

ren. Die lageabhängigen Banden seien als COH-Deformationsbewegungen gedeutet, obwohl nicht auszuschließen ist, daß auch CC-Valenzschwingungen beteiligt sind. Darüber hinaus darf nicht außer Acht bleiben, daß selbst durch Schwingungskopplung eine kontinuierliche Änderung des Charakters einer Frequenz mit variierender Halogensubstitution erwartet werden kann. Die Infrarotspektren fast aller Pentaerythritthalogenide sind durch zwei starke Banden zwischen 900 und 800 cm^{-1} gekennzeichnet. Diejenige mit der höheren Wellenzahl ist unabhängig von der Masse der Halogenatome und tritt nur dann auf, wenn in der Molekel die OH-Gruppe vorliegt. Sie kann daher als von der Schaukelschwingung der CH_2OH -Gruppe herrührend angesehen werden. Die Bande mit der kleineren Wellenzahl findet sich indessen nur in den halogenhaltigen Ver-

bindungen und ist masseempfindlich. Folglich entspricht sie der Schaukelschwingung der CH_2X -Gruppen.

Das Gebiet unterhalb 800 cm^{-1} ist durch sehr breite Banden bei ca. 650 cm^{-1} charakterisiert; sie sind vermutlich auf Torsionsschwingungen der CCOH-Gruppen zurückzuführen. In den gleichen Bereich fallen auch die CX-Valenzschwingungen, die demzufolge teilweise überdeckt werden. Nur bei den Chlor- und Jodverbindungen lassen sich einige Absorptionsbanden als CX-Schwingungen identifizieren. Die Lage der CCl-Schwingungen ist wenig konstant; eine Regelmäßigkeit in den Frequenzverschiebungen läßt sich nicht erkennen. Da bei den CH_2 -Schaukelschwingungen analoge Änderungen feststellbar sind, können beide als gekoppelt betrachtet werden.

Die optischen Konstanten von Kalkspat im Gebiet der Grundschiwingungen

F. MATOSSI und V. HOHLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1516—1524 [1967]; eingegangen am 6. Juni 1967)

The optical constants of calcite in the region of the fundamental frequencies are determined by two methods: (1) from reflectance under nearly normal incidence of two surfaces whose normals are perpendicular and under 45° to the optical axis (for the ordinary ray), or parallel and under 45° to the optical axis (for the extraordinary ray); (2) from reflectance of only one surface using the KRAMERS-KRONIG relation.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten im Absorptionsgebiet gibt es mehrere Möglichkeiten. Bereits 1927 haben MATOSSI und DANE¹ mit Hilfe der DRUDESCHEN Theorie aus dem Reflexionsverhalten zweier verschieden zur optischen Achse orientierter Flächen bei senkrechtem Einfall die Dispersion und Absorption des ordentlichen Strahls von Kalkspat für die starke Bande ω_{14} bei etwa 1480 cm^{-1} (Schwingungsrasse E_u) bestimmt. SIMON² entwickelte die Zweiwinkelmethode, die sich jedoch nur für isotrope Medien eignet. ROBINSON und PRICE³ vereinfachten die Methode durch Beschränkung auf die Messung des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Einfall, was zwar einerseits durch die notwendige Benutzung der KRAMERS-KRONIG-Beziehung eine erhebliche mathematische Komplikation mit sich

bringt, andererseits jedoch diese Methode auf anisotrope Kristalle anwendbar macht.

Hier werden die „Zweiflächenmethode“ und die „ROBINSON-PRICE-Methode“ außer auf die bereits erwähnte Hauptbande auch auf die Grundschiwingung ω_7 des außerordentlichen Strahls bei etwa 875 cm^{-1} (A_{2u}) und die schwache Reflexionsbande $\omega_{15} = 712 \text{ cm}^{-1}$ (E_u) angewandt.

Theorie der Zweiflächenmethode

Diese Theorie stammt schon von DRUDE⁴ und soll hier kurz wiedergegeben werden.

Sei u der Winkel zwischen optischer Achse und reflektierender Fläche, ferner $\sqrt{\alpha}$ und $\sqrt{\gamma}$ die komplexen Normalengeschwindigkeiten des ordentlichen

¹ F. MATOSSI u. F. DANE, Z. Phys. **45**, 501 [1927].

² I. SIMON, J. Opt. Soc. Am. **41**, 336 [1951].

³ T. S. ROBINSON u. W. C. PRICE, Proc. Roy. Soc. London B **65**, 910 [1952]; B **66**, 969 [1953].

⁴ P. DRUDE, Wied. Ann. **32**, 584 [1887].



und außerordentlichen Strahls, dann berechnet sich für senkrechten Einfall das Reflexionsvermögen des außerordentlichen Strahls zu

$$R_u = |(1 - \sqrt{p\alpha + q\gamma}) / (1 + \sqrt{p\alpha + q\gamma})|^2 \quad (1)$$

mit $p = \sin^2 u$ und $q = \cos^2 u$; dabei ist der elektrische Vektor E der linear polarisierten Strahlung als parallel zum Hauptschnitt angenommen. Steht E senkrecht auf dem Hauptschnitt, so gilt für den ordentlichen Strahl

$$R_u' = |(1 - \sqrt{\alpha}) / (1 + \sqrt{\alpha})|^2 \quad (2)$$

unabhängig von u . Diese Beziehungen sind bis zu einem Einfallswinkel von 10° genügend genau erfüllt.

Die den Banden ω_{14} und ω_{15} entsprechenden Schwingungen erfolgen senkrecht zur optischen Achse. Das Reflexionsvermögen in diesen Banden

kann deshalb für eine senkrecht zur Achse geschnittene Fläche in unpolarisiertem Licht gemessen werden. Für die Berechnung des Brechungsindex n_0 und des Absorptionskoeffizienten $k_0 = n_0 \kappa_0$ dieser Banden setzen wir $\alpha = a + i a'$, $|\alpha| = A$ und außerdem $\gamma = c = \text{reell}$. Über die Berechtigung der letzteren Vereinfachung gibt folgende Abschätzung Aufschluß: Gemäß $I = I_0 \exp(-4\pi k d / \lambda)$ folgt für k_e bei einer Probendicke von 0,1 mm selbst bei etwa 80% Absorption des außerordentlichen Strahls im Bereich um $7 \mu\text{m}$ ein Wert von $k_e = \text{etwa } 10^{-2}$. Aus der Beziehung

$$R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad (3)$$

folgt nun, daß bei einem R_e von etwa 4% der Einfluß von k_e auf die Berechnung von n_e kleiner als 10^{-4} ist, eine Korrektur, die weit unter der Meßgenauigkeit liegt.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man dann die Gleichungen

$$R_u' = R_{90} = [1 + A - \sqrt{2(A+a)}] / [1 + A + \sqrt{2(A+a)}], \quad (4)$$

$$R_u = \frac{1 + \sqrt{p^2 A^2 + 2 p q a c + q^2 c^2} - \sqrt{2(\sqrt{p^2 A^2 + 2 p q a c + q^2 c^2} + p a + p c)^{1/2}}}{1 + \sqrt{p^2 A^2 + 2 p q a c + q^2 c^2} + \sqrt{2(\sqrt{p^2 A^2 + 2 p q a c + q^2 c^2} + p a + p c)^{1/2}}} \quad (5)$$

Bei einem 45° -Schnitt vereinfacht sich (5) zu

$$R_{45} = \frac{1 + \sqrt{\frac{1}{2} \sqrt{A^2 + 2 a c + c^2}} - (\sqrt{A^2 + 2 a c + c^2} + a + c)^{1/2}}{1 + \sqrt{\frac{1}{2} \sqrt{A^2 + 2 a c + c^2}} + (\sqrt{A^2 + 2 a c + c^2} + a + c)^{1/2}} \quad (6)$$

Für den komplexen Brechungsindex $\bar{n} = n - i k$ gilt $\bar{n} = 1/\sqrt{\alpha}$. Unter Benutzung der Formel

$$\sqrt{a + i a'} = \sqrt{\frac{1}{2} (a + \sqrt{a^2 + a'^2})} + i \frac{a'}{2\sqrt{\frac{1}{2} (a + \sqrt{a^2 + a'^2})}} \quad (7)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} n_0^2 &= (A+a)/2A^2, & \kappa_0^2 &= (A-a)/(A+a); \\ k_0^2 &= (A-a)/2A^2, & n_e^2 &= 1/c. \end{aligned} \quad (8)$$

Dabei berechnet sich c aus

$$\begin{aligned} R_e = R_{u=0} &= [(1 - \sqrt{c}) / (1 + \sqrt{c})]^2 \\ &= [(n_e - 1) / (n_e + 1)]^2, \end{aligned} \quad (9)$$

und A und a aus (4) und (6). Für A erhält man dabei nach Einführung von $\varrho = (1 - R) / (1 + R)$ die Gleichung 4. Grades

$$r A^4 + s A^3 + t A^2 + v A + w = 0; \quad (10)$$

es ergibt sich dann a aus

$$a = \frac{1}{2} [(1 + A) \varrho_{90}]^2 - A. \quad (11)$$

Die Koeffizienten und Nullstellen des Polynoms (10) wurden nach einer Iterationsmethode von NEWTON-RAPHSON auf der IBM 7040 programmiert und berechnet. Die allgemeinen Ausdrücke für die Koeffizienten sind im Anhang I angegeben.

Aus einer senkrecht und einer unter 45° zur optischen Achse geschnittenen Probe lassen sich demnach die optischen Konstanten bestimmen. Hat man auf diese Weise A und a bestimmt, kann man aus (5) für beliebige Schnitte das Reflexionsvermögen des außerordentlichen Strahls berechnen.

Die der Bande ω_7 entsprechende Schwingung erfolgt parallel zur optischen Achse. Der obige Formalismus läßt sich ohne wesentliche Änderung auch auf diesen Fall anwenden. Der senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Probe entspricht jetzt eine Fläche parallel zur Achse. Außerdem bedeuten jetzt $\gamma = a + i a'$, $|\gamma| = A$ und $\alpha = c = \text{reell}$. Die letztere Annahme ist mit einer Absorption des ordentlichen Strahls bei $11,5 \mu\text{m}$ von etwa 25% gut erfüllt.

Theorie der Robinson-Price-Methode

Diese Methode geht aus von der Beziehung

$$\bar{r} = (\bar{n} - 1)/(\bar{n} + 1). \quad (12)$$

Dabei ist $|\bar{r}| = \sqrt{R}$, wobei R das gemessene Reflexionsvermögen bedeutet. Diese Gleichung läßt sich auch schreiben

$$\bar{r} = |\bar{r}| \exp i \Theta$$

oder $\ln \bar{r} = \ln |\bar{r}| + i \Theta = \ln r + i \Theta, \quad (13)$

wobei Θ den Phasensprung bei der Reflexion bedeutet, der von R abhängig ist. — Nun gilt

$$\ln r(\nu') = \ln r(\infty) - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Theta(\nu)}{\nu - \nu'} d\nu, \quad (14)$$

$$\Theta(\nu') = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln r(\nu)}{\nu - \nu'} d\nu. \quad (15)$$

Diese Dispersionsrelationen erlauben es, aus dem Realteil einer solchen Funktion den Imaginärteil zu berechnen und umgekehrt. Für den Spezialfall (12) sind dies die KRAMERS-KRONIG-Beziehungen. Gleichung (15) kann nach PLASKETT und SCHATZ⁵ auch auf die folgende Form gebracht werden:

$$\Theta(\nu') = \frac{2\nu'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\nu)}{\nu^2 - \nu'^2} d\nu. \quad (16)$$

Aus (12) erhält man nach Trennung von Real- und Imaginärteil

$$n = (1 - r^2)/(1 - 2r \cos \Theta + r^2), \quad (17)$$

$$k = -2r \sin \Theta/(1 - 2r \cos \Theta + r^2). \quad (18)$$

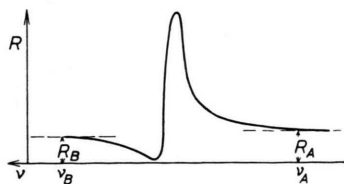


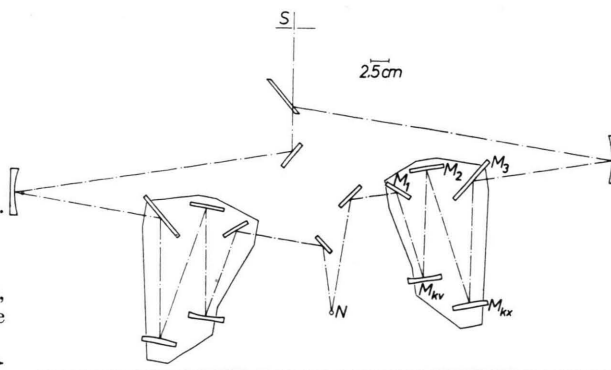
Abb. 1. Zur Definition der Integrationsgrenzen von Gl. (16).

Abb. 2. Strahlengang im Reflexionsgerät. N = NERNST-Brenner, M_{1,2,3} = ebene Spiegel, M_{KV} = Konkavspiegel (Brennweite 34,5 cm), M_{KX} = Konvexspiegel (Brennweite 16,2 cm), S = Spalt.

Aus den letzten drei Beziehungen lassen sich dann die optischen Konstanten mittels der beobachteten Werte von $r = \sqrt{R}$ berechnen. Dazu müßte allerdings das Reflexionsspektrum von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ bekannt sein. Das Problem der unendlichen Integrationsgrenzen haben verschiedene Autoren^{6,7} an einer idealen Reflexionsbande eines harmonischen Oszillators theoretisch untersucht. Sie extrapolieren die Reflexionsbande bis zu konstantem Reflexionsvermögen an den Stellen A und B (Abb. 1) und nehmen an, daß R außerhalb des Intervalls A–B konstant bleibt. Je nach Wahl von A und B und den konstanten Reflexionsanteilen treten Verschiebungen der berechneten Absorptionsmaxima gegen die ideale Bande im Betrag von einigen cm^{-1} auf. Auch ändern sich die Kurvenformen. Da der Phasenwinkel zwischen $-\pi$ und 0 liegen und für $k = 0$ verschwinden sollte, variieren SCHATZ et al. R_A und R_B so lange, bis in genügender Entfernung von der Bande der Phasenwinkel Null wird. Dadurch wird für den von ihnen betrachteten Fall gute Übereinstimmung der berechneten Absorptionsbande mit der idealen erzielt. Ihr Verfahren wird auch hier angewandt. Über die Auswertung des Integrals (16) siehe Anhang II.

Experimentelles

Für die Reflexionsmessungen wurde der IR-Spektrograph von LEITZ benutzt, teils mit Gitter, teils mit NaCl-Prisma. Bei Messungen in polarisierter Strahlung war die Polarisatorstellung um 45° gegen die Vertikale geneigt, um den Einfluß von Apparaturpolarisation auszuschalten und einen horizontalen Verlauf des Untergrunds der Registrierkurven zu erreichen. Um die Mes-



⁵ J. S. PLASKETT u. P. N. SCHATZ, J. Chem. Phys. **38**, 612 [1963].

⁶ H. J. BOWLDEN u. J. K. WILMSHURST, J. Opt. Soc. Am. **53**, 1073 [1963].

⁷ P. M. SCHATZ, S. MAEDA u. K. KOZIMA, J. Chem. Phys. **38**, 2658 [1963].

sungen in parallelem und nahezu senkrecht einfallendem Licht durchzuführen, wurde ein besonderes Reflexionsgerät gebaut.

Der Strahlengang im Reflexionsgerät und seine Einordnung in den Leitz-Spektrographen sind in der Abb. 2 zu sehen. Der Reflexionszusatz besteht aus einem konkaven Spiegel (M_{kv}), einem konvexen (M_{kx}) und drei ebenen Aluminium-Spiegeln ($M_{1,2,3}$), die im Meßbereich ein Reflexionsvermögen von 97% besitzen. Im Brennpunkt von M_{kv} befindet sich der NERNST-Brenner, so daß das auf M_2 fallende Licht parallel ist, soweit es die sphärische Optik erlaubt. M_2 wird für die Reflexionsmessungen durch die Probe ersetzt. Der Einfallswinkel beträgt 10° . Nach BENNETT und KOEHLER⁸ beträgt der durch diese Abweichung vom senkrechten Einfall verursachte Intensitätsfehler weniger als 0,001. Von M_2 gelangt die Strahlung zu M_{kx} , wobei die Entfernung $N-M_3$ gleich der Summe der Brennweite kx von M_{kx} und der Entfernung M_3-M_{kx} sein soll. Dann wird die von M_2 kommende parallele Strahlung an M_{kx} mit solchem Öffnungswinkel reflektiert, als wäre der Reflexionszusatz nicht vorhanden. M_3 lenkt dann die Strahlung in die Richtung des üblichen Strahlengangs. Das Gerät liefert etwa 50% der ursprünglichen Intensität, was zum Teil durch Reflexionsverluste bedingt ist, zum Teil durch die Vergrößerung des Strahlquerschnitts infolge der Verlängerung des Wegs der divergenten Strahlung um 18,42 cm.

Da die Bande ω_{14} im Bereich starker Wasserdampfabsorption liegt, ist es notwendig, im Vergleichsstrahl ein identisches Reflexionsgerät anzubringen. Dadurch und durch sorgfältige Justierung war es möglich, die Wasserdampfbanden innerhalb der Grenzen des Rauschens zum Verschwinden zu bringen.

Es standen drei Kalkspatproben der Fa. Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H., zur Verfügung (senkrecht, unter 45° und parallel zur Achse), auf denen ein Kreis von 3,4 cm Durchmesser ausgeleuchtet wurde. Auf der reflektierenden Seite sind sie optisch klar poliert, auf der Rückseite matt. Ihre Dicken liegen zwischen 0,5 und 2 mm. Es können also weder gerichtete Reflexion von der Rückseite noch störende Interferenzen auftreten.

Bei den Gittermessungen betrug das Auflösungsvermögen $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Da sich aber Gitter- und Prismenmessungen praktisch nicht unterschieden, wurden im allgemeinen die Messungen im Prismenspektrum vorgenommen, insbesondere bei ω_{14} und ω_{15} , wo störende Filterwechsel im Bereich dieser Banden auftraten. Bei ω_7 bezieht sich die Auswertung auf das Gitterspektrum.

Als Fehlergrenzen der Reflexionsmessungen müssen angenommen werden:

$1-2\%$ für $R > 15\%$ bis maximal 20% für $R < 15\%$.

Ergebnisse und Diskussion

Die nach den beiden oben erwähnten Methoden berechneten optischen Konstanten sind neben den anderen für die Rechnung wichtigen Größen in den Tab. 1–3 aufgeführt. Die tabellierten R -Werte sind insofern als absolut anzusehen, als bezüglich der von 100% abweichenden Aluminium-Reflexion und der unvollständigen Polarisation des Polarisators (98%) korrigiert wurde.

Die ROBINSON-PRICE-Methode liefert über den ganzen interessierenden Frequenzbereich Werte für die optischen Konstanten. Die Frequenzabhängigkeit dieser Konstanten ist die im Bereich anomaler Dispersion zu erwartende. Bei den starken Reflexionsbanden ω_{14} und ω_7 erreicht der Brechungsindex an seinen Minima Werte, die in der Größenordnung derer von Metallen liegen.

Maßgebend für die Absorption ist $\varepsilon = 4\pi k\nu$ (ν in cm^{-1}). Da sich die Maxima von k als so schmal erweisen, daß ν in diesem Bereich als konstant angesehen werden kann, legt schon der Verlauf von k die Frequenz des Absorptionsmaximums fest. Die zugehörige Eigenfrequenz fällt jedoch mit dem Maximum von n zusammen. Ein Unterschied in der Frequenzlage macht sich allerdings nur bei den stark absorbierenden Reststrahlbanden bemerkbar und beträgt hier nur $1-2 \text{ cm}^{-1}$. Das Maximum von k liegt im Bereich des Steilanstiegs von n und sitzt in Übereinstimmung mit der Theorie von HAVELOCK⁹ auf der langwelligen Seite des entsprechenden Reflexionsmaximums. Weiter ist bemerkenswert, daß negative Werte von k auftreten, die natürlich keinen physikalischen Sinn haben. Der Grund ist in den Abweichungen der gemessenen Reflexionsbanden von der idealen Gestalt, in der Unsicherheit der Integrationsgrenzen ν_A und ν_B und in den als konstant angenommenen Integralanteilen zu suchen. Mit der Phasenwinkelkorrektur⁷ wird es möglich, die Werte so anzuheben, daß die noch verbleibenden Werte sich nur unwesentlich von Null unterscheiden. Die auf der langwelligen Seite auftretende negative Senke, die auch von anderen Autoren beobachtet wurde¹⁰, konnte aber durch diese Korrektur nicht völlig beseitigt werden. Man vergleiche die mit „korr“ indizierten Spalten der Tabellen 1–3.

⁸ H. E. BENNETT u. W. E. KOEHLER, J. Opt. Soc. Am. **50**, 1 [1960].

⁹ T. H. HAVELOCK, Proc. Roy. Soc. London A **86**, 1 [1912]; A **105**, 488 [1924].

¹⁰ J. K. WILMSHURST u. S. SENDEROFF, J. Chem. Phys. **33**, 1078 [1961].

ν (cm ⁻¹)	R_{90}	R_{45}	R_{45} berech.	Zweiflächen- Methode		Θ (Grad)	$\Theta_{\text{korr.}}$ (Grad)	Robinson-Price-Methode					
				n_0	k_0			n_0	$n_0, \text{korr.}$	k_0	$k_{\text{korr.}}$	$n k_{\text{korr.}}$	$k \nu$ 10 ³ cm ⁻¹
1269	0,178	0,078				8,74	2,84	2,38	2,45	-0,37	-0,12		-0,15
1291	0,193	0,081				8,30	2,38	2,49	2,56	-0,39	-0,11		-0,14
1310	0,208	0,083				8,33	2,38	2,59	2,66	-0,43	-0,12		-0,16
1328	0,228	0,087				8,20	2,23	2,72	2,82	-0,48	-0,13		-0,17
1337	0,238	0,089				8,74	2,75	2,78	2,89	-0,54	-0,17		-0,23
1351	0,271	0,093				9,08	3,08	3,00	3,15	-0,67	-0,24		-0,32
1358	0,291	0,097				9,35	3,34	3,13	3,31	-0,77	-0,29		-0,39
1366	0,316	0,099				9,31	3,29	3,31	3,53	-0,88	-0,33		-0,45
1373	0,344	0,103				9,47	3,44	3,50	3,79	-1,03	-0,40		-0,55
1381	0,390	0,108				9,24	3,19	3,88	4,26	-1,27	-0,48		-0,66
1385	0,417	0,11				9,03	2,98	4,12	4,58	-1,43	-0,52		-0,72
1389	0,454	0,113				8,58	2,52	4,49	5,06	-1,65	-0,54		-0,75
1392	0,495	0,114				7,71	1,65	5,01	5,07	-1,87	-0,55		-0,76
1396	0,539	0,116				6,86	0,79	5,67	6,51	-2,16	-0,58	-1,8	-0,39
1400	0,593	0,12	0,16			5,28	-	6,84	7,67	-2,38	0,40	3,06	0,56
1404	0,648	0,123				3,53	2,55	8,56	8,88	-2,41	1,80	16,0	2,52
1408	0,715	0,125	0,163			2,26	-	8,83	11,32	-2,64	4,09	42,1	5,75
1412	0,782	0,128				-	2,04	8,14	15,02	6,98	4,34	8,02	56,0
1416	0,819	0,132				-	5,18	-	11,28	11,03	4,11	9,95	8,04
1420	0,848	0,135	0,17			-	9,02	-	15,13	5,23	2,16	9,94	6,85
1424	0,866	0,141				-	11,90	-	18,02	2,98	1,39	8,56	5,98
1428	0,876	0,145				-	14,88	-	21,00	1,85	0,96	7,18	5,22
1432	0,880	0,15	0,171			-	17,76	-	23,89	1,28	0,72	6,13	4,61
1436	0,884	0,155				-	20,40	-	26,54	0,95	0,57	5,39	4,16
1441	0,889	0,164				-	22,98	-	29,12	0,72	0,45	4,81	3,79
1445	0,892	0,169	0,19	1,675	7,42	-	24,73	-	30,88	0,61	0,39	4,48	3,57
1449	0,896	0,178		0,628	4,36	-	27,73	-	33,90	0,47	0,32	3,99	3,25
1453	0,901	0,187		0,392	3,72	-	30,05	-	36,22	0,38	0,26	3,68	3,03
1457	0,907	0,199	0,207	0,267	3,15	-	32,03	-	38,21	0,31	0,22	3,45	2,87
1462	0,913	0,222		0,175	2,64	-	34,96	-	41,15	0,25	0,18	3,15	2,65
1466	0,918	0,245		0,134	2,3	-	37,41	-	43,61	0,20	0,15	2,94	2,49
1470	0,921	0,27	0,241	0,113	2,12	-	39,74	-	45,95	0,17	0,13	2,75	2,35
1475	0,921	0,314	0,261	0,096	1,91	-	43,20	-	49,41	0,15	0,11	2,51	2,16
1477	0,921	0,353		0,087	1,79	-	43,98	-	50,20	0,14	0,11	2,46	2,12
1479	0,920	0,383	0,286	0,084	1,73	-	45,80	-	52,02	0,13	0,10	2,36	2,04
1481	0,918	0,432		0,081	1,67	-	47,38	-	53,60	0,13	0,10	2,27	1,97
1483	0,913	0,467	0,309	0,083	1,63	-	48,61	-	54,84	0,13	0,10	2,20	1,92
1488	0,909	0,57		0,08	1,53	-	51,39	-	57,63	0,12	0,10	2,07	1,81
1492	0,902	0,73	0,583	0,079	1,43	-	54,76	-	61,01	0,12	0,09	1,92	1,69
1497	0,896	0,796		0,075	1,31	-	57,92	-	64,18	0,11	0,09	1,80	1,59
1501	0,889	0,812	0,7	0,074	1,23	-	61,09	-	67,30	0,11	0,09	1,69	1,49
1506	0,880	0,819		0,074	1,14	-	64,73	-	71,01	0,11	0,09	1,57	1,39
1510	0,870	0,822	0,75	0,073	1,04	-	68,12	-	74,40	0,11	0,09	1,47	1,31
1515	0,862	0,819	0,77	0,073	0,989	-	71,78	-	78,07	0,10	0,09	1,37	1,22
1519	0,856	0,815	0,805	0,075	0,958	-	76,11	-	82,42	0,10	0,08	1,27	1,13
1524	0,848	0,812		0,074	0,9	-	81,12	-	87,44	0,09	0,08	1,16	1,04
1529	0,837	0,802	0,78	0,078	0,869	-	86,37	-	92,70	0,09	0,08	1,06	0,95
1533	0,818	0,78		0,083	0,815	-	92,04	-	98,38	0,09	0,08	0,96	0,85
1538	0,791	0,756	0,77	0,096	0,8	-	99,93	-	106,28	0,09	0,09	0,83	0,74
1543	0,720	0,683		0,128	0,749	-	108,25	-	114,61	0,12	0,11	0,71	0,63
1548	0,638	0,584	0,62	0,189	0,824	-	116,44	-	122,81	0,15	0,14	0,60	0,53
1552	0,511	0,452		0,287	0,832	-	130,68	-	137,06	0,20	0,19	0,44	0,38
1557	0,304	0,269	0,319	0,535	0,845	-	142,55	-	148,94	0,31	0,30	0,30	0,25
1562	0,167	0,101				-	142,19	-	148,59	0,45	0,44	0,27	0,22
1567	0,117	0,060	0,161			-	148,00	-	154,41	0,52	0,50	0,21	0,17
1572	0,082	0,038				-	140,16	-	146,59	0,60	0,58	0,24	0,20
1577	0,057	0,018				-	141,43	-	147,87	0,65	0,64	0,20	0,17
1582	0,037	0,008				-	133,81	-	140,26	0,73	0,72	0,21	0,18
1587	0,032	0,006				-	126,85	-	133,31	0,77	0,75	0,22	0,20
1592	0,025	0,004				-	126,44	-	132,91	0,80	0,78	0,20	0,18
1602	0,015	0,003				-	118,76	-	125,26	0,86	0,85	0,18	0,17
1613	0,010	0,004				-	109,56	-	116,08	0,91	0,90	0,17	0,16
1623	0,007	0,006				-	100,75	-	107,30	0,95	0,93	0,15	0,15
1634	0,004	0,008				-	86,75	-	93,33	0,99	0,98	0,12	0,12
1644	0,003	0,011				-	63,44	-	69,94	1,04	1,03	0,10	0,10
1686	0,007	0,02				-	18,80	-	25,51	1,17	1,16	0,06	0,08
1724	0,014	0,023				-	7,60	-	14,43	1,26	1,25	0,04	0,07
1785	0,022	0,03				-	2,24	-	9,76	1,34	1,34	0,01	0,06
1852	0,029	0,031				-	1,20	-	8,43	1,41	1,40	0,01	0,07
1923	0,035	0,033				-	0,72	-	6,76	1,46	1,45	0,00	0,06
2000	0,041	0,035				-	1,09	-	6,70	1,50	1,50	-0,01	0,07

Tab. 1. Optische Konstanten von ω_{14} und $\omega_{11} + \omega_{15}$.Daten der Zweiflächenmethode: $R_{A1}=0,97$; $R_e=0,04$; $c=[(1-\sqrt{R_e})/(1+\sqrt{R_e})]^2=0,445$.Daten der ROBINSON-PRICE-Methode: $R_A=0,063$; $R_B=0,061$; $R_{A, \text{korr}}=0,08$; $R_{B, \text{korr}}=0,04$;Integrationsbereich: 625 bis 2950 cm⁻¹.

Die Ergebnisse, die aus der Zweiflächenmethode folgen, reichen nicht aus, die Absorptionsmaxima zu bestimmen. Diese Methode versagt völlig, wenn \approx

Werte unter 1 annimmt. Dies Versagen liegt im wesentlichen an der Unsicherheit der Messungen im Bereich kleiner R -Werte. Die ROBINSON-PRICE-Me-

ν (cm ⁻¹)	R_e	R_{45}	R_{45} berech.	Zweiflächen- Methode		Θ (Grad)	$\Theta_{\text{korr.}}$ (Grad)	Robinson-Price-Methode					
				n_e	k_e			n_e	$n_{e, \text{korr.}}$	k_e	$k_{\text{korr.}}$	$n k_{\text{korr.}}$	$k \nu$ 10 ³ cm ⁻¹
769	0,052	0,063				8,27	— 3,17	1,57	1,58	—0,10	0,04		
787	0,058	0,071				7,78	— 2,71	1,62	1,63	—0,11	0,03	0,05	
806	0,067	0,080				6,44	— 3,29	1,68	1,69	—0,10	0,05		
825	0,075	0,090				6,73	— 2,40	1,74	1,75	—0,12	0,04	0,07	
833	0,084	0,093				6,87	— 2,04	1,80	1,81	—0,13	0,04		
840	0,093	0,095				6,26	— 2,47	1,86	1,87	—0,13	0,05		
842	0,097	0,097				8,05	— 0,61	1,88	1,90	—0,18	0,01	0,02	
845	0,107	0,100				5,30	— 3,29	1,96	1,96	—0,13	0,08	0,16	0,07
847	0,108	0,102				— 1,42	— 9,97	1,97	1,93	0,03	0,24	0,46	0,20
848	0,100	0,104				3,84	— 4,68	1,91	1,91	—0,09	0,10	0,19	0,08
850	0,099	0,105				3,20	— 5,29	1,91	1,90	—0,07	0,12	0,23	0,10
851	0,108	0,107				7,65	— 0,80	1,95	1,97	—0,19	0,02		0,02
855	0,130	0,116				9,14	0,79	2,08	2,12	—0,27	—0,02		
858	0,150	0,123				8,89	0,60	2,20	2,26	—0,31	—0,02	—0,05	
861	0,178	0,133				8,66	0,43	2,39	2,45	—0,36	—0,01		
864	0,220	0,149				9,52	1,36	2,64	2,76	—0,52	—0,07		
866	0,253	0,157				8,03	— 0,10	2,90	3,02	—0,54	0,00	0,00	0,00
867	0,318	0,167				11,74	3,64	3,19	3,54	—1,07	—0,37	—1,30	—0,32
869	0,447	0,184				13,44	5,37	3,77	4,77	—2,12	—1,08	—5,15	—0,94
870	0,636	0,201	0,25			2,79	— 5,25	8,48	7,62	—1,80	3,06	23,3	2,66
871	0,742	0,221		13,35	9,81	— 2,80	— 10,82	12,13	5,17	3,95	6,48	33,5	5,65
872	0,814	0,227	0,262	4,62	8,22	— 3,83	— 11,84	13,68	3,87	8,87	7,72	29,9	6,72
873	0,866	0,264		0,568	3,805	— 8,0	— 15,0	2,5	1,75	8,70	7,85	13,7	6,86
875	0,892	0,353	0,335	0,209	2,51	—26,96	— 34,91	0,51	0,31	4,11	3,15	0,98	2,76
876	0,903	0,522	0,434	0,129	2,205	— 34,80	— 42,72	0,28	0,19	3,16	2,54	0,48	2,22
878	0,91	0,752		0,099	1,79	— 43,05	— 50,94	0,17	0,12	2,52	2,09		1,84
879	0,911	0,819	0,817	0,089	1,675	— 46,76	— 54,64	0,14	0,11	2,30	1,93		1,7
880	0,91	0,854		0,08	1,549	— 51,40	— 59,26	0,12	0,09	2,07	1,75	0,16	1,54
881	0,907	0,871	0,863	0,071	1,4	— 56,33	— 64,18	0,10	0,08	1,86	1,59		1,4
882	0,901	0,876	0,88	0,068	1,284	— 60,52	— 68,35	0,10	0,08	1,70	1,46		1,29
883	0,893	0,872	0,891	0,068	1,185	— 68,12	— 75,93	0,09	0,07	1,47	1,27		1,12
884	0,87	0,852		0,074	1,066	— 80,83	— 88,61	0,08	0,07	1,17	1,02	0,07	0,90
886	0,821	0,796	0,824	0,108	1,091	— 81,26	— 89,01	0,11	0,10	1,15	1,01		0,89
887	0,677	0,617		0,25	1,237	—112,79	—120,51	0,13	0,12	0,65	0,56		0,5
889	0,357	0,297	0,373	1,145	1,025	—132,37	—140,06	0,29	0,28	0,40	0,33		0,29
891	0,162	0,089				—137,54	—145,20	0,47	0,45	0,30	0,25		0,22
892	0,083	0,024	0,137			—140,68	—148,31	0,59	0,58	0,23	0,19		0,17
894	0,042	0,011				—137,86	—145,47	0,71	0,69	0,20	0,16		0,14
895	0,024	0,01				—136,47	—144,05	0,78	0,76	0,17	0,14		0,13
897	0,013	0,011				—124,36	—131,91	0,86	0,84	0,16	0,14		0,13
900	0,007	0,014				— 88,64	— 96,13	0,99	0,96	0,16	0,16		0,14
903	0,006	0,018				— 78,87	— 86,31	1,01	0,99	0,15	0,15		0,14
910	0,005	0,025				— 59,14	— 59,28	1,08	1,06	0,12	0,13		0,12
917	0,006	0,032				— 27,98	— 35,22	1,14	1,13	0,08	0,10		0,09
920	0,007	0,035				— 24,26	— 31,44	1,16	1,14	0,08	0,10		0,09
923	0,008	0,035				— 14,41	— 21,55	1,18	1,17	0,05	0,07		0,06
926	0,01	0,037				— 10,73	— 17,84	1,21	1,20	0,04	0,07		0,07
943	0,015	0,043				— 6,14	— 13,01	1,27	1,26	0,03	0,07		0,07
961	0,019	0,047				— 3,64	— 10,28	1,31	1,31	0,02	0,06		0,06
1000	0,023	0,052				0,53	— 5,69	1,35	1,35	0,00	0,04		0,04
1111	0,032	0,063				3,34	— 1,96	1,43	1,43	—0,03	0,01		0,01
1250	0,036	0,076				3,33	— 1,18	1,46	1,46	—0,03	0,01		

Tab. 2. Optische Konstanten von ω_7 .Daten der Zweiflächenmethode: $R_{A1}=0,972$; $R_0=0,089$; $c=0,293$.Daten der ROBINSON-PRICE-Methode: $R_A=0,041$; $R_B=0,04$; $R_{A, \text{korr}}=0,06$; $R_{B, \text{korr}}=0,04$;Integrationsbereich: 715 bis 1670 cm⁻¹.

thode ist in einem weiteren Frequenzbereich anwendbar. Das liegt zum Teil an der Integration als solcher, die vom idealen Reflexionsverlauf abweichende Meßwerte ausgleicht, und zum anderen daran, daß nur die Messung an einer Fläche benötigt wird, während bei der Zweiflächenmethode die Meßfehler zweier Messungen in die Ergebnisse eingehen, was sich besonders bei kleinen κ -Werten bemerkbar macht. Im Innern des gemeinsamen Gültigkeitsbereichs beider Methoden unterscheiden sich die optischen Konstanten bis zu 15%; der qualitative Verlauf der Frequenzabhängigkeit ist aber der gleiche. Die von RAMADIER-DELBÈS¹¹ nach einer Interferenz-

methode bis an das Gebiet starker Absorption heran beobachteten Werte von n für die Umgebung von ω_{14} schließen sich gut an unsere Werte an.

Die nach ROBINSON-PRICE bestimmten optischen Konstanten wurden in die DRUDESCHEN Formeln eingesetzt und das Reflexionsvermögen für die verschiedenen Flächenorientierungen berechnet. Für die senkrecht und parallel zur optischen Achse geschnittenen Proben stimmen die berechneten Werte mit den gemessenen überein, was nicht verwunderlich ist, da die Bestimmung der optischen Konstanten ja von

¹¹ J. RAMADIER-DELBÈS, C. R. Acad. Sci. Paris **232**, 1194 [1951].

ν cm ⁻¹	R_{90}	R_{45}	R_{45} berech.	Θ (Grad)	$\Theta_{\text{korr.}}$ (Grad)	n_0	$n_0, \text{korr.}$	k_0	$k_{\text{korr.}}$	$nk_{\text{korr.}}$	$k\nu$ 10 ² cm ⁻¹
681	0,071	0,056		7,64	0,86	1,71	1,72	-0,13	-0,01		-0,07
683	0,073	0,058		7,75	1,05	1,72	1,74	-0,13	-0,01		-0,07
688	0,076	0,060	0,108	8,30	1,75	1,74	1,76	-0,15	-0,03		-0,21
693	0,081	0,061		8,54	2,13	1,77	1,79	-0,16	-0,04		-0,28
695	0,083	0,062		8,67	2,31	1,78	1,80	-0,16	-0,04	-0,07	-0,28
698	0,088	0,064		8,80	2,54	1,81	1,84	-0,18	-0,05		-0,35
700	0,091	0,065	0,114	8,70	2,50	1,83	1,86	-0,18	-0,05		-0,35
702	0,096	0,066		9,11	2,95	1,86	1,89	-0,20	-0,06		-0,42
703	0,100	0,067		8,76	2,63	1,89	1,92	-0,20	-0,06		-0,42
704	0,102	0,069		9,71	3,60	1,90	1,93	-0,22	-0,08	-0,15	-0,56
705	0,108	0,071	0,116	9,16	3,07	1,94	1,97	-0,22	-0,07		-0,49
706	0,115	0,076		7,53	1,46	1,99	2,02	-0,20	-0,03	-0,06	-0,24
707	0,129	0,08		6,87	0,82	2,09	2,12	-0,20	-0,02	-0,04	-0,14
708	0,138	0,083	0,123	5,58	-0,44	2,16	2,18	-0,18	0,01	0,02	0,07
709	0,154	0,083		0,23	-5,77	2,29	2,26	0,00	0,21	0,48	1,49
710	0,156	0,077	0,131	-6,76	-12,74	2,27	2,18	0,25	0,45	0,98	3,19
711	0,147	0,07		-11,29	-17,24	2,15	2,05	0,38	0,54	1,11	3,84
712	0,129	0,06	0,125	-15,49	-21,42	1,99	1,89	0,43	0,56	1,06	3,98
713	0,103	0,053		-21,39	-27,30	1,77	1,68	0,46	0,55	0,92	3,92
714	0,074	0,048	0,111	-18,35	-24,24	1,66	1,60	0,30	0,38	0,61	2,72
715	0,059	0,048		-17,33	-23,20	1,58	1,53	0,24	0,31		2,22
716	0,051	0,05	0,102	-10,17	-16,02	1,56	1,53	0,13	0,20	0,31	1,43
717	0,050	0,052		-4,94	-10,77	1,57	1,55	0,06	0,13		0,94
719	0,055	0,054	0,071	-3,00	-8,81	1,61	1,59	0,04	0,12		0,88
721	0,061	0,055		1,45	-4,32	1,65	1,65	-0,02	0,06	0,1	0,43
723	0,064	0,057	0,09	2,91	-2,82	1,67	1,67	-0,04	0,04		0,29
725	0,068	0,059		3,21	-2,49	1,70	1,70	-0,05	0,04	0,07	0,29
729	0,070	0,062	0,1	3,19	-2,43	1,71	1,71	-0,05	0,04		0,29

Tab. 3. Optische Konstanten von ω_{15} (ROBINSON-PRICE-Methode).

Daten der ROBINSON-PRICE-Methode: $R_A=0,063$; $R_B=0,07$; $R_{A, \text{korr}}=0,10$; $R_{B, \text{korr}}=0,055$; $R_{A1}=0,973$;
Integrationsbereich: 625 bis 2950 cm⁻¹.

diesen Flächen ausgeht. Bei der 45°-Fläche [s. Tab. 1–3 unter R_{45} (ber.)] treten nur geringe Unterschiede auf, so lange R größer als 20% ist. Ist R kleiner als 10%, treten Abweichungen bis 100% auf und das berechnete Reflexionsvermögen einer 45°-Fläche wird sogar größer als das der 90°-Fläche, und dies ist natürlich nicht möglich. Aus (3) entnimmt man nun leicht, daß

$$\frac{\partial k / \partial R}{\partial n / \partial R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k} - \frac{1}{n} - \frac{1}{nk} \right)$$

ist, und das bedeutet, daß im allgemeinen bei kleinen n oder k ein Fehler in R sich wesentlich stärker auf k als auf n auswirken muß. Daher müssen die Absolutwerte von k als wesentlich ungenauer als die von n angesehen werden. Damit hängt wohl auch die Diskrepanz der berechneten Absolutwerte von k gegenüber direkten Absorptionsmessungen zusammen. Die berechneten Werte würden selbst in Schichtdicken von 10 μm keine Durchlässigkeit erwarten lassen. Im Gebiet von ω_{14} wurde aber tatsächlich endliche Durchlässigkeit beobachtet. Wie weit diese Diskrepanz durch die Ungenauigkeit der Reflexionswerte verursacht ist, durch unvollständige Polarisation oder durch die Unsicherheit des Integrationsverfahrens, läßt sich zur Zeit nicht aufklären.

Die von ω_{15} verursachte Reflexionsbande gibt ein Maximum von k bei 712,5 cm⁻¹, das mit der in Absorption gefundenen Wellenzahl übereinstimmt¹². Das Maximum von nk , also die Eigenschwingung, liegt bei 711,5 cm⁻¹.

Für ω_7 erhält man ein Hauptmaximum bei 873,5 cm⁻¹ (nk) bzw. 871,5 cm⁻¹ (k), das dem ¹²C-Isotop zukommt, und ein Nebenmaximum bei 847 cm⁻¹, das dem ¹³C-Isotop zugeordnet werden muß¹³. Dies Ergebnis ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Lage der Maxima in direkter Absorptionsmessung¹².

Der Verlauf von $k\nu$ und nk für ω_{14} zeigt ein relativ scharfes Maximum bei 1412 bzw. 1411 cm⁻¹ und eine sehr breite Schulter bei größeren Frequenzen. Auf Grund von Absorptionsmessungen und deren Deutung durch Kombinationsschwingungen¹² ordnen wir 1410 cm⁻¹ einer Kombination zu, nämlich zu $\omega_{11}(E_g) + \omega_{15}(E_u)$, während die Grundschwingung ω_{14} bei 1482 cm⁻¹ angenommen wird. Die integralen Absorptionskoeffizienten $4\pi k\nu d\nu$ sind für die beiden Teilbanden, wie sie in Abb. 3 angedeutet sind, etwa gleich groß, was FERMI-Resonanz vermuten läßt. Für den Dispersionsverlauf ist es aber gleichgültig, wie die auftretenden Banden gedeutet werden. Es ist deshalb kein Widerspruch

¹² V. HOHLER, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1967.

¹³ J. LOUISFERT, C. R. Acad. Sci. Paris **248**, 1150, 1497 [1959].

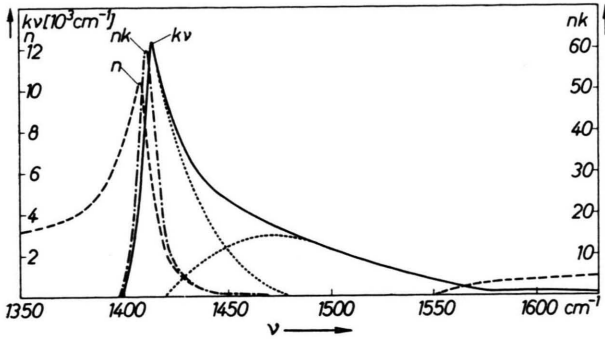


Abb. 3. Optische Konstanten von Kalkspat. Gestrichelt: Brechungsindex n , ausgezogen: kv , strich-punktiert: nk , punktiert: mögliche Aufteilung von kv in zwei Komponenten.

zur Annahme von 1482 cm^{-1} als Grundschiwingung, daß KETELAAR¹⁴ aus der KETTELER–HELMHOLTZschen Dispersionsformel für die darin auftretende Eigenfrequenz aus dem Dispersionsverlauf außerhalb des Gebiets starker Absorption den Wert 1410 cm^{-1} erhalten hat.

Eine weitere Bestätigung der Bestimmung der Eigenfrequenzen ω_0 erhält man aus der Tatsache, daß der Brechungsindex an der Stelle $\omega = \omega_0$ den

Wert n_∞ annehmen muß, wobei sich der Index ∞ auf unendlich hohe Frequenz bezieht. Den Wert von n_∞ kann man gemäß der Beziehung

$$n = n_\infty + a/(\omega_0^2 - \omega^2) \quad (a = \text{const}),$$

die außerhalb des Absorptionsgebiets genügend genau gültig ist, dadurch gewinnen, daß man in einer Darstellung von n gegen $1/(\omega^2 - \omega_0^2)$ auf die Abszisse Null extrapoliert. Diese Extrapolation hat sich bei unseren Messungen mit genügender Zuverlässigkeit durchführen lassen. Daraus ergeben sich für die Frequenzen, für die $n = n_\infty$ ist, die Werte $\omega_{15} = 712 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_7 = 873,5 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{14} = 1421 \text{ cm}^{-1}$, was als sehr gute Übereinstimmung angesehen werden kann, auch für ω_{14} , wo die Genauigkeit der Daten an und für sich geringer ist. Natürlich ist es auch hier gleichgültig, in welcher Weise die auftretenden Dispersions-Eigenfrequenzen im System der Eigenfrequenzen des Kalkspats gedeutet werden. Gleichzeitig ist die erwähnte Übereinstimmung eine Kontrolle der Zuverlässigkeit der Werte für den Brechungsindex.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Anhang

I. Die Koeffizienten der Gleichung 4. Grades

$$r A^4 + s A^3 + t A^2 + v A + w = 0. \quad (10)$$

Sie lauten mit

$$\varrho_{45} = (1 - R_{45}) / (1 + R_{45}) \quad \text{und} \quad \varrho_{90} = (1 - R_{90}) / (1 + R_{90}) :$$

$$r = \varrho_{45}^4 \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 c^2 + \frac{1}{2} \varrho_{90}^2 c \right) + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 - 2 \varrho_{45}^2 \left(\frac{1}{4} \varrho_{90}^2 + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 c \right),$$

$$s = \varrho_{45}^4 \left(\varrho_{90}^4 c^2 - \varrho_{90}^2 (c^2 - c) - c \right) + \varrho_{90}^4 - \varrho_{90}^2 - 2 \varrho_{45}^2 \left(\frac{1}{2} \varrho_{90}^2 - \frac{1}{2} + \varrho_{90}^4 c - \varrho_{90}^2 c \right),$$

$$t = \varrho_{45}^4 \left(\frac{3}{2} \varrho_{90}^4 c^2 - 2 \varrho_{90}^2 c^2 + \frac{3}{2} c^2 + \frac{1}{2} \varrho_{90}^2 c + \frac{1}{2} \varrho_{90}^3 c^3 + 1 + \varrho_{90}^2 c \right) + \frac{3}{2} \varrho_{90}^4 - 2 \varrho_{90}^2 + 1 - 2 \varrho_{45}^2 \left(\frac{3}{4} \varrho_{90}^2 + \frac{3}{2} \varrho_{90}^4 c - 2 \varrho_{90}^2 c + \frac{1}{4} c^2 \varrho_{90}^2 + \frac{3}{2} c + \frac{1}{2} c^2 \varrho_{90}^3 \right) + \varrho_{90}^2 c - (1 - \sqrt{2} \varrho_{45}^2)^2 \cdot (1 + \varrho_{90}^2 c),$$

$$v = \varrho_{45}^2 \left(\varrho_{90}^4 c^2 - \varrho_{90}^2 c^2 + c^3 \varrho_{90}^2 - c^3 + 2 \varrho_{90}^2 c - 2 c \right) + \varrho_{90}^4 - \varrho_{90}^2 - 2 \varrho_{45}^2 \left(\varrho_{90}^2 - 1 + \varrho_{90}^4 c - \varrho_{90}^2 c + \frac{1}{2} c^2 \varrho_{90}^2 - \frac{3}{2} c^2 + c^2 \varrho_{90}^2 \right) + 2 c \varrho_{90}^2 - 2 c - (1 - \sqrt{2} \varrho_{45}^2)^2 (2 \varrho_{90}^2 c - 2 c),$$

$$w = \varrho_{45}^4 \left(1 + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 c^2 + \frac{1}{4} c^4 + \frac{1}{2} c^3 \varrho_{90}^2 + \varrho_{90}^2 c + c^2 \right) + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 + c^2 - 2 \varrho_{45}^2 \left(\frac{1}{2} \varrho_{90}^2 + \frac{1}{4} \varrho_{90}^4 c + \frac{3}{4} \varrho_{90}^2 c^2 + c + \frac{1}{2} c^3 \right) + \varrho_{90}^2 c - (1 - \sqrt{2} \varrho_{45}^2)^2 (\varrho_{90}^2 c + c^2).$$

¹⁴ J. A. A. KETELAAR, C. HAAS u. F. FAHRENFORT, *Physica* **20**, 1259 [1954].

$$II. \text{ Die Berechnung von } \Theta(\nu') = \frac{2\nu'}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln r(\nu)}{\nu^2 - \nu'^2} d\nu$$

Da von den Frequenzen ν_A und ν_B ab das Reflexionsvermögen R als konstant angenommen wird, zerfällt das Integral in drei Teile:

$$\begin{aligned} \Theta_1(\nu') &= \int_0^{\nu_A} \dots = \frac{\ln |r_A|}{\pi} \ln \left| \frac{\nu_A - \nu'}{\nu_A + \nu'} \right| \quad \text{mit } \ln |r_A| = \text{konstant,} \\ \Theta_2(\nu') &= \int_{\nu_B}^\infty \dots = - \frac{\ln |r_B|}{\pi} \ln \left| \frac{\nu_B - \nu'}{\nu_B + \nu'} \right| \quad \text{mit } \ln |r_B| = \text{konstant.} \end{aligned}$$

Zur Auswertung des Integrals $\Theta_3(\nu') = \int_{\nu_A}^{\nu_B} \dots$ wird durch die Ordinaten $\ln(r)_K$, $\ln(r)_{K+h}$, $\ln(r)_{K+2h}$ für je drei Frequenzpunkte mit den Abszissen ν_K , ν_{K+h} , ν_{K+2h} ($\nu_K < \nu_{K+h} < \nu_{K+2h}$) ein Parabelbogen gelegt:

$$\ln(r) = a + b\nu + c\nu^2.$$

Die Konstanten a , b , c sind dann völlig bestimmt, und das Integral kann geschlossen integriert werden:

$$\begin{aligned} \Theta_3(\nu') &= \sum_{\nu_K=\nu_A}^{\nu_K=\nu_B} \left\{ \frac{a}{\pi} \left(\ln \left| \frac{\nu_{K+2h}-\nu'}{\nu_{K+2h}+\nu'} \right| - \ln \left| \frac{\nu_K-\nu'}{\nu_K+\nu'} \right| \right) + \frac{\nu' b}{\pi} (\ln |\nu_{K+2h}^2 - \nu'^2| - \ln |\nu_K^2 - \nu'^2|) \right. \\ &\quad + (2c\nu'/\pi) \left(\frac{1}{2} \nu_{K+2h} \ln |\nu_{K+2h}^2 - \nu'^2| - \frac{1}{2} (\nu_{K+2h} - \nu') (\ln |\nu_{K+2h} - \nu'| - 1) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (\nu_{K+2h} + \nu') (\ln |\nu_{K+2h} + \nu'| - 1) - \frac{1}{2} \nu_K \ln |\nu_K^2 - \nu'^2| \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} (\nu_K - \nu') (\ln |\nu_K - \nu'| - 1) + \frac{1}{2} (\nu_K + \nu') (\ln |\nu_K + \nu'| - 1) \right) \right\}. \end{aligned}$$

Dabei haben die Konstanten a , b , c folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} c &= \frac{(\ln r_K - \ln r_{K+h})(\nu_K - \nu_{K+2h}) - (\ln r_K - \ln r_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+h})}{(\nu_K - \nu_{K+h})(\nu_{K+h} - \nu_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+2h})}, \\ b &= \frac{(\ln r_K - \ln r_{K+2h})(\nu_K^2 - \nu_{K+2h}^2) - (\ln r_K - \ln r_{K+h})(\nu_K^2 - \nu_{K+h}^2)}{(\nu_K - \nu_{K+h})(\nu_{K+h} - \nu_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+2h})}, \\ a &= \ln r_K - b\nu_K - c\nu_K^2. \end{aligned}$$

Man erhält dann:

$$\Theta(\nu') = \Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3.$$

Die Rechnung wurde für die IBM 7040 programmiert und für verschiedene R_A bzw. R_B durchgerechnet, bis eine Kombination dieser Werte gefunden wurde, bei denen mit $n\kappa=k$ gegen Null auch Θ gegen Null ging. Die ν_K -Werte entsprechen dabei den ν -Werten der Tabellen 1–3.