

Messungen am NaCl und KCl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen.

Von R. Bowling Barnes¹⁾ und M. Czerny in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1931.)

NaCl und KCl werden im Hochvakuum verdampft und auf dünnen Celluloidmembranen aufgefangen. Die so erhaltenen dünnen Schichten von der Größenordnung 1μ gestatten, die Strahlungsdurchlässigkeit dieser Materialien durch das ganze Nachbarggebiet ihrer ultraroten Eigenschwingungen zu messen. Es wird gezeigt, daß diese Schichten im wesentlichen die gleichen optischen Konstanten ergeben, wie Platten, die durch Dünnschaben aus großen Kristallen erhalten wurden. Die Durchlässigkeitsmessungen liefern eine genaue Bestimmung der Haupteigenschwingungen von NaCl ($61,1 \pm 0,3 \mu$) und KCl ($70,7 \pm 0,3 \mu$). Außer den bereits früher gefundenen kleinen Eigenschwingungen beim NaCl bei $40,5 \mu$ und beim KCl bei 47μ , wird je eine entsprechende weitere kleine Eigenschwingung bei 51μ beim NaCl und bei etwa 60μ beim KCl gefunden. Es wird besprochen, welche Bedeutung die Interferenzeffekte an den dünnen Platten auf die Messungsergebnisse haben und inwieweit die Stelle des Durchlässigkeitsminimums mit der Stelle der Eigenschwingung zu identifizieren ist.

In einer früheren Arbeit²⁾ war versucht worden, einen möglichst vollständigen Überblick über den Verlauf der beiden optischen Konstanten n und k von Steinsalz im gesamten ultraroten Spektrum zu bekommen. Es sollte geprüft werden, inwieweit die Dispersionsformeln gleichzeitig den Verlauf von n und k darzustellen vermögen. Die experimentelle Methode zur Bestimmung der beiden optischen Konstanten bestand darin, daß das Reflexionsvermögen bei nahezu senkrechter Inzidenz an polierten ebenen Steinsalzflächen gemessen und gleichzeitig die Durchlässigkeit planparalleler Steinsalzplatten von geeigneter Dicke bestimmt wurde. Die Reflexionsmessungen ließen sich über das ganze Nachbarggebiet der Eigenschwingung ausführen, dagegen ergab sich für die Durchlässigkeitsmessungen die Schwierigkeit, daß es nicht gelang, genügend dünne Platten herzustellen. Die dünnsten, mit einer Dicke von 8μ , erwiesen sich in dem Spektralbereich von etwa 46 bis 65μ noch als zu undurchlässig. Diese Schwierigkeit ist in der vorliegenden Arbeit überwunden worden. Es wurde Steinsalz im

¹⁾ U. S. National Research Fellow.

²⁾ M. Czerny, Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie, ZS. f. Phys. 65, 600, 1930.

Hochvakuum verdampft und auf sehr dünnen Celluloidmembranen niedergeschlagen. Die so erhaltenen dünnen, klaren Schichten ließen Durchlässigkeitsmessungen in dem noch fehlenden Spektralbereich zu.

Herstellung der dünnen Schichten. Die Methode, durch Verdampfen im Hochvakuum dünne Schichten herzustellen, ist so häufig in letzter Zeit beschrieben worden, daß hier kurze Angaben genügen. Als Ausgangsmaterial dienten chemisch reine Präparate von Kahlbaum (NaCl und KCl). Das Salz wurde fein gepulvert auf einen schmalen Tantalblechstreifen, der zu einer Rinne gebogen war, aufgestreut. Durch schwaches elektrisches Glühen des Bleches wurde das Salz zuerst bei Atmosphärendruck auf das Blech aufgeschmolzen und dann erst im Vakuum (Größenordnung 10^{-4} mm Hg) verdampft. Es wurde auf dünnen Celluloidmembranen aufgefangen. Diese Membranen wurden etwa $0,1 \mu$ dick gewählt, so daß sie im reflektierten Licht die Farbe Stahlgrau zeigten und noch nicht der erste Beginn von Strohgelb zu sehen war. Während des Bedampfens traten dann nacheinander die verschiedenen Interferenzfarben dünner Membranen auf und gestatteten die Beurteilung der Dicke. Wenn die Schichtdicke in die Größenordnung von 1μ und mehr kommt, werden die Farben zu blaß und uncharakteristisch. Dann sieht man aber bei der Untersuchung des reflektierten Lichtes in einem Spektroskop dunkle Interferenzstreifen im kontinuierlichen Spektrum, aus deren Lage sich wieder die Dicke einfach berechnen läßt. Einen ersten groben Näherungswert für die Dicke erhält man aus der Regel, daß man im Spektrum etwa dreimal soviel dunkle Interferenzstreifen sieht als die Schicht in μ als Einheit gemessen dick ist. Auf diese Weise kann man also auch bei dickeren Schichten schon während des Bedampfens sich ein Urteil über die Dicke bilden.

Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wurde die Bedampfung unterbrochen und vorsichtig Luft eingelassen. Dann wurde die Membran auf kleine Metallrahmen aufgezogen und im Exsikkator aufbewahrt oder gleich in die Ultrarotapparatur eingebaut, wo sie sich ebenfalls in stark getrockneter Luft befanden. Die reinen Salze NaCl und KCl ließen keine Erscheinungen beobachten, die als hygroskopische Störungen anzusprechen gewesen wären. Schichten dünner als etwa $0,5 \mu$ waren immer glasklar und ganz einwandfrei. Wenn versucht wurde, dickere Schichten herzustellen, so trat an der freien Oberfläche eine merkliche Rauigkeit in Erscheinung, die sich dadurch kenntlich machte, daß die Schichten in der Durchsicht etwas matt und in der Aufsicht etwas weißlich aussahen. Je dicker die Schicht gemacht wurde, um so stärker trat diese Störung auf. Beim Herstellen der dünnen Schichten durch Verdampfen hat man also

die umgekehrte Schwierigkeit als beim Dünnschaben. Im ersten Falle machte es Mühe, genügend dicke, im anderen Falle, genügend dünne Schichten herzustellen. Es glückte leider nicht, durch Bedampfen bis zur Dicke von 8μ zu kommen und damit einen ganz direkten Vergleich mit den geschabten Schichten gleicher Dicke herzustellen. Aber es konnten gut brauchbare Schichten bis etwa $3,5 \mu$ gewonnen werden, die einen Vergleich mit den früheren Schichten gestatteten, worüber im folgenden Näheres gesagt werden wird. Bei allen zur Messung benutzten Schichten war die besprochene Oberflächenrauhigkeit immer noch so gering, daß ihre Dicke mit Hilfe von Interferenzen im sichtbaren Licht bestimmt werden konnte, wenngleich auch die Deutlichkeit der Interferenzstreifen im Spektrum bei manchen Exemplaren merklich verschlechtert war. Da die Ultrarotmessungen mit etwa 100mal längeren Wellen gemacht wurden, so dürfte die Rauigkeit dort noch nicht ernstlich stören. Die Stärke der Rauigkeit war natürlich auch abhängig von der Bedampfungsgeschwindigkeit und dem Vakuum. Bei dem Versuch, möglichst dicke Schichten zu erhalten, ergaben sich mitunter Exemplare, die bei der Untersuchung mit einer starken Lupe nicht homogen aussahen, sondern eine charakteristische Musterung aufwiesen. Interferenzstreifen waren bei ihnen im sichtbaren Licht kaum zu erkennen. Diese von vornherein als nicht einwandfrei zu bezeichnenden Schichten ergaben bei der Ultrarotuntersuchung etwas abweichende Resultate, worüber noch gesprochen werden wird.

Vergleich zwischen geschabten und aufgedampften NaCl-Schichten. In der zitierten früheren Arbeit waren im Spektralbereich von 35 bis 46μ geschabte NaCl-Platten im Dickenintervall von 8 bis 24μ untersucht worden. Unter Verwendung des ebenfalls ausgemessenen Reflexionsvermögens waren daraus die wahrscheinlichsten Werte von n und k berechnet und in der Tabelle 4 auf S. 622 zusammengestellt worden. Es wurden jetzt im wesentlichen mit der gleichen Apparatur und unter auch sonst gleichen Bedingungen wie früher Durchlässigkeitsmessungen in diesem Intervall mit aufgedampften Schichten gemacht. Die Schichtdicken waren aus Interferenzen im sichtbaren Licht zu $1,35$, $1,7$, $2,3$, $3,4$ und $3,6 \mu$ bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 eingetragen. Ferner wurde die Durchlässigkeit für die Dicken $1,5$, $2,5$, $3,5$, 8 , 14 und 21μ nach Formel (4) der zitierten Arbeit (S. 610) berechnet und als Punkte in Fig. 1 eingetragen. Die Übereinstimmung zwischen den aus den früheren Messungen berechneten Punkten und den neugemessenen Durchlässigkeitskurven scheint uns mit Ausnahme der Punkte bei 46μ so gut zu sein, daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß die durch Verdampfen herge-

stellten Schichten im wesentlichen sich gleichartig verhalten wie die aus dem großen Kristall durch Schaben gewonnenen Platten.

Zu den Abweichungen bei 46μ ist zu bemerken, daß zunächst schon in der früheren Arbeit der Wert von n und k an dieser Stelle nicht sehr glücklich bestimmt worden ist und sich auch schlechter als bei den anderen Wellenlängen angeben ließ, weil nur die eine Dickenangabe 8μ vorlag. In der Tat kann man Wertepaare von n und k bestimmen, die bei 8μ Dicke

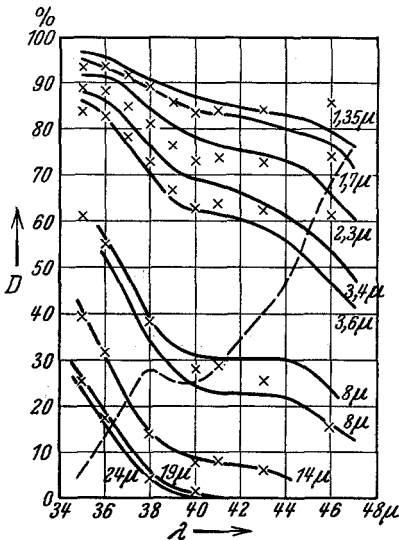


Fig. 1. Durchlässigkeit von NaCl.
Ausgezogene Kurven: Gemessene Durchlässigkeiten. Die fünf unteren Kurven beziehen sich auf geschabte Schichten, die fünf oberen Kurven auf aufgedampfte Schichten.
Gestrichelte Kurven: Gemessenes Reflexionsvermögen.
Punktreihen: Berechnete Durchlässigkeitswerte für $1,5 \mu$, $2,5 \mu$, $3,5 \mu$, 8μ , 14μ und 21μ Schichtdicke.

wurden mit der gleichen Apparatur ausgeführt, die bei den früher veröffentlichten Messungen benutzt wurde und dort näher beschrieben ist: Absorptionsfilter und Reststrahlenplatten zur Vorzerlegung der Strahlung, ein Gitterspektrometer zur Feinzerlegung und ein Mikroradiometer als Empfangsinstrument. Die Breite des ersten Spektrometerspaltes betrug $2,5$, die des zweiten $3,0$ mm. Die Gitterkonstante war $0,3997$ mm, das Mikroradiometerfenster bestand aus einer $0,8$ mm dicken Quarzplatte für die Messungen von 46 bis 75μ und aus einer 2 mm dicken Paraffinplatte

zu größerer und bei den dünneren Schichten zu kleinerer Durchlässigkeit als Rechnungsergebnis führen, doch war es nicht möglich, so gute Übereinstimmungen wie bei den anderen Wellenlängen zu erzielen. Wir vermuten, daß es sich hier nicht um ein prinzipielles Versagen der Formeln handelt, sondern daß der hohe Wert des Reflexionsvermögens und vor allem seine starke Änderung innerhalb des Spaltbreitenintervalls von reichlich 2μ die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung bedingt.

Durchlässigkeitsmessungen am NaCl im Spektralbereich 35 bis 75μ .

In Fig. 2 sind die Ergebnisse von Durchlässigkeitsmessungen dargestellt. Die Schichten sind, wie oben angegeben, hergestellt durch Bedampfen von dünnen Celluloidmembranen mit Steinsalz. Ihre Dicke wurde durch Interferenzmessungen mit weißem Licht bestimmt. Die Ultrarotmessungen

für Messungen von 35 bis 46 μ . Zur Vorzerlegung der Strahlung diente ferner ein Rußfilter und je eine Reststrahlenplatte aus Strontianit für den Bereich 35 bis 46 μ , NaCl 46 bis 55 μ , KCl 55 bis 65 μ , KBr 65 bis 75 μ (über Fig. 2 eingetragen). Während bei der früheren Arbeit immer möglichst an zwei Reststrahlenplatten reflektiert wurde, haben wir diesmal nur an je einer Platte reflektieren lassen. Es zeigte sich, daß man dabei genügend zuverlässige Resultate erhält, wenn man jedesmal nur den Spektralbereich

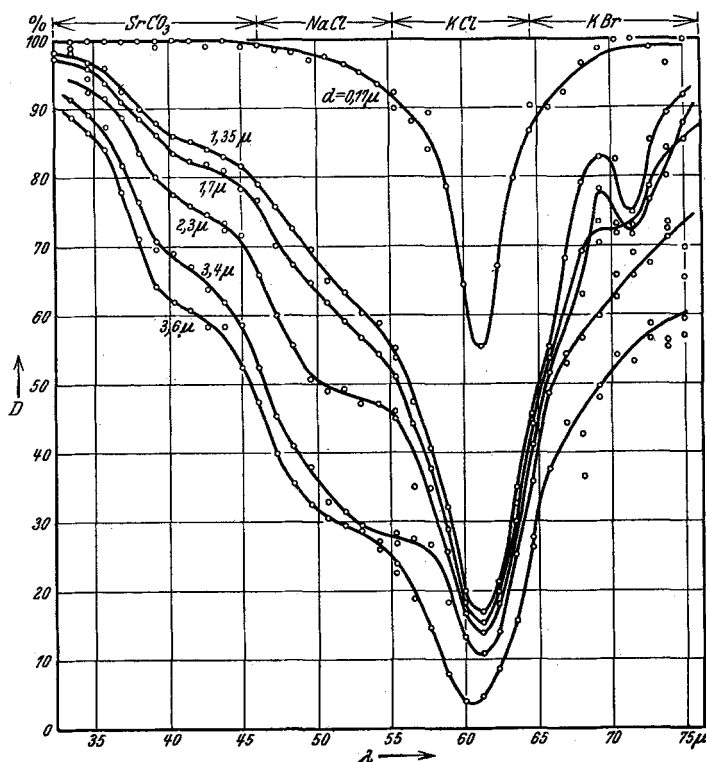


Fig. 2. Durchlässigkeit von NaCl.

zur Messung verwendet, der das breite Reflexionsmaximum der betreffenden Substanz umfaßt, in dem also die Änderung der Intensität der Strahlung mit der Wellenlänge möglichst klein ist. Es ergaben sich beim Beachten dieser Vorsichtsmaßnahme immer gut übereinstimmende Messungsergebnisse beim Übergang von einem Reststrahlenbereich zum anderen.

Das übersichtlichste und erfreulichste Resultat ergeben die Messungen an der 0,17 μ dicken Schicht. Es tritt praktisch nur ein Durchlässigkeitsminimum auf, bei $\lambda = 61,1 \pm 0,8 \mu$, das, wie später gezeigt wird, praktisch

mit der Lage der Eigenschwingungsfrequenz zusammenfällt. Da das Minimum in seiner Breite durchaus vergleichbar mit der Spaltbreite ist und an den Kurven keine Spaltbreitenkorrektur angebracht ist, so muß es in Wirklichkeit noch wesentlich tiefer sein. Es verdient wohl auch als Kuriosum hervorgehoben zu werden, daß bei dieser dünnen Schicht in der Gegend von 40μ Durchlässigkeiten von praktisch 100% gemessen wurden, obwohl das Reflexionsvermögen des kompakten Materials in diesem Spektralbereich 25% und mehr beträgt.

Die Durchlässigkeitskurven der dickeren Schichten zeigen einen komplizierteren Verlauf. Auch bei ihnen ist die Gestalt im wesentlichen durch das Durchlässigkeitsminimum bei 61μ bestimmt. Aber in dem Anstieg auf der kurzwelligen und langwelligen Seite zeigen sich Ungleichmäßigkeiten. Beide Seiten müssen besonders besprochen werden, da die Verhältnisse auf der kurzwelligen Seite durchaus anders liegen als auf der langwelligen. Zunächst sind die Strahlungsintensitäten auf der langwelligen Seite wesentlich kleiner als auf der kurzwelligen. Das hat zur Folge, daß die Durchlässigkeitsmessungen auf der langwelligen Seite mit solchen experimentellen Fehlern behaftet sind, daß Abweichungen vom glatten Kurvenverlauf auftreten, die lediglich durch die unvermeidlichen Ablesefehler bei den sehr kleinen Ausschlägen (1 mm) bedingt sind, während solche Fehler auf der kurzwelligen Seite sich durch Mittelwertbildungen genügend beseitigen lassen. Auf der kurzwelligen Seite treten bei allen Kurven an übereinstimmenden Stellen je zwei Haltestellen auf, bei denen das Gefälle sich typisch ändert. An der ersten Stelle beginnt bei etwa 41μ ein merklich flacherer Verlauf der Kurve, bei der zweiten Stelle beginnt er etwa bei 51μ . Die erste Störungsstelle bei 41μ ist zweifellos identisch mit der in der früheren Arbeit in Durchlässigkeit und Reflexion gefundenen Störungsstelle. Dies geht besonders deutlich aus Fig. 1 hervor, wo Durchlässigkeitskurven der früheren Arbeit mit Durchlässigkeitskurven der vorliegenden Arbeit zusammengezeichnet sind. Der Haltepunkt scheint bei den früheren Messungen etwas deutlicher und ausgeprägter als bei den vorliegenden Messungen aufzutreten. Neu dagegen ist der zweite Haltepunkt bei 51μ , der früher nicht gefunden wurde, da keine Durchlässigkeitsbeobachtungen in diesem Gebiet möglich waren. Daß hier nur Haltepunkte in den Durchlässigkeitskurven auftreten und keine Minima, liegt an ungenügendem Auflösungsvermögen des Spektrometers. Wenn man auf das direkt gemessene Grundspektrum und Durchlässigkeitsspektrum die bekannte Paschen-Rungesche Spaltbreitenkorrekturformel anwendet und daraus erneut eine Durchlässigkeitskurve berechnet, so ergeben sich in der Tat

kleine Minima an den Stellen der Haltepunkte. In Fig. 3 sind die Ergebnisse einer solchen Rechnung dargestellt. Die beiden Stellen sehen durchaus gleichartig aus. Es müßte daher bei einer formelmäßigen Darstellung der Dispersion auch diese neue Stelle berücksichtigt werden.

Da der 41μ -Stelle ein sehr charakteristisches Nebenmaximum im Reflexionsverlauf bei etwa 38μ entspricht, haben wir die früheren Messungen des Reflexionsvermögens darauf untersucht, ob nicht auch zu der 51μ -Stelle eine entsprechende Störungsstelle im Reflexionsverlauf gehört. In der Tat sieht man in Fig. 9 der früheren Arbeit (S. 616), daß bei 48μ eine solche Störung in den Meßpunkten angedeutet ist, während der ausgezogene Kurvenzug glättend über sie hinweggeht. Wir haben daher diese Reflexionsmessungen mit einem neuen Steinsalzpräparat, aber unter sonst gleichen Bedingungen wie früher wiederholt und die in Fig. 4 dargestellten Resultate erhalten. Wieder zeigte sich eine Störung von gleicher Art wie früher. Verglichen mit dem Reflexionsmaximum

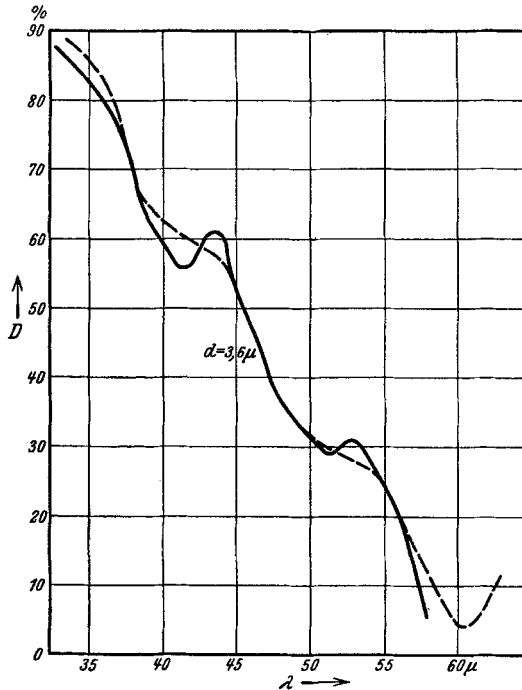


Fig. 3. Durchlässigkeitskurve von NaCl.
Gestrichelt: Ohne Spaltbreitenkorrektur.
Ausgezogen: Mit Spaltbreitenkorrektur.

bei 38μ , ist die Störung im Reflexionsverlauf bei 48μ nur sehr gering und nahe der Grenze des eindeutig Erkennbaren. Nur im Zusammenhang mit der neu gefundenen Störungsstelle in der Durchlässigkeitskurve bei 51μ scheinen uns diese Reflexionsbeobachtungen bemerkenswert. Aus der Tatsache, daß die Störungsstelle bei 48μ sich so wesentlich weniger im Reflexionsverlauf bemerkbar macht als die Störungsstelle bei 38μ , darf man nicht ohne weiteres schließen, daß sie schwächer sein muß. Beide überlagern sich dem Reflexionsverlauf, der durch die Hauptschwingung bei 61μ bedingt ist,

liegen aber in verschiedenem Abstand von dieser Eigenschwingung und müßten sich daher verschieden stark bemerkbar machen, auch wenn sie gleich intensiv wären.

Diskussion der Interferenzeffekte. Ungleichmäßigkeiten in den Durchlässigkeitskurven können bekanntlich auch durch Interferenzeffekte in den Schichten hervorgerufen werden. In dem hier vorliegenden Falle kann man zeigen, daß nur auf der langwelligen Seite der Eigenschwingung solche

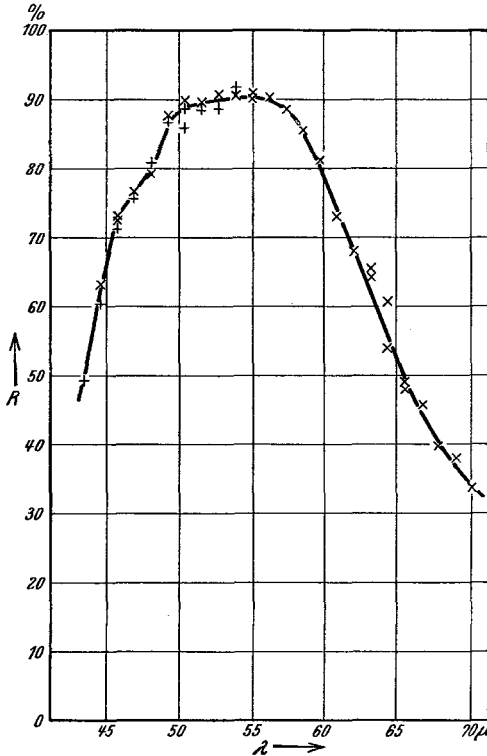


Fig. 4. Reflexionsvermögen von NaCl.

Effekte auftreten können, dagegen nicht auf der kurzwelligen. Der wesentliche Grund dafür ist der, daß der Brechungsindex auf der langwelligen Seite wesentlich größer als Eins ist (sein Maximum liegt beim Wert 7,5), auf der kurzwelligen Seite aber kleiner als Eins ist (Minimum etwa 0,2). Dadurch wird auf der langwelligen Seite die Wellenlänge im Material so verkleinert, daß auch bei Schichten, die wesentlich dünner als die Wellenlänge in Luft sind, durch Interferenzeffekte Unregelmäßigkeiten im Durchlässigkeitsverlauf entstehen können. Auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung ist dagegen die Wellenlänge im

Material größer als in Luft und daher so groß gegenüber der Schichtdicke, daß durch die Interferenzeffekte keine Unregelmäßigkeiten in den Durchlässigkeitskurven verursacht werden können. Diese Überlegungen zeigen, daß die Ungleichmäßigkeiten im Verlauf der Durchlässigkeitskurven bei 41 und 51 μ nicht durch Interferenzeffekte hervorgerufen sind, andererseits glauben wir aber, daß die Unregelmäßigkeiten auf der langwelligen Seite, soweit sie nicht einfach auf Unsicherheiten der Messung beruhen, wohl durch Interferenzeffekte genügend erklärt sind. Damit steht auch im Ein-

klang, daß wir bei einer nochmaligen Untersuchung des Verlaufs des Reflexionsvermögens im Gebiet von 60 bis 75μ keine Unregelmäßigkeiten gefunden haben.

Um hinsichtlich der Größe der Unregelmäßigkeiten, die durch Interferenzeffekte in den Durchlässigkeitskurven entstehen können, Klarheit zu gewinnen, haben wir eine größere Anzahl Durchlässigkeitskurven nach der Formel (4) der früheren Arbeit (S. 610) berechnet. Die Werte der

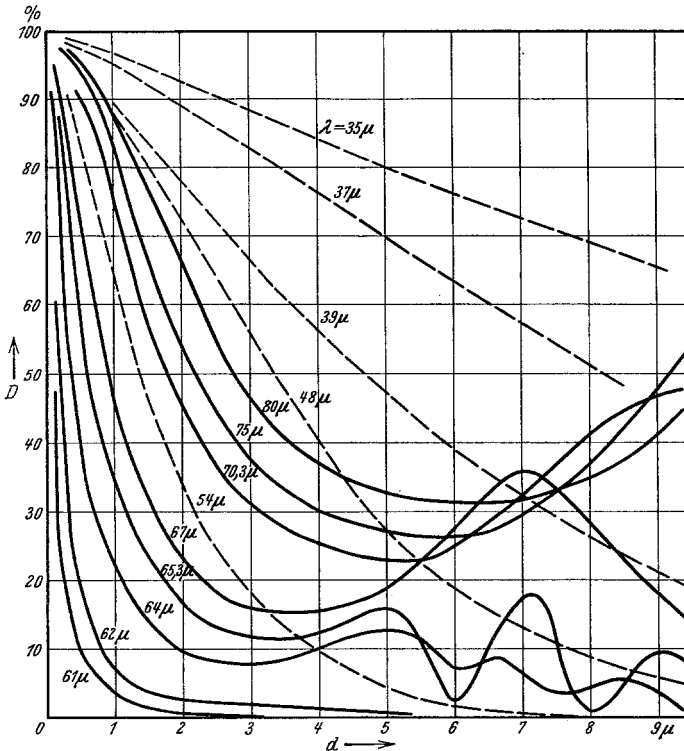


Fig. 5. Berechnete Durchlässigkeitskurven von NaCl als Funktion der Schichtdicke.
Ausgezogene Kurven: Für Wellen länger als die Eigenschwingung.
Gestrichelte Kurven: Für Wellen kürzer als die Eigenschwingung.

optischen Konstanten n und k und der daraus abgeleiteten Werte R und ψ haben wir aus den Dispersionsformeln (17) und (18) derselben Arbeit (S. 629) entnommen. Wie dort gezeigt wurde, gibt die zweigliedrige Dispersionsformel mit den Eigenschwingungen bei 61 und $40,5 \mu$ in wesentlichen Zügen den Verlauf des Reflexionsvermögens richtig wieder. Aus rechnerischen Gründen wurde zuerst die Durchlässigkeit D als Funktion der Schichtdicke d bei ausgewählten Werten der Wellenlänge berechnet. Die Ergebnisse

dieser Rechnungen sind in Fig. 5 dargestellt. Um den Vergleich mit den beobachteten Kurven zu erleichtern, wurden auch noch die Durchlässigkeitswerte als Funktion der Wellenlänge bei ausgewählten festen Werten der Schichtdicke dargestellt. Dies ist in Fig. 6 geschehen. Die Figuren bestätigen das zuvor Gesagte.

Diskussion der Lage und Tiefe des Durchlässigkeitsminimums. Die letzten Figuren sind noch in anderer Hinsicht von Bedeutung. Sie zeigen,

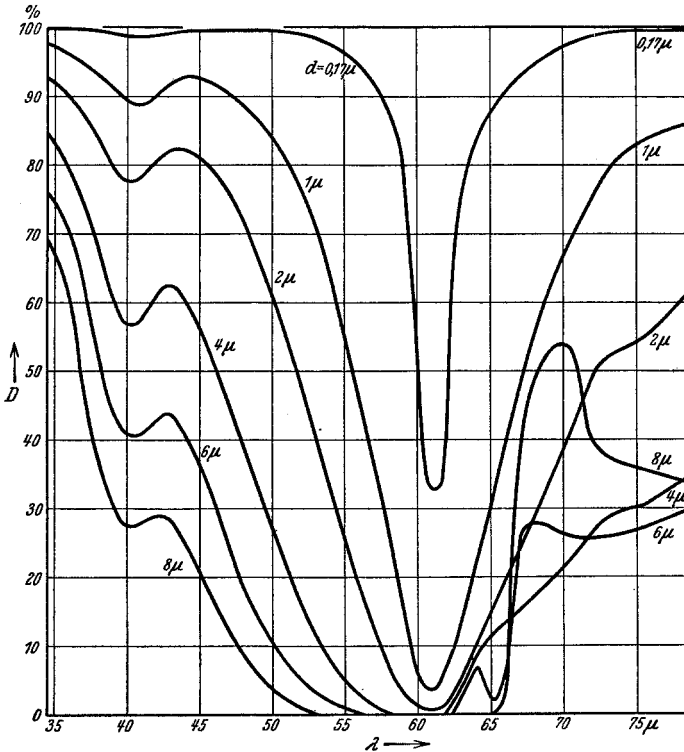


Fig. 6. Berechnete Durchlässigkeitskurven von NaCl als Funktion der Wellenlänge.

inwieweit man die Stelle minimaler Durchlässigkeit mit der Eigenschwingung identifizieren darf. Bei größeren Schichtdicken werden die Kurven unsymmetrisch, aber bei sehr dünnen Schichten liegt das Minimum praktisch an der Stelle der Eigenschwingung. Man hat dann also eine bequeme und direkte Methode zur Bestimmung der Eigenschwingung¹⁾.

¹⁾ Wir haben Messungen in Angriff genommen, um nach dieser Methode auch bei den anderen Alkalihalogenidkristallen die genaue Lage der ultraroten Eigenschwingungen zu bestimmen.

Da die Durchlässigkeit D nach Formel (4) der früheren Arbeit eine sehr komplizierte Funktion von n und k ist, so ist es nicht möglich, streng zu zeigen, ob und inwieweit das Minimum von D mit der Eigenschwingung zusammenfällt. Bis zu einem gewissen Grade bekommt man aber einen Einblick in die Verhältnisse, wenn man in der Formel für D die Exponentialfunktionen und trigonometrischen Funktionen nach Potenzen von \bar{d} entwickelt. Geht man bis zu den quadratischen Gliedern, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$D = \frac{1}{1 + 4nk \left(\frac{\pi \bar{d}}{\lambda}\right) + [(2nk)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2] \left(\frac{\pi \bar{d}}{\lambda}\right)^2 + \dots}$$

Berücksichtigt man nur die linearen Glieder in \bar{d} , so sieht man, daß die Durchlässigkeit D bei der Wellenlänge ein Minimum wird, bei der $\frac{nk}{\lambda}$ ein Maximum wird. Dies trifft streng an der Stelle der Eigenschwingung ein, wenn die Absorption nur von einer einzigen Eigenschwingung herrührt. Der imaginäre Teil der Dispersionsformel gibt nämlich bei Verwendung derselben Bezeichnungen wie in der früheren Arbeit

$$2nk = \frac{Cb\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2}$$

Bildet man daraus den Ausdruck

$$nk\nu = \frac{\frac{1}{2}Cb\nu^2}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2}$$

und differenziert nach ν , so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial \nu} (nk\nu) = \frac{Cb\nu(\nu_0^4 - \nu^4)}{[(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2\nu^2]^2}$$

Der Ausdruck wird Null für $\nu = \nu_0$. Daher nimmt $nk\nu$ oder $\frac{nk}{\lambda}$ seinen Maximalwert genau an der Stelle der Eigenschwingung an. Das Vorhandensein weiterer Eigenschwingungen wird nur eine unmerkliche Verschiebung des Maximums hervorrufen, wenn der Anteil der Absorption, der von diesen anderen Eigenschwingungen herrührt, an der Stelle $\nu = \nu_0$ klein ist gegenüber dem Anteil, der durch diese Eigenschwingung selbst bedingt ist. Bei hinreichend dünnen Schichten liegt also das Durchlässigkeitsminimum genau an der Stelle der Eigenschwingung.

Berücksichtigt man in der Durchlässigkeitsformel noch die oben angeführten quadratischen Glieder in \bar{d} , so sieht man, daß hier der Ausdruck $\left(\frac{nk}{\lambda}\right)^2$ wieder auftritt, aber noch ein Glied $\frac{(n^2 - k^2 - 1)^2}{\lambda^2}$ hinzutritt.

Dieses zweite Glied erreicht nun nicht mehr an der Stelle $\nu = \nu_0$ ein Maximum, aber man sieht leicht, daß es sehr klein ist gegenüber dem ersten. Der Realteil der Dispersionsformel gibt nämlich

$$n^2 - k^2 = q + \frac{C(\nu_0^2 - \nu^2)}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + b^2 \nu^2}.$$

An der Stelle $\nu = \nu_0$ wird daher $(n^2 - k^2 - 1)^2 = (q - 1)^2$. Der Ausdruck ist klein gegenüber $(2nk)^2$. Im Falle des Steinsalzes ist $(q - 1) = 1,33$ und $2nk = 85$. Infolgedessen nimmt auch das quadratische Glied in der Durchlässigkeitsformel sehr nahe der Stelle $\nu = \nu_0$ seinen Maximalwert an¹⁾ 2).

Mit dieser Vernachlässigung im quadratischen Gliede erhält man also für die Stelle $\nu = \nu_0$ die einfache Durchlässigkeitsformel

$$D_{\min} = \frac{1}{\left(1 + 2\pi nk \frac{d}{\lambda_0}\right)^2 + \dots}$$

Nach der Dispersionsformel hat $2nk$ für $\nu = \nu_0$ den Wert

$$\frac{C}{b\nu_0} = \frac{C\lambda_0}{cb}.$$

Es ergibt sich daher

$$D_{\min} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\pi C}{c} \frac{d}{b}\right)^2 + \dots}$$

Während also die Lage des Durchlässigkeitsminimums direkt den Wert von ν_0 ergibt, bekommt man aus der Tiefe des Minimums den Wert von c/b . Doch ist diese letztere Bestimmungsmethode vom experimentellen Stand-

¹⁾ Bei den Metallen ist im langwelligen Ultrarot $n = k$ und $n \gg 1$, daher folgt aus der oben gegebenen Durchlässigkeitsformel

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi nk d}{\lambda}\right)^2}.$$

Dieser Ausdruck ist von H. Murmann (ZS. f. Phys. 54, 741, 1929) experimentell geprüft und bestätigt worden.

²⁾ Wenn man Stellen schwacher Absorption untersucht, die sich nicht im Reflexionsvermögen bemerkbar machen, so ist ja allgemein üblich, die Stelle minimaler Durchlässigkeit mit der Stelle der Eigenschwingung zu identifizieren. Es liegt dann so, daß die Durchlässigkeitsformel sich auf die Form $D = e^{-4\pi k d/\lambda}$ reduziert. Das Durchlässigkeitsminimum tritt also ein, wenn k/λ ein Maximum erreicht. Da n sich bei so schwachen Absorptionsstellen nur unmerklich ändert, so nimmt k/λ an der gleichen Stelle seinen Maximalwert an wie $\frac{nk}{\lambda}$, und das ist die Stelle $\nu = \nu_0$.

punkte aus ungeschickt, weil es sehr schwer ist, den Wert von D_{\min} genau zu messen.

In der Fig. 7 ist dargestellt, inwieweit die gemessene Lage und Gestalt der Durchlässigkeitskurve bei 61μ für eine $0,17 \mu$ dicke Schicht übereinstimmt mit der aus der zweigliedrigen Dispersionsformel (17) und (18) der früheren Arbeit (S. 629) berechneten Durchlässigkeitskurve. In der Lage und Breite ist die Übereinstimmung gut, dagegen geht die gemessene Kurve nicht tief genug herunter. Wenn man nach der bekannten Paschen-Runge-Formel Spaltbreitenkorrekturen berechnet¹⁾, so erhält man die gestrichelte Kurve, die, wie zu erwarten, tiefer herunterführt. Der verbleibende Unterschied dürfte zum Teil zurückzuführen sein auf mangelhafte Reinheit des Gitterspektrums, soweit sie nicht schon durch die obige Korrektur berücksichtigt wird, und auf Fehler in der Dickenbestimmung. Zum anderen Teil dürfte es an der benutzten Dispersionsformel liegen, die ja noch nicht ganz quantitativ stimmt.

Vergleichsmessungen am KCl. Wie in der früheren Arbeit wurden auch hier jetzt Vergleichsmessungen an KCl-Schichten gemacht, die sich in ganz derselben Weise wie die NaCl-Schichten durch Verdampfen im Hochvakuum herstellen ließen. Die Fig. 8 zeigt einige damit erhaltene Durchlässigkeitskurven. Das wichtigste Resultat ist zunächst wieder die genaue Bestimmung der Lage der Eigenschwingung. Die Ausmessung des Durchlässigkeitsminimums in dem linken und rechten Spektrum erster Ordnung ergab den Wert $\lambda_0 = 70,7 \pm 0,3 \mu$. Er ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert $\lambda_0 = 70,23 \mu$, den Fuchs und Wolff²⁾ aus dem Verlauf der Dispersion im kurzwelligen Ultrarot

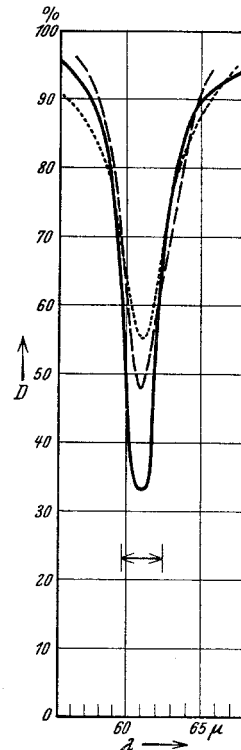


Fig. 7.

Durchlässigkeitskurven für NaCl bei $0,17 \mu$ Schichtdicke. Ausgezogene Kurve: Berechnet nach Dispersionsformel. Punktierte Kurve: Gemessen, ohne Spaltkorrektur. Gestrichelte Kurve: Gemessen, mit Spaltkorrektur.

¹⁾ Die Spaltbreitenkorrektur konnte nicht ganz in vollem Maße angebracht werden. Es konnte nur bis zu den Differenzen zweiter Ordnung gerechnet werden, während die höheren Differenzen wahrscheinlich auch noch merkliche Beiträge geliefert hätten.

²⁾ ZS. f. Phys. 46, 517, 1928.

und dem Wert der Dielektrizitätskonstanten errechnet haben. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß in der Dispersionsformel von Fuchs und Wolff die kleinen Eigenschwingungen, die der Sylvin außer der Haupt-eigenschwingung besitzt, noch nicht berücksichtigt sind.

Von diesen kleinen Eigenschwingungen war die eine, die ein Reflexionsnebenmaximum bei 46μ erzeugt, bereits in der früheren Arbeit beobachtet worden. Die jetzt ausgeführten Durchlässigkeitsmessungen zeigen auf der

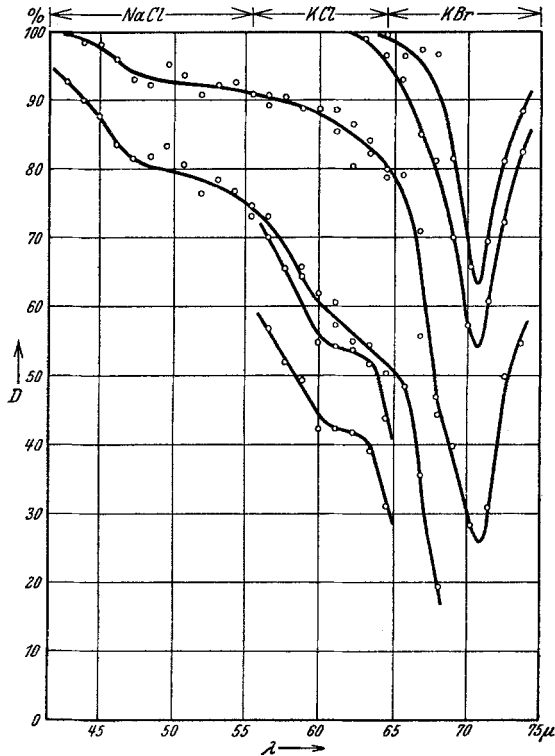


Fig. 8. Durchlässigkeitskurven für KCl.

kurzwelligen Seite zwei Haltepunkte, die in ihrer allgemeinen Gestalt den beim NaCl erhaltenen entsprechen. Der erste Haltepunkt beginnt etwa bei 47μ , der zweite bei 60μ .

Die Frage nach der physikalischen Natur der kleinen Eigenschwingungen beim NaCl und KCl bleibt zunächst gänzlich offen. Für eine Stellungnahme dazu scheint es uns wichtig, den Verlauf des Extinktionskoeffizienten für Wellen länger als 100μ noch einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Wie die Fig. 17 der früheren Arbeit (S. 627) zeigt, liegen einzelne k -Werte noch

reichlich weit ab von einem glatten Kurvenzug (und zwar zu hoch) und es wird daher zu untersuchen sein, ob nicht auch noch in diesem Gebiet weitere kleine Eigenschwingungen auftreten. Erst die Vervollständigung des experimentellen Materials in dieser Hinsicht wird es vielleicht ermöglichen, eine Antwort auf die Frage zu geben.

Wie eingangs erwähnt, wurden die Salzsichten bei dem Versuch, sie möglichst dick zu machen, oft trübe und zeigten bei der Betrachtung mit der Lupe eine grobe, unregelmäßige Struktur. Solche Schichten waren natürlich für die hier vorliegenden Zwecke unbrauchbar, weil sie durch Streueffekte und die undefinierte Schichtdicke keine direkten Rückschlüsse auf die optischen Konstanten zulassen. In Fig. 9 sind einige Kurven dargestellt, die mit solchen Schichten erhalten wurden. In der wesentlichen Gestalt stimmen sie mit den früheren Kurven überein, ein Unterschied besteht aber darin, daß die Haltepunkte der kleinen Eigenschwingungen fast gar nicht bei ihnen auftreten. Es wäre natürlich von großem Interesse, wenn man daraus folgern könnte, daß die kleinen Eigenschwingungen bei dieser Struktur der Salzsichten nicht auftreten. Wir glauben aber, daß man diesen Schluß nicht ohne weiteres ziehen darf, sondern wohl eher annehmen muß, daß das Überwiegen von Streueffekten, die in anderer Weise von den optischen Konstanten abhängig sind, zur Glättung der Kurven führte.

Zur Beschaffung von Apparaten und Materialien stellte uns die Helmholtz-Gesellschaft Geldmittel zur Verfügung, für die wir ihr unseren Dank aussprechen.

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

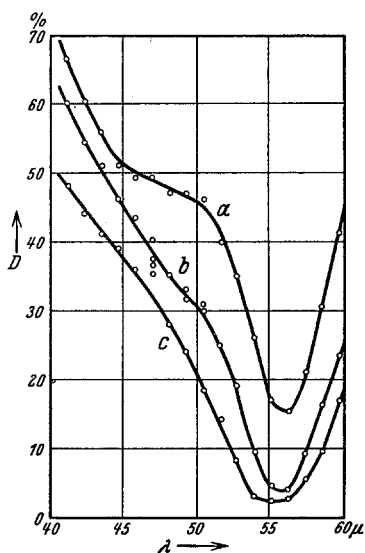


Fig. 9¹⁾. Durchlässigkeitskurven von NaCl. a klare Schicht. b und c trübe Schichten.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Unter Fig. 9 sind durch ein Versehen die Wellenlängen um 5μ falsch angegeben, vgl. Fig. 2.