

Turmalin in dieser Richtung fast undurchsichtig ist. Senkrecht zur Achse wird sie weit weniger absorbiert und tritt hier als einzige parallel der Achse schwingend aus (vgl. Fig. 25).

Wesentlich wie der Turmalin wirkt der Herapathit, ein Perjodid des Chininsulfats. In Amerika wird er durch Einlagerung gleichgerichteter Mikrokristalle in Folien zu „dichroitischen Polarisatoren“ verarbeitet. Zeiß in Jena stellt „Polarisationsfilter“ nach anderem Verfahren her. In Parallelstellung gehen durch zwei Zeißsche Folien 14% im Grün, 18% im Rot hindurch, so daß sich als Färbung ein ziemlich reines Grau zeigt. Bei gekreuzter Stellung ist die Durchlässigkeit durch das ganze sichtbare Spektrum unter  $\frac{1}{100}\%$ . Solche Folien können in vielen Fällen die teureren Polarisationsprismen ersetzen.

#### IV. Teil

### Gitteroptik des sichtbaren Spektrums

#### § 22. Modell und Methode

Wir haben bereits in § 1 darauf hingewiesen, daß es nur ein vorläufiges, formales, einebnendes, summarisches Verfahren ist, wenn wir die optische Theorie des anisotropen Körpers an dem Modell eines kontinuierlich mit Masse erfüllten Raumes entwickeln, der in verschiedenen Richtungen verschiedene Dielektrizitätskonstanten oder Brechzahlen oder Lichtgeschwindigkeiten zuerteilt bekommt. Das ist eine sehr plumpe Zwangsjacke, die wir der lebendigen Natur überwerfen, und wir wissen aus vielen Erfahrungen: besser paßt sich ihr das „Gittermodell“ an, das die Körperpartikeln in der regelmäßigen, dreifach periodischen Anordnung des „Raumgitters“ zeigt. Für die Röntgenstrahlen mit ihrer Wellenlänge von der Größenordnung des Partikelabstands ist dieses Modell oder ein ähnliches unvermeid-

bar; für das sichtbare Licht mit seiner rund 1000 bis 10 000mal größeren Wellenlänge genügt im allgemeinen die einfachere Kontinuumsvorstellung.

Aber auch im Sichtbaren findet man bereits Erscheinungen, die auf die Gitterstruktur hindeuten. So kann man an sehr dünnen Kristallplättchen, z. B. aus Paratoluidin, die man unterm Mikroskop in ihrem eigenen Dampfe wachsen sieht, im gespiegelten Lichte die Farben dünner Plättchen („Seifenblasenfarben“) beobachten. Je nach seiner Dicke erscheint das Plättchen in einer andern Farbe, aber die Farben gehen nicht kontinuierlich ineinander über, sondern setzen sich in scharfen, sich allmählich vorschiebenden Trennungslinien voneinander ab. Das beweist den treppenförmigen Aufbau des Kristalls, die regelmäßigen Molekelschichten, die sich nach und nach ankristallisieren. Man kann solche Versuche noch verfeinern und aus den Interferenzfarben bis zur Feststellung eines elementaren Schichtabstandes kommen, dessen ganzzahlige Vielfache alle beobachteten Schichtdicken sind — sehr erstaunliche Ausmessung eines Feinbaus mit einer vielleicht 600mal größeren Wellenlänge. Auch die Streifen gleicher Dicke hat man neuerdings (S. Tolansky) zum gleichen Zwecke mit Erfolg herangezogen.

Nach alledem wird man versuchen, die theoretische Kristalloptik auch des sichtbaren Spektrums auf das Gittermodell zu gründen, eine „Gitteroptik des Sichtbaren“ aufzubauen, eine „Langwellenoptik“ als Gegenstück der „Röntgenoptik“, und von ihr erwarten, daß sie zum mindesten dasselbe leistet, was die alte Kontinuums-theorie leistete, etwa die Normalenfläche liefert wie die Maxwellsche Theorie in § 12 oder die Schwingungsrichtungen im Kristall (§ 13). Wir werden im folgenden erörtern — und damit begeben wir uns von dem klassischen, gesicherten Besitzstand der ersten Teile in ein jüngerer, in vielfachem Aus- und Umbau befindliches Gebiet —, daß die neue Theorie nicht nur

der alten gleichwertig ist, sondern an deren Fehlstellen (s. S. 106), der Erklärung der Dispersion und der natürlichen Drehung, und in der quantitativen Verknüpfung optischer Konstanten mit andern Kristalleigenschaften wie den Elastizitätsmoduln und der spezifischen Wärme über sie hinausgeht.

Begründung und entscheidende Förderung hat die Gitteroptik durch P. P. Ewald<sup>1)</sup> gefunden. Wenige Jahre nach seiner Dissertation 1912 beginnen gleichgerichtete Arbeiten von M. Born<sup>2)</sup>, so daß man häufig von einer „Ewald-Bornschen Gittertheorie“ spricht. Zahlreiche Beiträge von verschiedenen Seiten folgen. Alle sind mathematisch schwierig und in unserem Rahmen nicht ins einzelne darstellbar. Wir müssen uns hier mit einer fast formellosen Veranschaulichung der Grundlagen und Ergebnisse begnügen.

Das Modell des Kristallgitters besteht aus einer räumlich regelmäßigen Anordnung von Atomen oder Ionen oder Atomgruppen, die durch Wechselwirkung an ihrer Stelle gehalten werden. Noch einfacher: um von dieser komplizierten Wechselwirkung loszukommen, stellt man sie als eine in die Ruhelage zurücktreibende Kraft dar, und statt der Atome oder ähnlichem werden nur Elektronen angenommen, die unter der Einwirkung dieser Kraft Schwingungen um die Ruhelage ausführen können („Oszillatoren“, „Resonatoren“). Ist die rücktreibende Kraft proportional der Auslenkung, „quasielastisch“, so sind die Schwingungen sinusförmig; ist sie unabhängig von der Richtung der Auslenkung, „isotrope Bindung“, so ist die gesamte

1) P. P. Ewald, Diss. München 1912: Dispersion und Doppelbrechung von Elektronengittern (Kristallen). Ders., Ann. d. Phys. 49, 1 und 117, 1916. Eine kurze Monographie: P. P. Ewald, Die Reflexion und Brechung des Lichts als Problem der Elektronentheorie, Berlin 1925.

2) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Berlin 1915. Ders. in der Enzyklopädie der mathem. Wissenschaften, V<sup>3</sup>, Leipzig 1923. M. Born und M. Göppert-Mayer, Dynamische Gittertheorie der Kristalle, Beitrag in Band 24<sup>2</sup> des Handbuchs der Physik von Geiger u. Scheel, Berlin 1933.

Anisotropie des Kristalls auf die Anisotropie der Lage geschoben.

Um ein Bild von der Elektronenanordnung vor Augen zu haben, gehen wir wie in § 2 von einem Kristallsystem mittlerer Symmetrie aus, dem rhombischen. Bei ihm wurden die Kristallflächen auf ein Kreuz von drei aufeinander senkrechten ungleichwertigen Achsen bezogen. Entsprechend ordnen wir die Ruhelagen der Elektronen in einem „einfachen rhombischen Gitter“ an (Fig. 107): in rechtwinkligen kartesischen Koordinaten

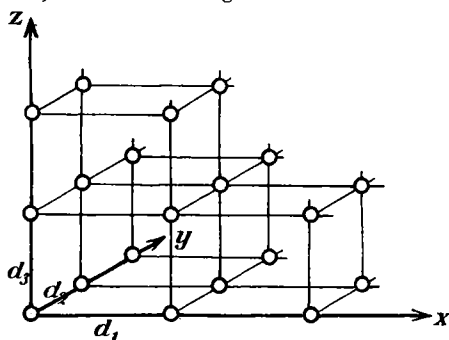


Fig. 107. Rhombisches Gitter

folgen die Partikeln einander in der  $x$ -Richtung jeweils im Abstände  $d_1$ , in der  $y$ -Richtung im Abstände  $d_2$ , in der  $z$ -Richtung im Abstände  $d_3$ . Durch Gleichsetzen zweier Abstände  $d$  oder gar aller dreier könnten wir zu dem einfachsten Schema eines tetragonalen oder regulären Gitters übergehen, durch teilweises oder völliges Windschiefmachen der Achsen zu den unsymmetrischeren Systemen.

In Weiterbildung dieses Modells kann man erstens die Elektronen wieder durch Atome oder Ionen ersetzen. Zweitens wird man beachten, daß in der Natur verschiedene solche einfache Gitter ineinandergeschachtelt

sind. Selbst das häufig als erstes Beispiel herangezogene Steinsalz  $\text{NaCl}$ , bei dem abwechselnd Na- und Cl-Ionen in einem für alle Achsenrichtungen der Figur 107 gleichen Abstand  $d_1 = d_2 = d_3$  folgen, enthält eben ein einfaches (und nicht einmal das einfachste) Chlorgitter, hineingesetzt in ein gleiches Natriumgitter. Und wieviel verwickelter sind unsere Hauptversuchsobjekte Kalkspat und Quarz oder gar Gips und Glimmer!

Drittens kann man der neuen Erkenntnis Rechnung tragen, daß das Atom aus einem Kern und einer räumlich ziemlich ausgedehnten negativen „Ladungswolke“ besteht und daß solche Atome im Kristall dicht gepackt liegen — entgegen der Anschauung, die durch die üblichen Kristallmodelle aus Drähten und Holzkugeln vermittelt wird. So wird man den Kristall weniger als Punktanordnung von Elektronen denn als einen Körper ansehen, der von dreifach periodischen negativen Raumladungen lückenlos erfüllt ist<sup>1)</sup>.

Zum „Modell“ rechnen wir noch die einfallende Lichtwelle, im einfachsten Falle eine ebene Sinuswelle, deren mathematischen Ansatz wir aus § 12 bereits kennen. Die Welle erregt alle Elektronen, die sie überstreicht. Sie erregt sie stark, wenn ihre Schwingungszahl  $\nu$  mit der Eigenschwingungszahl  $\nu_0$  der Elektronen übereinstimmt („Resonanzfall“), und um so weniger, je größer der Unterschied von  $\nu$  und  $\nu_0$  ist. Schon die einfachsten mechanischen Gesetze der erzwungenen Schwingungen liefern als Schwingungstempo der Elektronen das der äußeren Welle und als die für die Stärke des Mitschwingens entscheidende Größe den „Resonanzfaktor“  $\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}$ , der mit wachsender Annäherung an die Resonanzstelle  $\nu = \nu_0$  größer und größer und für

1) Grundlagen und Röntgenoptik dieses Modells bei M. v. L a u e , Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 10, 133, 1931. Anwendung auf unsere Langwellenoptik bei G. M o l l i è r e , Dynamische Theorie der Kristalloptik, Ann. d. Phys. 24, 591, 1935.

$\nu = \nu_0$  sogar unendlich wird. (Das wird durch Berücksichtigung der Oszillatordämpfung vermieden, die für einen weiteren Addenden im Nenner sorgt.)

Das Wechselfeld der äußeren Welle ist aber nicht die einzige Kraft, die auf die Oszillatoren wirkt. Denn diese strahlen selbst bei der Schwingung wie kleine Antennen kugelförmige „Elementarwellen“ aus, und das gesamte Feld besteht aus dem der äußeren Welle und sämtlichen Elementarwellen — das einen der Resonatoren erregende Feld besteht nur aus der äußeren Welle und den Elementarwellen aller übrigen Resonatoren. Die Oszillatoren entnehmen Energie aus dem Strahlungsfelde und sie geben auch Energie an das Feld ab; es ist ein sehr verwickeltes Zusammenspiel des Gebens und Nehmens, dessen dynamische Möglichkeit kurz in die Forderung gefaßt werden kann: die Elektronenschwingungen müssen gerade durch das von ihnen miterzeugte Feld erhalten werden können.

Dieses Gesamtmodell der Kristalloptik, Gitter + Wellen, kann nun nach verschiedenen Methoden mathematisch angefaßt werden. Es zeigt sich, daß alle Methoden in ihren Ergebnissen wesentlich übereinstimmen und die wichtigsten kristalloptischen Eigenschaften ohne Zusatzannahmen herauszurechnen gestatten.

Faßt man den Kristall als Ladungswolke von räumlich dreifacher Periodizität auf, so ist die Behandlungsweise noch rein kontinuiersmäßig. Man muß sich vorstellen, daß sich die Ladungswolke unter dem Einfluß elektrischer Felder, z. B. des Wechselfeldes der Strahlung, verschieben kann, und eine Wellenlösung der Maxwell'schen Gleichungen suchen, die für einen so beschaffenen und so bestrahlten Körper gilt (v. Laue, Molière. Eine ausführliche Kontinuumstheorie mit räumlich periodischer Dielektrizitätskonstante findet sich schon 1924 bei E. Lohr).

Eine zweite Methode (Born a. a. O.) vermischt Kontinuums- und Diskontinuumsauffassung. Die Kontinuumsseite wird durch die Anwendung der Maxwellschen Gleichungen vertreten, die ja nichts vom atomaren Aufbau wissen, sondern mit stetig zusammenhängenden Stoffen rechnen. Aber die in diesen Gleichungen auftretenden Körperkonstanten — das sind bei der üblichen erlaubten Nichtbeachtung des  $\mu$  (s. § 12) die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  — werden aus der Diskontinuumsvorstellung gedeutet, so wie das in der atomaren Elektrizitätslehre zu geschehen pflegt:  $\epsilon$  oder die durch die „Maxwellsche Beziehung“  $n^2 = \epsilon$  mit ihm verknüpfte Brechzahl  $n$  wird aufgebaut aus den elektrischen „Momenten“ (= Ladung mal [variablem] Abstand von der Ruhelage) sämtlicher schwingenden Körperpartikeln.

Begrifflich am klarsten, wenn auch mit besonderen mathematischen Schwierigkeiten belastet, ist die dritte rein molekulare Methode von Ewald. Ohne unmittelbar auf die Maxwellschen Gleichungen zurückzugreifen, verfolgt sie das verwickelte Wellenspiel der Energieaufnahme und -abgabe im Resonatorenitter und gelangt schließlich zu makroskopisch prüfbareren Aussagen, indem sie die submikroskopischen Wechselfelder durch Mittelwertbildungen glättet.

Doch man ist noch einen Schritt weitergegangen. Alle diese Methoden sind „klassisch“, insofern in ihnen nichts von Quanten vorkommt. Natürlich will man aber auch die Kristalloptik quantentheoretisch aufbauen und von dieser wiederum übergeordneten Stelle Zustimmung zu allem Erreichten erhalten. Das hat nach den neuesten und allgemeinsten Gesichtspunkten G. Wentzel getan<sup>1)</sup>. Zum Glück wird der Gehalt der klassischen Theorien in entscheidenden Punkten bestätigt, quantitativ oder wenigstens qualitativ, einer von den hundert Fällen der engen Beziehung, der „Korrespondenz“

<sup>1)</sup> G. Wentzel, Kristalloptik und Wellenmechanik, Helv. Phys. Acta 6, 89, 1933.

klassischer und quantischer Vorstellungsweise. Insonderheit kann das Bild der mitschwingungsfähigen Elektronen beibehalten werden, wenn man nur ihre Ladung, die man in der Klassik immer als Elementarladung  $e$  denkt, geeignet bemißt und sich von dem Gedanken der realen Existenz je eines Schwingungsgebildes in je einem Gitterpunkte frei macht. Entsprechend dem Abrücken der neuen Quantentheorie von räumlich-zeitlicher Anschaulichkeit, die man nur als ein Gelände beibehält, auf das man sich nicht allzu energisch stützen darf, sind es nur fingierte Oszillatoren, viel zahlreichere als die realen Oszillatoren bei Ewald, ein mathematisches Hilfsmittel, ein „virtuelles Orchester“, von dem man sich die kristalloptischen Harmonien fiedeln läßt, rhythmischer und wohlklingender als in isotropen Körpern.

### § 23. Dispersion und Doppelbrechung

Eine ebene Welle  $E$  falle (Fig. 108) auf die Oberfläche des Kristalls und durchstreiche ihn unter Erregung sehr zahlreicher Elementarwellen in Richtung  $D$ . Es läßt sich zeigen, daß man einen dynamisch möglichen Ansatz für die Elementarwellen finden kann, der dreierlei leistet. Erstens löschen die Elementarwellen die geradeaus hindurchgehende Welle  $D$  durch Interferenz gerade aus. Diese Forderung muß man stellen; denn makroskopisch tritt eine solche geradeaus weitergehende Welle nicht auf. Die Auslöschungsforderung ersetzt in der Gitteroptik die sogen. „Grenzbedingungen“ der Maxwell'schen

Theorie, die das Verhalten der elektrischen und magnetischen Feldstärke an der Grenze zweier Medien regeln. Zweitens überlagern sich die Elementarwellen im

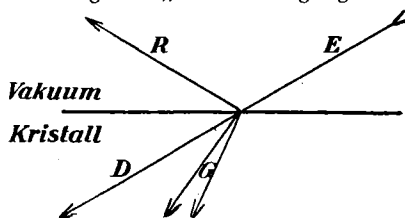


Fig. 108. Wellen am Kristallrand



Außenraum zu einer gespiegelten Welle  $R$  in der von der Erfahrung bestätigten Richtung und Stärke, die in der Kontinuumsoptik durch das Spiegelungsgesetz und die „Fresnelschen Reflexionsformeln“ festgelegt sind. Und drittens erscheinen gebrochene Wellen  $G$ , gleichfalls im Einklang mit der Erfahrung nach dem Brechungsgesetze. Die Wellen  $D$  und  $R$  sind Probleme des Randes. Wir befassen uns nur mit dem innerkristallinen „Binnenproblem“ der Wellen  $G$ .

Hier taucht noch vor jeder Erklärung der Doppelbrechung die Frage auf: wie ist es möglich, daß eine Welle von der Geschwindigkeit  $v$  aus Elementarwellen entsteht, die allesamt mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $C$  laufen? Denn zwischen den Elektronen ist Vakuum! Man muß zur Beantwortung erst den vieldeutigen Begriff „Lichtgeschwindigkeit“ genauer fassen.  $v$  bedeutet „Phasengeschwindigkeit“, d. i. der Weg, den ein Wellenberg oder ein Wellental oder ein dazwischenliegender Auslenkungswert („Phase“) in der Zeiteinheit zurücklegt. Die Phasengeschwindigkeit ist für die Werte der Brechzahl, für die „optische Weglänge“ Brechzahl mal Strecke und damit für alle Interferenzerscheinungen maßgebend (nicht maßgebend etwa für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtsignale in den Gedankenversuchen der Relativitätstheorie).

Wie schnell läuft also die ebene Welle  $E$  (Fig. 109) durch den Kristall, d. h. durch das Vakuum mit seinen „eingehängten“ Netzebenen  $N_1 N_2$ , wobei wir der Einfachheit halber  $E$  und alle  $N$  parallel annehmen? Zwischen den Netzebenen mit der Vakuumgeschwindigkeit  $C$  — aber wir zeigen durch eine einfache Überlegung, daß die Phase an jeder Netzebene, die sie durchstreicht, ein wenig zurückversetzt, zurückgehalten wird und somit in einer Sekunde nicht um die Strecke  $C$ , sondern nur um eine kleinere vorwärts kommt, die wir eben  $v$  genannt haben. Diese Zurückversetzung kommt dadurch zustande, daß von einer Netzebene eine

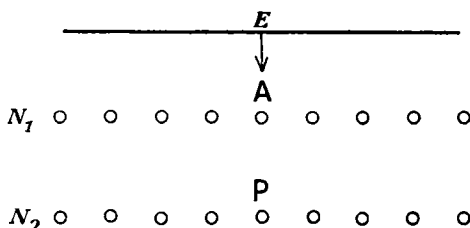


Fig. 109. Ebene Welle und Netzebenen

vergleichsweise sehr schwache Elementarwelle ausgeht, die sich der ankommenden überlagert und durch Interferenz die weitergehende Phase ein kleines Stück verschiebt, im Normalfalle rückwärts.

Die Kristallpartikeln führen unter der Wirkung von  $E$  erzwungene Schwingungen aus. Man weiß aus den

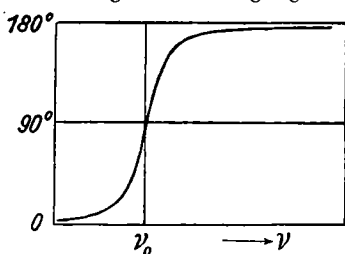


Fig. 110. Phasen bei erzwungenen Schwingungen

deren Theorie, daß die Phase der erzwungenen Schwingungen mit der Fremdschwingung mitgeht, solange die Fremdschwingungszahl  $\nu$  kleiner als die Eigenschwingungszahl  $\nu_0$  ist, daß sie aber um  $180^\circ$  nachhinkt, wenn  $\nu$  größer ist als  $\nu_0$  (Fig. 110).

Diese Phase wäre aber

nur dann maßgebend für die Zusatzwelle in  $P$  (Fig. 109), wenn diese allein von dem eben erregten Nachbaroszillator  $A$  herrührte. Alle andern erregten Oszillatoren senden aber auch Zusatzwellen nach  $P$ , die wegen ihrer größeren Entfernung später ankommen. Überlegungen, die ähnlich auch an anderen Stellen der Lichttheorie auftreten („Fresnelsche Zonenkonstruktion“) lehren, daß man zu den genannten Nachhinkewinkeln noch solche von  $90^\circ$  hinzuzählen muß, so daß unterhalb von  $\nu_0$  (Fig. 110)

ein Nachhinken um  $90^\circ$ , oberhalb eins von  $270^\circ$  herauskommt, welch letzteres auch als Vorreilen um  $90^\circ$  bezeichnet werden kann. Somit ergibt sich für  $\nu < \nu_0$  eine Wellenüberlagerung nach Fig. 111. Die primäre Welle  $P_1$  kommt von links und ginge hinter der Netzebene  $N$

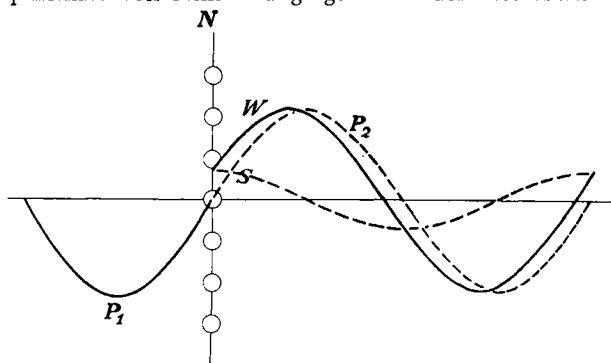


Fig. 111. Primär- und Sekundärwelle an einer Netzebene

mit kaum verminderter Amplitude als die punktierte Welle  $P_2$  weiter, käme nicht von  $N$  die sehr kleine, in der Figur übertrieben groß gezeichnete Sekundärwelle  $S$  hinzu, wie immer bei erzwungenen Schwingungen von der gleichen Wellenlänge wie  $P_1$  und  $P_2$ , aber gegen  $P_2$  um rund  $90^\circ$  nachhinkend. Die Überlagerung der Punktierten  $P_2$  und  $S$  gibt die ausgezogene weitergehende Welle  $W$ , wiederum von gleichem  $\lambda$ , doch mit einem gegen  $P_2$  ein wenig zurückversetzten Maximum. Dies ist die anschauliche Erklärung der geringeren Lichtgeschwindigkeit im Körper.  $\nu$  ist keine allorts gleiche Körperkonstante wie in der Maxwell'schen Kontinuumsvorstellung, sondern — charakteristisch für die Elektronentheorie — ein Mittelwert, sozusagen von C-Schritten vorwärts und endlichen Rückversetzungen, ähnlich gewissen Prozessionen. Es gibt Gebiete der neuesten Kristallelektronik (W. Kossel und

Mitarbeiter), wo man dieses „Zuschalten von Sekundärwellen“ bis in Einzelheiten verfolgen kann<sup>1)</sup>.

Zuerst sieht es so aus, als ob bei dieser Überlegung die Verkürzung der Wellenlänge vom Vakuumwert  $\lambda_0$  auf  $\lambda_0/n$  im Medium nicht herauskäme. Dem ist aber nicht so. Wir zeichnen (Fig. 112) als Momentbild die ausgezogene Welle an der Grenze von Vakuum und Kristall, bei der gerade in der Grenze eine Nullstelle  $A_1$  liegt, während die rechts benachbarte nach Durchlaufen vieler

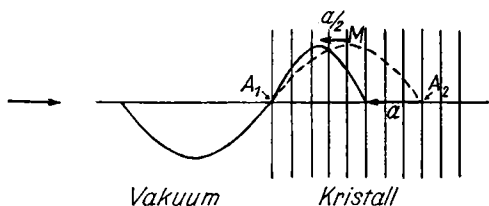


Fig. 112. Wellenverkürzung im Kristallgitter

Netzebenen bis  $A_2$  gekommen wäre, hätten die Sekundärwellen sie nicht um  $a$  zurückgesetzt. Das dazwischliegende Maximum hat erst halb so viele Netzebenen durchteilt wie die Nullstelle  $A_2$ ; also ist es nur um  $a/2$  zurückversetzt. So kommt im Kristall statt der punktierten Fortsetzung die ausgezogene verkürzte Welle zustande.

In diesen Gedankengängen steckt auch bereits die Erklärung der Dispersion als der Abhängigkeit der Brechzahl  $n$  oder der Phasengeschwindigkeit  $v$  von der Schwingungszahl  $\nu$  der ankommenden Welle. Je mehr sich  $\nu$  von kleinen Werten her der Resonanzstelle  $\nu_0$  nähert, um so mehr werden die Resonatoren aufgeschaukelt. Der „Resonanzfaktor“ des vorigen § war das Maß dafür. Starkes Aufschaukeln aber bedeutet starke Sekundärwelle  $S$ , großes Rückversetzen, kleine  $v$ , große

<sup>1)</sup> W. K o s s e l, Neue Kristalloptik, Optik 3, 178, 1948.

$n$ . Jenseits der Resonanzstelle  $\nu = \nu_0$  aber kommt das Vorversetzen, die vergrößerten  $\nu$ ; die verkleinerten  $n$ , oft  $n < 1$ , wie man sie aus den Dispersionskurven der isotropen Medien kennt, z. B. aus den nach der Methode der gekreuzten Spektren selbständig aufgezeichneten von Natrium und anderen Alkalien.

Wie  $n$  weitab von der Eigenschwingung  $\nu_0$ , in den Gebieten ohne merkliche Absorption, von  $\nu$  abhängt, lehrt die aus der rechnerischen Durchführung dieser Gedankenfolge sich ergebende einfachste „Dispersionsgleichung“

$$n^2 - 1 = \frac{\text{Constans}}{\nu_0^2 - \nu^2},$$

die links gewissermaßen die Mehrleistung des Mediums gegenüber dem Vakuum ( $n = 1$ ) und rechts wesentlich den Resonanzfaktor enthält.

Hat das Gebilde mehrere Eigenschwingungen  $\nu_1, \nu_2 \dots$ , so tritt rechts eine Summe gleichgebauter Terme auf:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{c_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (c_i \text{ Konstanten}),$$

und solche Dispersionsformeln, aus den klassischen Theorien seit langem abgeleitet und nun gitteroptisch für kubische Kristalle genau so wiederzufinden, stellen den Versuchsbefund bei geeigneter, wenn auch meist nicht unmittelbar nachprüfbarer Wahl der  $\nu_i$  mit fast vollkommener Genauigkeit dar.

Figur 113 und die Tabelle geben die Messungen an Steinsalz, wie üblich auf die Wellenlänge  $\lambda$  und nicht auf die Schwingungszahl  $\nu$  bezogen (steigendes  $\nu$ : abnehmendes  $\lambda$ ).

Experimentelle Werte wie

$\lambda$	$n$
Cd 441	1,55962
H 486	1,55338
Na 589	1,54431
H 656	1,54067
K 768	1,53666

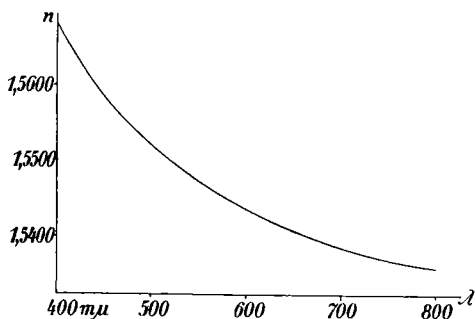


Fig. 113. Dispersion des Steinsalzes im Sichtbaren

weichen von der von Paschen angegebenen Formel

$$n^2 - 1 = 4,680137 + \frac{0,01278685}{\lambda^2 - 0,1219^2} + \frac{0,005343924}{\lambda^2 - 0,1596^2} + \frac{12059,95}{\lambda^2 - 60^2}$$

um weniger als 2 Einheiten der 5. Dezimale ab. In der Formel sind, wie man sieht, drei Resonanzstellen in Rechnung gesetzt, zwei ultraviolette bei 0,1219 und 0,1596  $\mu$  und eine im fernen Ultrarot bei 60  $\mu$ .

Bleibt noch die Erklärung der Doppelbrechung. Das

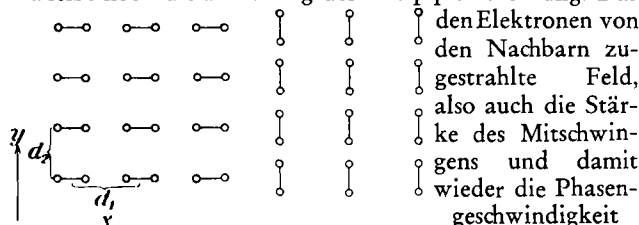


Fig. 114. Schwingungen im rechteckigen Gitter und die Brechzahl,

ist verschieden, wenn die Elektronen in der  $xy$ -Ebene des rhombischen Gitters Fig. 107 die in Fig. 114 in die Zeichenebene gelegt ist, in der  $x$ -Richtung schwingen wie in der

linken Hälfte der Figur oder in der  $y$ -Richtung wie in der rechten Hälfte. Denn nach der Maxwellschen Theorie strahlt ein Dipol — man kann es an einer makroskopischen Antenne experimentell nachweisen — in seiner Schwingungsrichtung, gar nicht, maximal aber in der „Äquatorrichtung“ senkrecht dazu. So erfolgt die wesentliche Zustrahlung in der linken Figurenhälfte durch die Nachbarn in der  $y$ -Richtung, in der rechten durch die Nachbarn in der  $x$ -Richtung. Jene sind um das kleinere  $d_2$  entfernt, diese um das größere  $d_1$ . Also ist links die gesamte Zustrahlung größer, rechts kleiner, und dieser Unterschied, bedingt also durch die Anisotropie der Lage, besorgt die Verschiedenheit der Phasengeschwindigkeiten, d. i. die Doppelbrechung.

So folgt die von uns immer wieder festgestellte Abhängigkeit des  $v$  von der Schwingungsrichtung (s. z. B. S. 51) aus der Gittertheorie. Bei Ewald wird sowohl das Indexellipsoid wie die Normalenfläche im Einklang mit der Klassik und mit der Erfahrung wiedergefunden, und daß bei seinem Beispiel, dem Anhydrit  $\text{CaSO}_4$ , wohl die Größenordnung aber nicht die Zahlenwerte stimmen, liegt nur an der allzu großen Einfachheit des Modells.

Verfeinert man es, so kommt man zu recht befriedigender Übereinstimmung, ja man vertraut der Theorie so weit, daß man ein Modell für zutreffend hält, dessen Durchrechnung die beobachtete Doppelbrechung liefert. So hat H y l l e r a a s mit Erfolg Kalomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  untersucht, einen tetragonalen Kristall von extrem großer positiver Doppelbrechung, wegen stark verschiedener  $d$  im röntgenoptisch festgestellten Modell. Berechnung und Beobachtung der Hauptbrechzahlen  $n_0$  und  $n_e$  und ihrer Dispersion stimmen gut überein:

$\lambda$	$n_0$		$n_e$	
	berechn.	beob.	berechn.	beob.
Li 671	1,9555	1,9556	2,6007	2,6006
Na 589	1,9732	1,9733	2,6568	2,6559
Tl 535	1,9904	1,9908	2,7130	2,7129

Ähnliche Erfolge sind von H y l l e r a a s bei den beiden Formen des  $\text{TiO}_2$ , dem Rutil und Anatas, von W. L. B r a g g bei Kalkspat, Aragonit, Korund erzielt worden usw.

Der wesentliche Gesichtspunkt bei der B r a g g'schen Überlegung am Kalkspat ist der folgende: für die Polarisierung und damit für die Stärke des Mitschwingens kommen im  $\text{CaCO}_3$  in erster Linie die drei besonders leicht polarisierbaren O-Ionen in Frage. Sie liegen nach Ausweis der Röntgenanalyse in Ebenen senkrecht zur Achse an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks. In Figur 115 sind drei Nachbar-O-Ionen in die Papierebene gelegt; die Achse steht hier also senkrecht zur Papier-

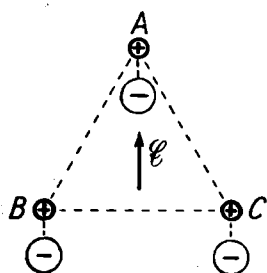


Fig. 115. Polarisation der O-Ionen bei  $\mathcal{E} \perp$  Achse

ebene. Ein elektrischer Vektor  $\mathcal{E}$  in der Papierebene, senkrecht zur Achse liegend und damit einer ordentlichen Welle zugehörig (§ 6), polarisiert die drei Ionen durch Verschieben der negativen Hülle wie gezeichnet. Man übersieht die Wirkung der Ionen aufeinander: die Polarisation von A wird durch die von B und C gefördert entsprechend der +- und --Lage in diesen. Die in B wird durch die von A gefördert, durch die von C ein wenig geschwächt, so daß in summa noch eine Förderung herauskommt. Für C gilt das Gleiche. Im ganzen kommt es also zu einer Verstärkung der Polarisation der Dreiergruppe durch die gegenseitigen Einwirkungen, also zu stärkerem Mitschwingen, zu einflußreicheren Sekundärwellen, zu einer erheblicheren Verlangsamung der ordentlichen Welle.

Liegt dagegen (Fig. 116)  $\mathcal{E}$  in Achsenrichtung (das Dreieck ist perspektivisch gezeichnet, die negativen



Hüllen senkrecht zur Dreiecksebene nach unten gezogen), handelt es sich also um die a.o. Welle, so wirken alle Nachbarn aufeinander polarisationshemmend, die Sekundärwellen werden weniger einflußreich, die a. o. Welle bleibt die schnellere, wie es die Erfahrung zeigt.

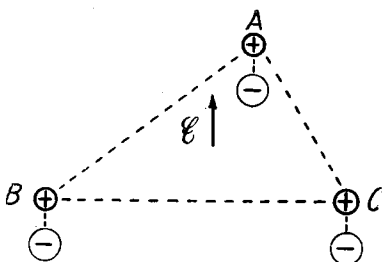


Fig. 116. Polarisation der O-Ionen bei  $\mathcal{E}$  in der Achse

Zum Schluß noch eine Bestätigung unserer Grundvorstellungen in zugänglicheren Größenverhältnissen. Nach Vorgängern wie Garbasso, Aschkinass, Cl. Schaefer hat Lindman in Åbo (Finnland) Dispersionskurve und Doppelbrechung und darüber hinaus sogar die Drehung wiedergefunden, als er die Abmessungen des Resonatorenhaufens rund um das Milliardenfache steigerte. An Stelle der Elektronen treten Hertz'sche Metallresonatoren in Kreis- oder Kugelform von einigen cm Radius, auch in Spiralform, wenn es auf die Drehung hinauswill (§ 24). Ein isotroper Körper wird regellos aus Resonatoren in Wattepackung aufgebaut, ein anisotroper aus hintereinandergestellten Pappscheiben mit Kugelresonatoren in der Rechtecksanordnung der Figur 114. Dann fallen Hertz'sche Wellen auf, ansteigend von vielleicht 10 bis 40 cm Länge, ein Bereich, der die Eigenwellenlänge der Resonatoren enthält. Dabei erweist unser Gittermodell „handgreiflich“ seine Brauchbarkeit.

## § 24. Drehung

Die optische Drehung wird von der Gittertheorie ohne weitere Zusatzannahmen wiedergegeben, wenn man zwei Punkte beachtet:

1. die schwingenden Partikeln sind miteinander gekoppelt,
2. der Partikelabstand wird nicht verschwindend klein gegen die Wellenlänge angenommen<sup>1)</sup>.

In der Wiedergabe der Drehung geht B o r n (und gleichzeitig mit ihm C. W. O s e e n) über E w a l d hinaus.

Es ist unmöglich, die hohe Theorie hier in Einzelheiten vorzuführen, doch läßt sich wieder ihr Grundgedanke in einfacher Form anschaulich machen. Der Kristall mit seinen sehr zahlreichen gekoppelten Atomen ist als riesige anisotrope „M a k r o m o l e k e l“ aufzufassen. Wir gehen zu einer normalen Molekel über; wir wissen ja z. B., daß die Zuckerlösung dreht, also muß wohl, da die Zuckermolekeln in der Lösung regellos verteilt sind, das Drehvermögen bereits in dem Bau einer Molekel begründet sein. Die Zuckermolekel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ist uns aber natürlich noch viel zu umfangreich. Wir wählen eine Molekel von zunächst nur zwei schwingungsfähigen

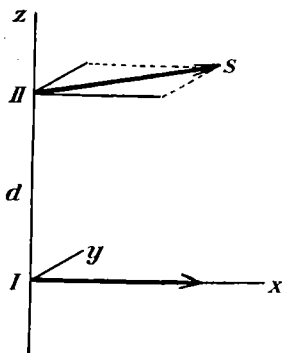


Fig. 117

Modell einer drehenden Molekel

Atomgebilden I und II (Fig. 117) mit Ruhelagen auf der z-Achse im Abstände  $d$  und bringen die Annahme 1, die Koppelung, dadurch zum Ausdruck, daß wir fordern: bei einer Schwingung von I in einer Richtung, die wir als  $x$ -Richtung wählen, soll das mit ihm gekoppelte II nicht nach  $x$ , sondern etwa mit einer gleichzeitigen  $y$ -Komponente nach der Richtung  $s$  schwingen. Wie das modellmäßig zustande kommt, ist nur bei Hinzunahme von (mindestens zwei) weiteren

<sup>1)</sup> Eine genügende Beachtung dieser zweiten Annahme nimmt den regulären Kristallen in der Gittertheorie die optische Isotropie, vgl. Fig. 66 und die zugehörigen Bemerkungen.

Partnern zu verstehen, die bestimmte Vorzugsrichtungen festlegen; bei einer zweiatomigen Molekül wären solche aus Symmetriegründen unmöglich.

Nach § 19 wird das Drehvermögen durch die verschieden große Geschwindigkeit einer rechts- und einer linkszirkularen Welle erklärt. Nach rechts wird gedreht, wenn die rechtszirkulare schneller ist (Fig. 99). Lassen wir also in der  $z$ -Richtung unseres Modells zuerst eine rechtszirkulare Welle fortschreiten! In einem bestimmten Zeitpunkt liegt ihr Lichtvektor bei  $I$  gerade in der  $x$ -Richtung, kann also mit seinem vollen Betrage angreifen. Und nun kommt die zweite Annahme hinein: bei  $II$  soll im gleichen Zeitpunkt der Lichtvektor nicht nach  $x$  weisen, weil der Partikelabstand nicht verschwindend klein gegen  $\lambda$  sein soll. Vielmehr liegt der Lichtvektor bei  $II$  ein wenig aus der  $x$ -Richtung heraus nach der  $y$ -Richtung zu gedreht, denn das entspricht der rechtszirkularen Welle: wenn ich längs der negativen  $z$ -Richtung nach unten blicke, kommt erst der mehr nach  $y$  gedrehte Lichtvektor, später der nach  $x$  liegende in mein Auge, der Vektor dreht sich in der Tat beim Entgegenblicken rechts herum (vgl. die Definition S. 69). Der Lichtvektor hat durch diese Drehung eine relativ günstige Komponente in der für  $II$  möglichen Auslenkungsrichtung  $s$ , er kann mehr Arbeit an  $II$  leisten, das Mitschwingen von  $II$  wird verhältnismäßig groß, und das gibt nach dem vorigen Paragraphen eine starke Sekundärwelle, großen Unterschied des Mediums gegen das Vakuum, großes  $n$ , kleine Geschwindigkeit.

Bei einer linkszirkularen Welle aber weist der Lichtvektor in dem Augenblicke, wo er bei  $I$  nach  $x$  liegt, bei  $II$  in eine Richtung, die aus der  $x$ -Richtung heraus dem  $s$  nicht wie vorhin zu-, sondern weggedreht ist. So kann er nur mit kleinerer Komponente angreifen als vorhin: geringeres Aufschaukeln, geringeres Mitwirken des Mediums, kleineres  $n$ , größere Geschwindigkeit. Die verschiedenen Geschwindigkeiten der entgegengesetzt zirku-

laren Wellen bedingen Drehung, in unserem Beispiele nach links.

Das Modell bietet offensichtlich Verallgemeinerungsmöglichkeiten. Die Fortpflanzungsrichtung braucht nicht in der Verbindungslinie von *I* und *II* zu liegen, *s* muß nicht gerade in die *xy*-Ebene fallen — wenn es nur nicht mit *x* übereinstimmt! — die Partikelzahl kann vermehrt werden: immer ist der Erfolg der gleiche. Diese erfreulich leistungsfähige Modellvorstellung stammt von W. Kuhn<sup>1)</sup> und hat vor allem in seiner und seiner Mitarbeiter Hand Brauchbarkeit und Erweiterungsfähigkeit in zahlreichen physikalischen und chemischen Anwendungen dargetan.

Wir gehen von der Einzelmolekel zur Makromolekel, dem Kristall, zurück und wählen als Beispiel das Natriumchlorat  $\text{NaClO}_3$ , das als erstes eine quantitative Behandlung er-

fahren hat (Hermann 1923), weil es regulär ist, also eine sich überlagernde Doppelbrechung die Rechnung nicht stört, und weil es in Lösung nicht dreht, also ein Drehvermögen nur der genügend unsymmetrischen Partikelanordnung im Raumgitter, nicht der Einzelmolekel verdankt.

Fig. 118 gibt eine der durch Röntgen-

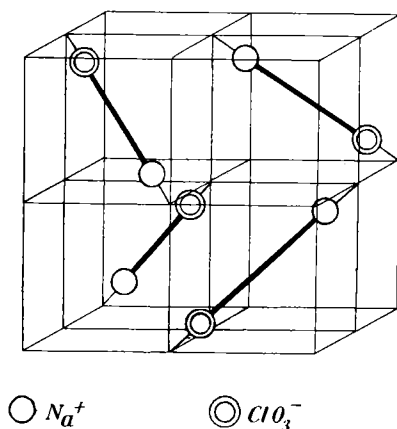


Fig. 118. Basiszelle im Natriumchlorat

<sup>1)</sup> Zur Einführung geeignet: W. Kuhn, Modellmäßige Bedeutung der optischen Aktivität, Naturwissenschaften 19, 854, 1931.

analyse bestimmten Basiszellen, aus denen es aufgebaut ist. Beim NaCl saßen die Na-Ionen in den Ecken des großen Würfels und in dessen Flächenmitten, von den Cl-Ionen eins in der Würfelmittle, die übrigen in den Kantenmitten. Beim  $\text{NaClO}_3$  sind je ein Na- und ein  $\text{ClO}_3$ -Ion in der angedeuteten Reihenfolge auf den Diagonalen der kleinen Würfel einander genähert, je um ein Sechstel dieser Diagonalenlänge. So rückt der Kristall in eine niedrigere Symmetrieklasse des regulären Systems, die niedrigste, ohne Symmetrieebene. Dafür gewinnen aber die  $\text{ClO}_3$ -Ionen als die fürs Sichtbare entscheidenden Resonatoren wind-schiefe Vorzugsrichtungen auf benachbarte Na-Partner zu, ähnlich wie wir sie in dem einfachen Modell der Figur 117 als Folge einer „Koppelung“ voraussetzen mußten.

Um die schraubenförmige Anordnung dieser Vorzugsrichtungen noch augenfälliger zu machen, ist in dem Modell Fig. 119 die Würfel-diagnole senkrecht gestellt. Drei kleine Würfel von den achten der Fig. 118 sind als kleine Drahtgestelle zu sehen und als Holzkugeln drei der Vertikalachse benachbarte  $\text{ClO}_3$ -Ionen in der symmetrischen Lage, wie sie die Cl-Ionen im Steinsalz inne hätten. Durch sie sind drei horizontale (Oktaeder-) Ebenen gelegt, dreieckige weiße Bleche, außerdem kleine Vertikalbleche, deren Oberkanten, allesamt nach oben aus den Horizontalebenen heraustretend, die Vorzugsrichtungen auf die nächsten Na-Partner hin angeben. Die Schraubung um die Mittelachse ist deutlich. Die Gitterstruktur ist es, die diese Schraubung und damit die optische Drehung mit sich bringt.

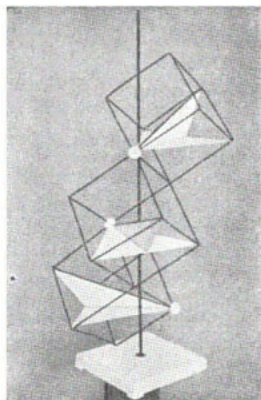
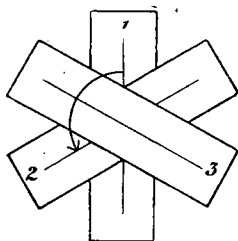


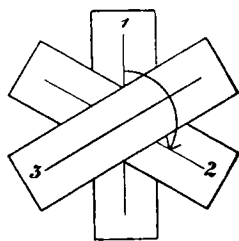
Fig. 119. Schraubenstruktur des Natriumchlorats

In der älteren Theorie waren Sonderannahmen nötig, z. B. die, daß die mitschwingungsfähigen Elektronen sich nicht geradlinig, sondern auf Schraubenlinien zu bewegen hätten.

Daß Schraubenstruktur optische Drehung ergeben kann, ist seit langem bekannt. Reusch ist es bereits 1869 gelungen, durch Aufeinanderpacken einer größeren Zahl von Glimmerlamellen (12 bis 36) gleicher geringer Dicke im Versuch eine Drehung ohne Doppelbrechung zu erzielen. (Solche Präparate sind heute im Handel zu haben.) Er schichtete sie so übereinander, daß die Spur



*links*  
Fig. 120



*rechts*  
Fig. 121

Reuschs Glimmerkombinationen

der Achsenebene, die Schwingungsrichtung der langsameren Welle in einem Plättchen immer um  $120^\circ$  gegen die des darunterliegenden gedreht war, und beobachtete, je nachdem dieser Winkel im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers (Fig. 120) oder im Sinne des Uhrzeigers (Fig. 121) genommen wurde, Drehung der Schwingungsrichtung nach links oder rechts. Rechnerisch ergibt sich das durch elementare Komponentenzерlegungen und -zusammenfassungen im Sinne des § 14.

Besser noch als beim Natriumchlorat ist später bei andern drehenden Kristallen Rechnung und Versuch in Einklang gebracht worden. Dazu gehört unser Hauptvertreter, der Quarz, bei dem H y l l e r a a s 1927 Dreh-

vermögen wie Doppelbrechung berechnet hat. An ihm ist auch die bisher genaueste experimentelle Bestätigung der Gittertheorie drehender Kristalle gewonnen worden (S z i v e s s y und M ü n s t e r 1934).

Somit sind wesentliche Probleme der Gitteroptik nicht nur in den Grundzügen gelöst, sondern bis zur Angabe von Zahlenwerten gefördert. Andere, wie das der Absorption, harren noch einer befriedigenden Theorie. Im ganzen gesehen bleibt noch sehr viel zu tun. Eine gekürzte Übersicht wie diese entgeht kaum der Gefahr einer allzu großen Glättung.