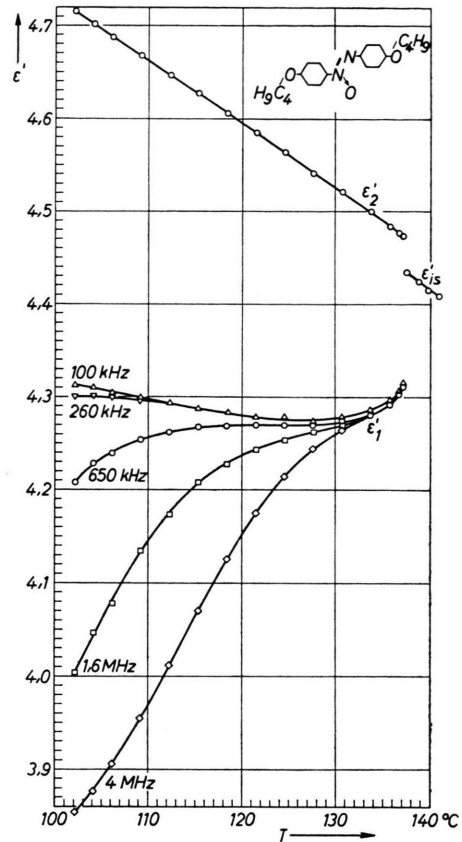


Abb. 3. 4,4'-Di-n-butyloxy-azoxybenzol. Die Dielektrizitätskonstanten ϵ_1' , ϵ_2' und ϵ_{is}' .

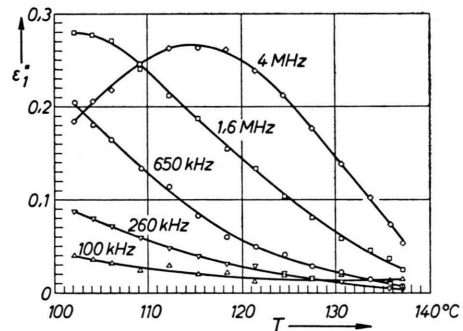


Abb. 4. 4,4'-Di-n-butyloxy-azoxybenzol. Der dielektrische Verlustfaktor ϵ_1'' .

Von allen Substanzen, mit Ausnahme der Propylverbindung, wurden zwei voneinander unabhängige Meßreihen (zwei jeweils neu gereinigte Substanzfüllungen) aufgenommen; die entsprechenden Meßpunkte sind in den nachfolgenden Abbildungen unterschiedslos eingezeichnet, da sie auf exakt denselben Kurven liegen.

Die Abb. 1 bis 8 bringen die Ergebnisse.

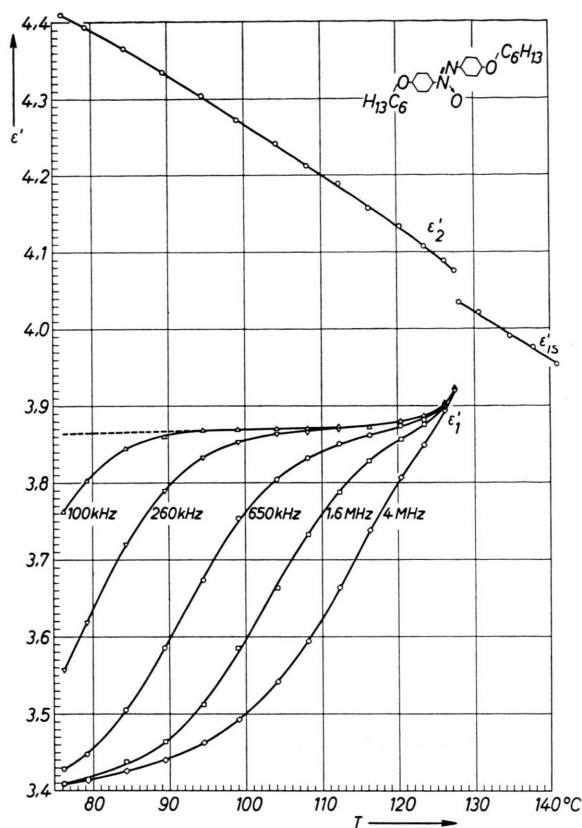


Abb. 5. 4,4'-Di-*n*-hexyloxy-azoxybenzol.
Die Dielektrizitätskonstanten ϵ'_1 , ϵ'_2 und ϵ'_{is} .

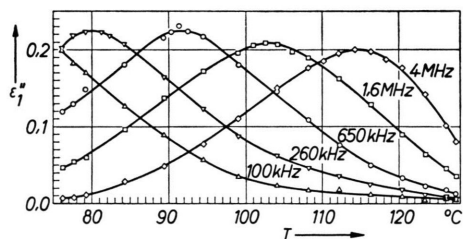


Abb. 6. 4,4'-Di-*n*-hexyloxy-azoxybenzol.
Der dielektrische Verlustfaktor ϵ''_1 .

Diskussion

Wie bei Azoxyanisol³, so resultiert auch hier die beobachtete negative dielektrische Anisotropie ($\epsilon'_1 < \epsilon'_2$) aus der Überlagerung einer positiven Anisotropie der Verschiebungspolarisation (langgestreckte Molekülform) und einer dem Betrage nach etwas größeren negativen Anisotropie der Orientierungspolarisation (große Querkomponente des permanenten Dipolmoments). Die Ergebnisse lassen sich an Hand der für ϵ'_1 und ϵ'_2 aufgestellten

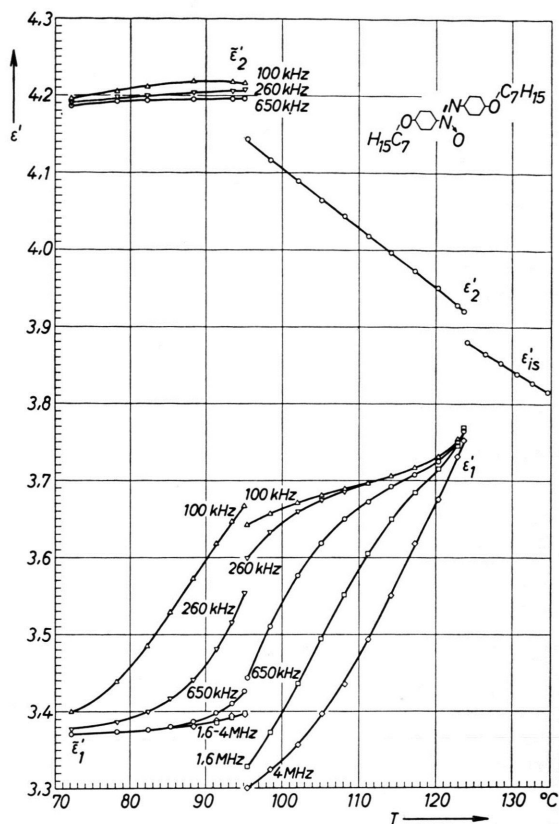


Abb. 7. 4,4'-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol.
Die Dielektrizitätskonstanten ϵ'_1 , ϵ'_2 und ϵ'_{is} .

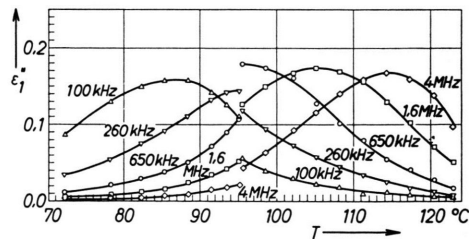


Abb. 8. 4,4'-Di-*n*-heptyloxy-azoxybenzol.
Der dielektrische Verlustfaktor ϵ''_1 .

theoretischen Beziehungen² genau so diskutieren, wie dies für Azoxyanisol³ und einige Azophenol-äther⁵ geschehen ist. Wir beschränken uns hier jedoch auf eine Diskussion des neuen Phänomens, der ϵ_1 -Dispersion im Radiofrequenzgebiet. Zur quantitativen Behandlung benötigen wir die Kenntnis des Winkels β , unter dem das effektive permanente Gesamtmoment des Moleküls zur Moleküllängsachse steht^{2, 3}.

⁵ W. MAIER U. G. MEIER. Z. Elektrochem. **65**, 556 [1961].

a) Orientierung des permanenten Dipolmoments im Molekül

β läßt sich aus der für die statische DK-Anisotropie $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ abgeleiteten² Beziehung (1) bestimmen:

$$\Delta\epsilon = 4\pi N h F \left[\Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right] S. \quad (1)$$

$N = N_L \rho / M$; h , F und S sind bekannt bzw. berechenbar (bez. Einzelheiten vgl.³ und⁵).

Wir greifen die Hexylverbindung heraus: Bei 108,8 °C und 100 kHz, wo auch ϵ_1 praktisch noch den „statischen“ Wert hat, ist $\Delta\epsilon = -0,337$. Die mittlere Polarisierbarkeit des *p*-Azoxyanisols beträgt³ $\bar{\alpha} = 330 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Für die Hexylverbindung ergibt sich so unter Berücksichtigung des Beitrags der zusätzlichen CH_2 -Gruppen der Wert $\bar{\alpha} = 526 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Damit erhält man aus ϵ_{is} nach der ONSAGER-Formel das permanente Dipolmoment $\mu = 2,38 \text{ D}$. Die Polarisierbarkeitsanisotropie der entsprechenden Azo-Verbindung wurde in⁵ zu $\Delta\alpha = 321 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ bestimmt. Setzt man diesen Wert auch für die Azoxy-Verbindung an, so ergibt sich der Winkel β nach (1) zu $\beta = 72^\circ$. Beim Azoxyanisol hatten wir $\beta = 64^\circ$ gefunden³. Die Vergrößerung des Winkels ist als Folge der Verlängerung des Moleküls durch die Alkylketten nach dem Kalottenmodell zu erwarten.

b) ϵ_1 -Dispersion

Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen ist der Nachweis einer Dispersion der Haupt-DK ϵ_1 in einem Frequenzbereich, in welchem sich in den 2-Richtungen noch keinerlei Dispersion bemerkbar macht. Ein solches Verhalten hatten wir schon auf Grund der einfachen molekular-statistischen Theorie vermutet² und hatten bei 4,4'-Di-methoxy-azoxybenzol auch schwache Anzeichen dafür beobachtet³. Nach unseren Vorstellungen enthält die parallel zur optischen Achse (ϵ_1 -Messung) gerichtete dielektrische Polarisation einen speziellen Dipolorientierungsanteil, der mit einer wesentlich längeren Relaxationszeit behaftet sein muß als die übrigen Dipolorientierungsbeiträge. Dieser Anteil ist der Beitrag der in die Moleküllängsachse fallenden Komponente des mit dem Molekülumpf starr verbundenen Moments der Azoxy-Gruppe, der sich im Verbands der nematischen Molekülordnung nur durch ein 180°-Umklap-

pen um eine Molekülquerachse in die Gleichgewichtsverteilung einspielen kann, wobei das zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential zu überwinden ist, das für das Zustandekommen der nematischen Phase verantwortlich ist⁶. Die übrigen Dipolanteile können sich dagegen über andere Freiheitsgrade (wie z. B. Drehungen um die Moleküllängsachse, bzw. um Achsen innerer Drehbeweglichkeit) einstellen, wofür Orientierungsmechanismen maßgebend sind, wie sie auch für gewöhnliche Flüssigkeiten zutreffen und die zu wesentlich kürzeren Relaxationszeiten führen. Dies gilt insbesondere auch für die gesamte Orientierungspolarisation in 2-Richtung.

Daß die hier beobachtete ϵ_1 -Dispersion tatsächlich in der eben beschriebenen Weise zu deuten ist, läßt sich quantitativ beweisen. Wir benutzen dazu die an der Hexylverbindung erhaltenen Ergebnisse: Unterhalb 76,2° fallen die 1,6 MHz- und 4,0 MHz-Werte zusammen (vgl. Abb. 5), stellen also die nach Durchlaufen der ersten Dispersionsstufe vorliegenden ϵ_1' -Werte dar (ϵ_∞ -Werte bezüglich dieser niederfrequenten Relaxation). Sie seien mit $(\epsilon_1)_I$ bezeichnet. Den statischen ϵ_1 -Wert, $(\epsilon_1)_0$, erhält man für 76,2 °C durch die in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnete Extrapolation des linearen Teils der 100 kHz-Kurve (annähernd lineare Temperaturabhängigkeit ist — die Umgebung des Klärpunktes ausgenommen — ein Kennzeichen für das Fehlen von Dispersion). Das Experiment liefert für die erste ϵ_1' -Dispersionsstufe so den Wert

$$(\epsilon_1)_0 - (\epsilon_1)_I = 0,455 \quad (\text{für } 76,2^\circ \text{C}).$$

Nach der Theorie gilt²:

$$(\epsilon_1)_0 - (\epsilon_1)_I = 4\pi N h F^2 \frac{\mu_M^2 \cos^2 \gamma}{3kT} (1 + 2S). \quad (2)$$

$\mu_M \cos \gamma$ ist die in Richtung der Moleküllängsachse (ζ -Achse⁶) liegende Komponente des mit dem Molekülumpf starr verbundenen Moments μ_M der Azoxy-Gruppe, d. h. diejenige μ -Komponente, die die ϵ_1 -Dispersion verursacht. Wir setzen für μ_M den Wert des Azoxybenzol-Dipolmoments ein ($\mu = 1,70 \text{ D}$ nach⁷), bestimmen den Winkel zwischen Moleküllängsachse und „para-Achse“ der Benzolringe aus Kalottenmodellen zu 11° und erhalten so mit $\mu = 2,38 \text{ D}$ und $\beta = 72^\circ$ (s. o.) den Winkel γ zu 67° (vgl.³).

Mit diesen Daten erhält man nach (2):

$$(\epsilon_1)_0 - (\epsilon_1)_I = 0,32.$$

⁶ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforschg. **14 a**, 882 [1959]; **15 a**, 287 [1960].

⁷ K. A. GEHRKENS u. E. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **500**, 296 [1933].

Bei dieser Berechnung ist die mit dem ϵ_1' -Abfall verbundene Änderung des inneren Feldes noch nicht berücksichtigt [h und F wurden in (2) mit der statischen DK berechnet]. Sie führt zu einer zusätzlichen Verkleinerung von ϵ_1' . Diese bestimmen wir näherungsweise zu $\delta = -0,11$, indem wir die Verkleinerung von ϵ_1' ermitteln, die sich nach der Theorie² ergibt, wenn man iterativ verfährt und in der ϵ_1' -Gleichung [Gl. (12) in²] die Größen h und F mit einer mittleren DK berechnet, die um den Betrag der jeweils erhaltenen Dispersionsstufe verringert ist. Als endgültigen Wert für die erste ϵ_1' -Dispersionsstufe erhalten wir somit

$$(\epsilon_1)_0 - (\epsilon_1)_I = 0,43 \quad (\text{für } 76,2^\circ \text{C}).$$

Wir halten die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 0,455 für gut genug, um sie als Stütze für die oben gegebene Interpretation der beobachteten ϵ_1 -Dispersion zu werten.

c) Allgemeiner Überblick über die Frequenzabhängigkeit von ϵ_1' und ϵ_2'

In Anbetracht der hier vorliegenden besonderen Verhältnisse ist es gerechtfertigt, in Abb. 9 in stark hypothetischer Form den allgemeinen Verlauf der

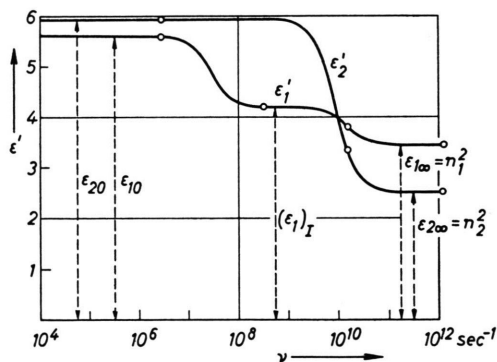


Abb. 9. Vermutliche Frequenzabhängigkeit von ϵ_1' und ϵ_2' .

Frequenzabhängigkeit von ϵ_1' und ϵ_2' zu skizzieren, wie wir ihn uns auf Grund der theoretischen Überlegungen² und der in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Ergebnisse vorstellen. Die eingezeichneten Meßpunkte sind die des 4,4'-Di-methoxy-azoxybenzols bei etwa 118°C . Die ϵ_2' -Dispersion und die zweite ϵ_1' -Dispersionsstufe sind in den nach den Messungen von CARR und SPENCE⁸ zu vermutenden Frequenzbereich gelegt worden. Für $(\epsilon_1)_\infty$ und

$(\epsilon_2)_\infty$ sind Werte eingesetzt, die sich aus den Brechungsindexmessungen von CHATELAIN⁹ ergeben, wenn man die im Sichtbaren gemessenen Werte nach unendlich langen Wellen extrapoliert und die Ultrarotdispersionsstufe durch einen Zuschlag berücksichtigt, der 10% der Elektronenpolarisierbarkeit entspricht.

d) Relaxationszeit und Alkylkettenlänge

Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen erkennen, daß die Relaxationszeit der niederfrequenten ϵ_1 -Dispersion der homologen Reihe der 4,4'-Di-n-alkyloxy-azoxybenzole mit steigender Alkylkettenlänge zunimmt, wie dies auf Grund der oben gegebenen Deutung auch zu erwarten ist. Wir sind z. Zt. mit einer Ausdehnung des Frequenzbereichs unserer Apparatur beschäftigt, um diesen Zusammenhang genauer feststellen zu können.

e) Smektische Phase

In der smektischen Phase der Heptyl-Verbindung zeigt sich eine ähnliche niederfrequente $\tilde{\epsilon}_1$ -Dispersion wie in der nematischen Phase (s. Abb. 7 und 8). Gleichzeitig wird hier auch eine schwache $\tilde{\epsilon}_2$ -Dispersion beobachtet, die aber sehr wahrscheinlich auf die mangelhafte Homogenität der makroskopischen Orientierung der smektischen Schichten zurückzuführen ist, als deren Folge den $\tilde{\epsilon}_2$ -Werten ein kleiner Anteil von $\tilde{\epsilon}_1$ -Dispersion „beigemischt“ ist. Abb. 7 und 8 lassen deutlich erkennen, daß die Relaxationszeit sich beim Übergang von der nematischen Phase zur smektischen Phase sprunghaft um einen kleinen Betrag vergrößert.

Schluß

Nach den hier vorgelegten Untersuchungen zeigt eine homogen orientierte kristallin-flüssige Schicht im Bereich der Radiofrequenzen eine bemerkenswerte dielektrische Anisotropie von der Art, daß in Richtung der Symmetrieachse (optische Achse) eine Dispersion und die damit verbundenen Verluste beobachtet werden, während die DK in den zur optischen Achse senkrechten Richtungen keine Dispersion aufweist. Die Erscheinungen können auf Grund eines einfachen molekular-statistischen Modells quantitativ erklärt werden. Sie sind nicht nur für die Deutung der dielektrischen Eigenschaften nematischer Pha-

⁸ E. F. CARR u. R. D. SPENCE, J. Chem. Phys. **22**, 1481 [1954].

⁹ P. CHATELAIN, Thèses, Paris 1937.

sen von Interesse, sondern dürften ganz allgemein für das Problem der dielektrischen Relaxationserscheinungen in Flüssigkeiten von Bedeutung sein, da hier ein Fall vorliegt, bei dem die mit einer „End-über-End-Drehung“ eines langgestreckten Moleküls verbundene Relaxation deutlich von der mit ande-

ren Drehmöglichkeiten verknüpften Relaxation getrennt ist.

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br. durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Beihilfen.

Eine Erweiterung der kinematischen Theorie zur Beschreibung von Elektroneninterferenzen an Kristallen

Von H. FENGLER

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft *, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforschg. 16 a, 1205—1214 [1961]; eingegangen am 3. Juni 1961)

Mathematisch stellt die kinematische Theorie der Elektroneninterferenzen an Kristallen den 1. Term in der Bornschen Entwicklung dar (1. Bornsche Näherung). In dieser Arbeit wird das 2. Näherungsglied ausgerechnet; zunächst für beliebige Kristallgestalt und dann für einen kugelförmigen Kristall sowie für die nach zwei Richtungen unendlich ausgedehnte Kristallplatte.

Zur Beschreibung der Elektronenstreuung an Kristallen gibt es zwei Theorien: die kinematische und die dynamische Theorie. Die kinematische Theorie nimmt an, daß die Streuwellen nur durch die einfallende Welle entstanden sind und daß sie weder untereinander noch mit der Primärwelle und dem Kristallpotential in Wechselwirkung stehen. Insbesondere werden alle Mehrfachstreuungen vernachlässigt, die eine durch die Primärwelle erregte Streuwelle im Kristall erleiden kann. Daher ist die Anwendung dieser Theorie auf kleine Kristalle beschränkt. Die dynamische Theorie behandelt die Elektronenbeugung an einer nach zwei Dimensionen unendlich ausgedehnten Kristallplatte. Der Zustand im Kristall wird durch eine Überlagerung unendlich vieler Blochscher Wellenfelder dargestellt, die durch Stetigkeitsforderungen auf den Begrenzungsflächen der Kristallplatte mit der Primärwelle und den unendlich vielen Streuwellen im Außenraum verknüpft sind. Zur Bestimmung der Wellenfelder im Kristall und damit der Amplituden der Streuwellen müßte ein unendliches lineares Gleichungssystem gelöst werden. Die Aufgabe ist mathematisch nicht streng zu lösen, und das Gleichungssystem wird auf endlich viele Gleichungen reduziert. Oft kann man sich auf ein System aus zwei Gleichungen beschränken — auf den „Zweistrahlfall“. Man nimmt dabei an, daß im

Kristall nur zwei Wellenfelder und im Außenraum neben der Primärwelle nur eine Streuwelle mit großer Amplitude auftreten, während die Amplituden aller möglichen anderen Streuwellen vernachlässigbar klein sein sollen. Die Wechselwirkung beider Wellenfelder im Kristall wird berücksichtigt. Es gibt nun Experimente, die weder durch die kinematische Theorie noch durch den Zweistrahlfall der dynamischen Theorie beschrieben werden können; nämlich die durch „Umweganregung“ verursachten Intensitäts- und Lagenanomalien (vgl. z. B. ^{1,2} und dort angegebene Literatur). Umweganregung bezeichnet den Vorgang, daß in eine feste Richtung Intensität nicht nur aus der Primärwelle gelangt, sondern auch aus anderen Streuwellen. Um diese Experimente mit der dynamischen Theorie zu behandeln, müßte man mindestens zum Dreistrahlfall übergehen. Deutungsversuche nach der dynamischen Theorie wurden unternommen ³⁻⁵. In dieser Arbeit wird eine Deutung durch Erweiterung der kinematischen Theorie versucht. Mathematisch ist diese die 1. Näherung im Bornschen Verfahren. Es handelt sich also um die Diskussion der höheren Bornschen Näherungen. Im Abschnitt A wird das Bornsche Verfahren für einen Kristall von endlicher Ausdehnung erläutert. Der Abschnitt B enthält eine genauere Untersuchung der 2. Näherung für beliebige Kristallgestalt (B, 1), für

* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ CHR. MENZEL-KOPP, Ann. Phys., Lpz. (6) 9, 259 [1951].

² H. PFISTER, Ann. Phys., Lpz. (6) 11, 239 [1953].

³ E. FUES u. E. H. WAGNER, Z. Naturforschg. 6 a, 1, 79 [1951].

⁴ E. H. WAGNER, Z. Naturforschg. 6 a, 133 [1951].

⁵ K. KAMBE, J. Phys. Soc. Japan 12, 13 [1957], dort weitere Literatur.