

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 Pentaerythrithalogenide sind durch zwei starke Banden zwischen 900 und 800  $\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Diejenige mit der höheren Wellenzahl ist unabhängig von der Masse der Halogenatome und tritt nur dann auf, wenn in der Moleköl die OH-Gruppe vorliegt. Sie kann daher als von der Schaukelschwingung der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -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  $\text{CH}_2\text{X}$ -Gruppen.

Das Gebiet unterhalb 800  $\text{cm}^{-1}$  ist durch sehr breite Banden bei ca. 650  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{CCl}$ -Schwingungen ist wenig konstant; eine Regelmäßigkeit in den Frequenzverschiebungen läßt sich nicht erkennen. Da bei den  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingungen analoge Änderungen feststellbar sind, können beide als gekoppelt betrachtet werden.

## Die optischen Konstanten von Kalkspat im Gebiet der Grundschwingungen

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 DANE<sup>1</sup> 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  $\omega_{14}$  bei etwa 1480  $\text{cm}^{-1}$  (Schwingungsrasse  $E_u$ ) bestimmt. SIMON<sup>2</sup> entwickelte die Zweiwinkelmethode, die sich jedoch nur für isotrope Medien eignet. ROBINSON und PRICE<sup>3</sup> 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 Grundschwingung  $\omega_7$  des außerordentlichen Strahls bei etwa 875  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{2u}$ ) und die schwache Reflexionsbande  $\omega_{15} = 712 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_u$ ) angewandt.

### Theorie der Zweiflächenmethode

Diese Theorie stammt schon von DRUDE<sup>4</sup> 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

<sup>1</sup> F. MATOSSI u. F. DANE, Z. Phys. 45, 501 [1927].

<sup>2</sup> I. SIMON, J. Opt. Soc. Am. 41, 336 [1951].

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

<sup>4</sup> P. DRUDE, Wied. Ann. 32, 584 [1887].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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  $10^\circ$  genügend genau erfüllt.

Die den Banden  $\omega_{14}$  und  $\omega_{15}$  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  $k_0 = n_0 \alpha_0$  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

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

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

Bei einem  $45^\circ$ -Schnitt vereinfacht sich (5) zu

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

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

$$\begin{aligned} n_0^2 &= (A + a)/2 A^2, & \alpha_0^2 &= (A - a)/(A + a); \\ k_0^2 &= (A - a)/2 A^2, & n_e^2 &= 1/c. \end{aligned} \quad (8)$$

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  $45^\circ$  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  $\omega_7$  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

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

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

wobei  $\Theta$  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 SCHATZ<sup>5</sup> 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

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

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

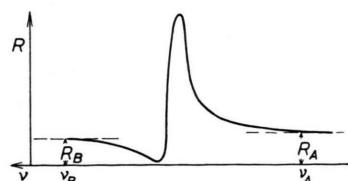


Abb. 1. Zur Definition der Integrationsgrenzen von Gl. (16).

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.

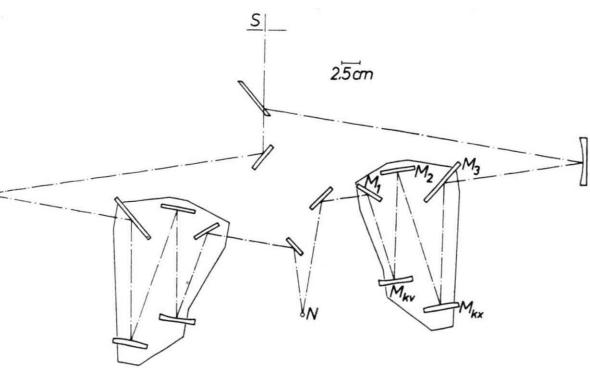
<sup>5</sup> J. S. PLASKETT u. P. N. SCHATZ, J. Chem. Phys. **38**, 612 [1963].

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

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<sup>6,7</sup> 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 idealen Bande im Betrag von einigen  $\text{cm}^{-1}$  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  $45^\circ$  gegen die Vertikale geneigt, um den Einfluß von Apparaturpolarisation auszuschalten und einen horizontalen Verlauf des Untergrunds der Registrierkurven zu erreichen. Um die Mes-



<sup>7</sup> 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  $10^\circ$ . Nach BENNETT und KOEHLER<sup>8</sup> 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  $k_x$  von  $M_{kx}$  und der Entfernung  $M_3 - M_{kx}$  sein soll. Dann wird die von  $M_2$  komende 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  $\omega_{14}$  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 Rausschens zum Verschwinden zu bringen.

Es standen drei Kalkpatproben der Fa. Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg v. d. H., zur Verfügung (senkrecht, unter  $45^\circ$  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  $\omega_{14}$  und  $\omega_{15}$ , wo störende Filterwechsel im Bereich dieser Banden auftraten. Bei  $\omega_7$  bezieht sich die Auswertung auf das Gitterspektrum.

Als Fehlergrenzen der Reflexionsmessungen müssen angenommen werden:

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

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

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

## 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  $\omega_{14}$  und  $\omega_7$  erreicht der Brechungsindex an seinen Minima Werte, die in der Größenordnung derer von Metallen liegen.

Maßgebend für die Absorption ist  $\epsilon = 4\pi k \nu$  ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ). Da sich die Maxima von  $k$  als so schmal erweisen, daß  $\nu$  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  $n k$  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 HAVELOCK<sup>9</sup> 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  $\nu_A$  und  $\nu_B$  und in den als konstant angenommenen Integralanteilen zu suchen. Mit der Phasenwinkelkorrektur<sup>7</sup> 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 wurde<sup>10</sup>, konnte aber durch diese Korrektur nicht völlig beseitigt werden. Man vergleiche die mit „korrigiert“ indizierten Spalten der Tabellen 1 - 3.

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

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_{90}$	$R_{45}$	$R_{45}$ berech.	Zweiflächenn- Methode			Robinson-Price-Methode						
				$n_0$	$k_0$	$\theta$ (Grad)	$\theta_{\text{korr.}}$ (Grad)	$n_0$	$n_0, \text{korr.}$	$k_0$	$k_{\text{korr.}}$	$n k_{\text{korr.}}$	
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	-0,28	-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	-	3,83	11,32	10,31	-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	11,3
1416	0,819	0,132			5,18	-	11,28	11,03	4,11	9,95	8,04	33,0	11,4
1420	0,848	0,135	0,17		9,02	-	15,13	5,23	2,16	9,94	6,85	14,8	9,74
1424	0,866	0,141			11,90	-	18,02	2,98	1,39	8,56	5,98	8,35	8,52
1428	0,876	0,145			14,88	-	21,00	1,85	0,96	7,18	5,22		7,45
1432	0,880	0,15	0,171		17,76	-	23,89	1,28	0,72	6,13	4,61	3,32	6,6
1436	0,884	0,155			20,40	-	26,54	0,95	0,57	5,39	4,16		5,97
1441	0,889	0,164			22,98	-	29,12	0,72	0,45	4,81	3,79	1,71	5,46
1445	0,892	0,169	0,19	1,675	7,42	-	24,73	-	30,88	0,61	0,39	4,48	5,15
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	-	160,28	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  $\omega_{14}$  und  $\omega_{11} + \omega_{15}$ .Daten der Zweiflächennmethode:  $R_{\text{Al}}=0,97$ ;  $R_{\text{e}}=0,04$ ;  $c=[(1-V_{\text{Re}})/(1+V_{\text{Re}})]^2=0,445$ .Daten der ROBINSON-PRICE-Methode:  $R_{\text{A}}=0,063$ ;  $R_{\text{B}}=0,061$ ;  $R_{\text{A, korr}}=0,08$ ;  $R_{\text{B, korr}}=0,04$ ;Integrationsbereich: 625 bis 2950 cm<sup>-1</sup>.

Die Ergebnisse, die aus der Zweiflächennmethode folgen, reichen nicht aus, die Absorptionsmaxima zu bestimmen. Diese Methode versagt völlig, wenn  $\omega$

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

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

Tab. 2. Optische Konstanten von  $\omega_7$ .Daten der Zweiflächenmethode:  $R_{\text{AI}}=0,972$ ;  $R_0=0,089$ ;  $c=0,293$ .Daten der ROBINSON-PRICE-Methode:  $R_{\text{A}}=0,041$ ;  $R_{\text{B}}=0,04$ ;  $R_{\text{A, korr}}=0,06$ ;  $R_{\text{B, korr}}=0,04$ ;Integrationsbereich: 715 bis 1670 cm<sup>-1</sup>.

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  $\omega$ -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-DELBÈS<sup>11</sup> nach einer Interferenz-

methode bis an das Gebiet starker Absorption heran beobachteten Werte von  $n$  für die Umgebung von  $\omega_{14}$  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

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

$\nu$ cm $^{-1}$	$R_{99}$	$R_{45}$	$R_{45}$ berech.	$\theta$ (Grad)	$\theta_{\text{korrig.}}$ (Grad)	$n_0$	$n_{0, \text{korrig.}}$	$k_0$	$k_{\text{korrig.}}$	$nk_{\text{korrig.}}$	$k\nu$ 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	0,08	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  $\omega_{15}$  (ROBINSON-PRICE-Methode).

Daten der ROBINSON-PRICE-Methode:  $R_A=0,063$ ;  $R_B=0,07$ ;  $R_{A, \text{korrig.}}=0,10$ ;  $R_{B, \text{korrig.}}=0,055$ ;  $R_{A1}=0,973$ ; 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

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

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  $\mu\text{m}$  keine Durchlässigkeit erwarten lassen. Im Gebiet von  $\omega_{14}$  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  $\omega_{15}$  verursachte Reflexionsbande gibt ein Maximum von  $k$  bei 712,5 cm $^{-1}$ , das mit der in Absorption gefundenen Wellenzahl übereinstimmt<sup>12</sup>. Das Maximum von  $nk$ , also die Eigenschwingung, liegt bei 711,5 cm $^{-1}$ .

Für  $\omega_7$  erhält man ein Hauptmaximum bei 873,5 cm $^{-1}$  ( $nk$ ) bzw. 871,5 cm $^{-1}$  ( $k$ ), das dem  $^{12}\text{C}$ -Isotop zukommt, und ein Nebenmaximum bei 847 cm $^{-1}$ , das dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop zugeordnet werden muß<sup>13</sup>. Dies Ergebnis ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Lage der Maxima in direkter Absorptionsmessung<sup>12</sup>.

Der Verlauf von  $k\nu$  und  $nk$  für  $\omega_{14}$  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 Kombinationsschwingungen<sup>12</sup> ordnen wir 1410 cm $^{-1}$  einer Kombination zu, nämlich zu  $\omega_{11}(\text{E}_g) + \omega_{15}(\text{E}_u)$ , während die Grundschwingung  $\omega_{14}$  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

<sup>12</sup> V. HOHLER, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1967.

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

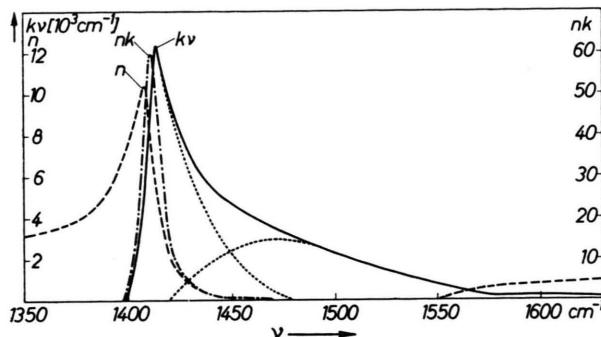


Abb. 3. Optische Konstanten von Kalspat. Gestrichelt: Brechungsindex  $n$ , ausgezogen:  $k_v$ , strich-punktiert:  $n_k$ , punktiert: mögliche Aufteilung von  $k_v$  in zwei Komponenten.

zur Annahme von  $1482 \text{ cm}^{-1}$  als Grundschwingung, daß KETELAAR<sup>14</sup> aus der KETTELER-HELMHOLTZSCHEN Dispersionsformel für die darin auftretende Eigenfrequenz aus dem Dispersionsverlauf außerhalb des Gebiets starker Absorption den Wert  $1410 \text{ cm}^{-1}$  erhalten hat.

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

Wert  $n_\infty$  annehmen muß, wobei sich der Index  $\infty$  auf unendlich hohe Frequenz bezieht. Den Wert von  $n_\infty$  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  $\omega_{14}$ , 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 Kalspats 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

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

$$\begin{aligned} r &= Q_{45}^4 \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{4} Q_{90}^4 c^2 + \frac{1}{2} Q_{90}^2 c \right) + \frac{1}{4} Q_{90}^4 - 2 Q_{45}^2 \left( \frac{1}{4} Q_{90}^2 + \frac{1}{4} Q_{90}^4 c \right), \\ s &= Q_{45}^4 \left( Q_{90}^4 c^2 - Q_{90}^2 (c^2 - c) - c \right) + Q_{90}^4 - Q_{90}^2 - 2 Q_{45}^2 \left( \frac{1}{2} Q_{90}^2 - \frac{1}{2} + Q_{90}^4 c - Q_{90}^2 c \right), \\ t &= Q_{45}^4 \left( \frac{3}{2} Q_{90}^4 c^2 - 2 Q_{90}^2 c^2 + \frac{3}{2} c^2 + \frac{1}{2} Q_{90}^2 c + \frac{1}{2} Q_{90}^3 c^3 + 1 + Q_{90}^2 c \right) + \frac{3}{2} Q_{90}^4 \\ &\quad - 2 Q_{90}^2 + 1 - 2 Q_{45}^2 \left( \frac{3}{4} Q_{90}^2 + \frac{3}{2} Q_{90}^4 c - 2 Q_{90}^2 c + \frac{1}{4} c^2 Q_{90}^2 + \frac{3}{2} c + \frac{1}{2} c^2 Q_{90}^3 \right) \\ &\quad + Q_{90}^2 c - (1 - \sqrt{2} Q_{45}^2)^2 \cdot (1 + Q_{90}^2 c), \\ v &= Q_{45}^2 \left( Q_{90}^4 c^2 - Q_{90}^2 c^2 + c^3 Q_{90}^2 - c^3 + 2 Q_{90}^2 c - 2 c \right) + Q_{90}^4 - Q_{90}^2 \\ &\quad - 2 Q_{45}^2 \left( Q_{90}^2 - 1 + Q_{90}^4 c - Q_{90}^2 c + \frac{1}{2} c^2 Q_{90}^2 - \frac{3}{2} c^2 + c^2 Q_{90}^2 \right) \\ &\quad + 2 c Q_{90}^2 - 2 c - (1 - \sqrt{2} Q_{45}^2)^2 (2 Q_{90}^2 c - 2 c), \\ w &= Q_{45}^4 \left( 1 + \frac{1}{4} Q_{90}^4 c^2 + \frac{1}{4} c^4 + \frac{1}{2} c^3 Q_{90}^2 + Q_{90}^2 c + c^2 \right) + \frac{1}{4} Q_{90}^4 + c^2 \\ &\quad - 2 Q_{45}^2 \left( \frac{1}{2} Q_{90}^2 + \frac{1}{4} Q_{90}^4 c + \frac{3}{4} Q_{90}^2 c^2 + c + \frac{1}{2} c^3 \right) + Q_{90}^2 c - (1 - \sqrt{2} Q_{45}^2)^2 (Q_{90}^2 c + c^2). \end{aligned}$$

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

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

Da von den Frequenzen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  ab das Reflexionsvermögen  $R$  als konstant angenommen wird, zerfällt das Integral in drei Teile:

$$\Theta_1(\nu') = \int_0^{\nu_A} \dots = -\frac{\ln |r_A|}{\pi} \ln \left| \frac{\nu_A - \nu'}{\nu_A + \nu'} \right| \text{ mit } \ln |r_A| = \text{konstant},$$

$$\Theta_2(\nu') = \int_{\nu_B}^\infty \dots = -\frac{\ln |r_B|}{\pi} \ln \left| \frac{\nu_B - \nu'}{\nu_B + \nu'} \right| \text{ mit } \ln |r_B| = \text{konstant}.$$

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

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

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

$$c = \frac{(\ln r_K - \ln r_{K+h})(\nu_K - \nu_{K+2h}) - (\ln r_K - \ln r_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+h})}{(\nu_K - \nu_{K+h})(\nu_{K+h} - \nu_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+2h})},$$

$$b = \frac{(\ln r_K - \ln r_{K+2h})(\nu_K^2 - \nu_{K+2h}^2) - (\ln r_K - \ln r_{K+h})(\nu_K^2 - \nu_{K+h}^2)}{(\nu_K - \nu_{K+h})(\nu_{K+h} - \nu_{K+2h})(\nu_K - \nu_{K+2h})},$$

$$a = \ln r_K - b\nu_K - c\nu_K^2.$$

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  $n \approx k$  gegen Null auch  $\Theta$  gegen Null ging. Die  $\nu_K$ -Werte entsprechen dabei den  $\nu$ -Werten der Tabellen 1 – 3.