

Berechnung von Form und Größe der Molekülschwärme in Flüssigkeiten aus den Daten der Lichtzerstreuung.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

(Eingegangen am 28. August 1943.)

Die von geordneten Molekülschwärmen, die nicht mehr vernachlässigbar klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sind, gestreuten Lichtintensitäten werden für die zwei Fälle, in denen der elektrische Vektor des Primärlichtes senkrecht und waagrecht orientiert ist und der des gestreuten Lichtes waagrecht schwingt, berechnet. Aus dem Verhältnis dieser Intensitäten fällt dann die Anisotropie der Moleküle heraus, so daß die erhaltene Formel nur zu einer Funktion der Form und Größe der Molekülschwärme wird. Die wichtigsten Ergebnisse enthalten (24), (30), (31), (34) und (36), mit Hilfe deren man aus den Messungsergebnissen von Krishnan die numerischen Werte (32) und (37) berechnet. — Zur Behandlung solcher Probleme wird eine strenge Rechenmethode angegeben und die Ursachen, weshalb ältere Berechnungen zu anderen Ergebnissen geführt haben, werden besprochen. Neuere Messungen an Flüssigkeiten, die sich in solch einem Zustande befinden, daß man eine ausgesprochene Schwarmbildung erwarten kann, wären zur Klärung einiger Fragen der Flüssigkeitsstruktur sehr interessant.

Einleitung.

Bekannterweise ist die Theorie der gewöhnlichen Flüssigkeiten, bei denen weder die im Aufbau von den Kristallen herrschende vollständige Ordnung, noch die in Gasen auftretende vollständige Unordnung, die beide theoretisch leicht zu behandeln sind, verwirklicht ist, noch ein Forschungsgebiet in der Entwicklung¹⁾. Nach der Theorie von Stewart²⁾ gibt es auch in gewöhnlichen Flüssigkeiten aus vielen Molekülen bestehende und kristallgitterartig geordnete, jedoch nur temporäre Molekülschwärme von kurzer Lebensdauer, die Stewart cybotactische Gruppen nennt. In neuerer Zeit sind jedoch Zweifel darüber aufgetaucht, ob es auch unter gewöhnlichen Umständen solche große geordnete Molekülgruppen gibt. Diesbezüglich seien nur die Arbeiten von Warren³⁾ erwähnt. Die verbreitetste Auffassung über die Struktur der gewöhnlichen Flüssigkeiten ist in unseren Tagen, daß

¹⁾ Von den zusammenfassenden Darstellungen über den Stand der Theorie der Flüssigkeiten seien hier die folgenden erwähnt: K. Hermann, Die Physik **4**, 63, 1936; Eine Zusammenstellung neuerer Beiträge im Trans. Farad. Soc. **33**, 1, 1937; P. Debye, ZS. f. Elektrochem. **45**, 174, 1939; E. Fischer, Die Physik **8**, 113, 1940 und Die Umschau **46**, 527, 1942. — ²⁾ G. W. Stewart, Ind. Journ. Phys. **7**, 603, 1933; Koll.-ZS. **67**, 130, 1934. — ³⁾ B. E. Warren, Phys. Rev. **44**, 952, 1933.

sie eine „verwackelte“ Kristallstruktur besitzen, also daß jedes Atom oder Molekül in ähnlicher Anordnung von Nachbarn umgeben ist, wie in einem Kristallgitter; die Lage dieser kann jedoch ein wenig verschoben sein, die Lage der weiteren Nachbarn ist dann wieder ein wenig im Verhältnis zu den ersteren verwackelt usw. Auf diese Weise entsteht tatsächlich eine gewisse Nahordnung der Bausteine, jedoch kein kristallgitterartig geordneter Molekülschwarm, weil die Abweichungen von der gittertheoretisch geforderten Lage von Molekül zu Molekül größer werden¹⁾.

Röntgenographische Untersuchungen, die nach den zuerst von Zernike und Prins²⁾ und von Debye und Menke³⁾ angegebenen Verfahren ausgeführt worden sind, lieferten sehr interessante Ergebnisse, besonders für aus kugelsymmetrische Atome oder Moleküle bestehende Flüssigkeiten, weil man bei denen aus der Streuung die wahrscheinliche Zahl und Entfernung der Nachbarn berechnen kann und auf diesem Wege das Auftreten der erwähnten verwackelten Kristallstruktur verifiziert. Es seien hier nur die an Quecksilber erhaltenen Ergebnisse erwähnt⁴⁾. Bei aus nichtkugelförmigen Molekülen bestehenden Flüssigkeiten liefert die röntgenographische Untersuchung jedoch nicht mehr eindeutige Resultate. Bezüglich der Frage, ob geordnete Molekülschwärme überhaupt auftreten oder nicht, erhält man dagegen aus den Röntgenstreuendiagrammen fast gar keine Auskunft. Sehr interessante Modellversuche zur Klärung der Struktur der Flüssigkeiten rühren von Stuart und Mitarbeiter⁵⁾ her, die verschiedene Molekülmodelle mit und ohne elektrische Momente (die sie im Modellversuch durch eingebaute Magnete ersetzten) in einer Schüttelapparatur untersucht haben. Aus ihren Aufnahmen ist die erwähnte verwackelte Kristallstruktur der Flüssigkeiten, jedoch keine Schwarmbildung klar zu ersehen.

In der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur von einem Gemisch aus zwei Flüssigkeiten, dann in der Nähe der Schmelztem-

¹⁾ Vgl. H. A. Stuart, Koll.-ZS. 96, 149, 1941. — ²⁾ F. Zernike u. J. A. Prins, ZS. f. Phys. 41, 184, 1927; J. A. Prins, Phys. ZS. 30, 525, 1929; ZS. f. Phys. 56, 617, 1929 und Nature 123, 908, 1929. — ³⁾ P. Debye u. H. Menke, Phys. ZS. 31, 797, 1930; Ergebnisse d. techn. Röntgenkunde, Bd. 2, S. 1, 1931; H. Menke, Phys. ZS. 33, 593, 1932. — ⁴⁾ O. Kratky, Phys. ZS. 34, 482, 1933. — ⁵⁾ H. Rehaag u. H. A. Stuart, Phys. ZS. 38, 1027, 1937; W. Kast u. H. A. Stuart, ebenda 40, 714, 1939 und Veröffentlichung der Reichsstelle für den Unterrichtsfilm zu dem Archivfilm Nr. B 420, 1939; H. A. Stuart, ZS. f. Elektrochem. 45, 180, 1939; Koll.-ZS. 96, 149, 1941.

peratur, unter sehr hohem Druck usw. ist aber das Auftreten von größeren geordneten Molekülschwärmen sehr wahrscheinlich. Theoretisch hat Wolf¹⁾ gezeigt, daß in Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Punktes die Assoziationen der Moleküle solche Proportionen annehmen können, daß sie sich dem kolloidalen Zustand nähern. Aber auch im gewöhnlichen Zustande der Flüssigkeiten ist es noch eine offene Frage, ob nicht solche Schwärme auftreten, wenigstens bei einigen Flüssigkeiten und in manchen Temperaturgebieten. Bei den kristallinen Flüssigkeiten ist das Auftreten von sehr großen solchen Schwärmen selbstverständlich eine bewiesene Tatsache²⁾.

Auf eine optische Methode zum Nachweis des Vorhandenseins von Molekülschwärmen in Flüssigkeiten hat Krishnan³⁾ aufmerksam gemacht. Beobachten wir die Intensität des von einer Flüssigkeit gestreuten Lichtes, dessen elektrischer Vektor waagrecht steht, senkrecht zum Primärstrahl, einmal dann, wenn der elektrische Vektor des Primärstrahles senkrecht und das andere Mal wenn er waagrecht orientiert ist, so erhalten wir erstens in beiden Fällen nur dann eine endliche Lichtintensität, wenn die streuenden Teilchen anisotrop sind; sind die außerdem klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes, so werden beide beobachteten Intensitäten einander gleich sein, sind jedoch diese kohärent streuenden Gebilde nicht mehr klein im Verhältnis zu λ , wie das ja bei einem größeren geordneten Molekülschwarm der Fall ist, so werden die fraglichen Intensitäten nicht mehr untereinander gleich sein und das liefert nach Krishnan eine Methode zum experimentellen Nachweis solcher Schwärme. Krishnan untersuchte erstens Flüssigkeitsgemische in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur, dann auch Fettsäuren weit von der Erstarrungstemperatur mit einem positiven Resultat. Weiter untersuchte er noch verschiedene Kolloide und optische Gläser⁴⁾; bei den ersteren ist jedoch das Auftreten des zu erwartenden Effektes selbstverständlich. Eine vereinfachte

¹⁾ K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. **33**, 179, 1937. — ²⁾ O. Lehmann, Die Lehre von den flüssigen Kristallen. Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1918; D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1924; C. Weygand, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle (Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 2, Abschn. III, C). Leipzig, Akad. Verlagsges., 1941. — ³⁾ R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. **1**, 782, 915, 1935; **2**, 221, 1935; **3**, 126, 566, 1936; **5**, 577, 1937; Current Science **6**, 90, 1937; Koll.-ZS. **84**, 8, 1938. — ⁴⁾ R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. **1**, 717, 1935; **3**, 211, 1936; **5**, 94, 305, 407, 499, 551, 1937; **7**, 21, 91, 98, 1938; Koll.-ZS. **84**, 2, 1938; Proc. Ind. Acad. **8**, 442, 1938; **10**, 395, 1939. Nach der Vernetzungshypothese der SiO₄-Tetraeder von W. H. Zachariasen (Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841, 1932) und den experimentellen Untersuchungen

Theorie dieser Erscheinung wurde von Gans¹⁾ gegeben, der sich auf die Berechnung einiger Glieder erster Ordnung beschränkte, seine Resultate haben ohne weitere Abänderung der Theorie Vrkljan und Katalinić²⁾ ausführlicher besprochen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine strenge Theorie des besprochenen Effektes auszuarbeiten und die zu der Berechnung von Form und Größe der Molekülschwärme aus den Verhältnissen der gemessenen Intensitäten benötigten Formeln herzuleiten.

1. Um einen Einblick in die physikalischen Ursachen zu erhalten, deren zufolge die erwähnten zwei Lichtintensitäten nicht gleich sind, wollen wir zuerst einen stark vereinfachten Fall qualitativ besprechen. Wir nehmen also an, daß der geordnete Molekülschwarm bloß eine Fadenskette ist, die außerdem noch nur entlang ihrer Achse polarisierbar sein soll. Das einfallende Licht soll die Richtung der raumfesten X -Achse haben und die darauf senkrechte Beobachtungsrichtung die der Y -Achse, von dem gestreuten Licht beobachten wir in beiden Fällen nur die Komponente, deren elektrischer Vektor zur X -Achse parallel steht.

a) Der elektrische Vektor des Primärstrahles sei parallel zu der Y -Achse, also zu der Streurichtung orientiert. Wir bezeichnen diesen Fall nach Krishnan mit H_h . Liegt dann die Fadenskette in der (ZX) - oder (YZ) -Ebene, so haben wir in keiner der beiden Lagen eine Lichtstreuung, weil in der ersteren der elektrische Vektor des Primärstrahles und in der letzteren der des Sekundärstrahles auf der Fadenachse senkrecht stehen. Anders sind dagegen die Verhältnisse, wenn die

von B. E. Warren (Journ. Appl. Physics 8, 645, 1937) ist es jedoch ausgeschlossen, daß es in Gläser größere kristallgitterartig geordnete Gebiete geben könnte. H. Mueller [Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 425, 1938] führte deshalb zur Erklärung des Auftretens des Krishnan-Effektes in Gläsern die Hypothese ein, daß bei denen immer ganz regellos verteilte innere Spannungen vorhanden sind, die man eben deshalb zwischen gekreuzten Nicolischen Prismen nicht beobachten kann. Diese Spannungen rühren nach ihm davon her, daß die starken Dichteschwankungen im flüssigen Glase bei der Abkühlung einfrieren. Es ist interessant zu bemerken, daß man dann zwar unsere auf Flüssigkeiten sich beziehenden Gedankengänge auf Gläser selbstverständlich nicht übertragen kann, da es sich jedoch nach der Muellerschen Theorie um die Änderung der Dielektrizitätskonstanten infolge der inneren Spannungen handelt, so können die Rechnungen für Gläser ganz analog zu den unseren durchgeführt werden und als Resultat folgt wieder (24) und die folgenden Formeln, wo man jetzt statt Größe und Form der Molekülschwärme die Größenordnung der durch die Spannungen gestörten Gebiete zu verstehen hat.

¹⁾ R. Gans, Phys. ZS. 37, 19, 1936. — ²⁾ V. S. Vrkljan u. M. Katalinić, Phys. ZS. 37, 482, 1936.

Fadenkette in der (XY) -Ebene enthalten ist; ihre Achse bildet dann schiefe Winkel mit den elektrischen Vektoren des Primär- und Sekundärstrahles, so daß man tatsächlich gestreutes Licht erhält. Die günstige Orientierung der Fadenkette ist die, wenn sie die Richtungen der positiven X - und Y -Achsen gerade halbiert, weil dann zwischen den von den verschiedenen Molekülen der Kette gestreuten elektrischen Vektoren überhaupt keine Phasenunterschiede auftreten. Teilt dagegen die Fadenachse die Richtung von einer positiven und einer negativen Richtung der Achsen in der fraglichen Ebene, so ist diese Lage bezüglich der auftretenden Phasenunterschiede am ungünstigsten, da die jetzt maximal werden.

b) Im zweiten Fall steht der elektrische Vektor des Primärlichtes senkrecht auf der Primär- und Sekundärstrahlrichtung; also parallel zur Z -Achse; wir bezeichnen den Fall mit H_v . Liegt die Fadenachse jetzt in der (XY) - oder (YZ) -Ebene, so beobachten wir kein Streulicht, weil in der ersteren Lage die Fadenachse senkrecht auf den elektrischen Vektor des Primärstrahles und in der letzteren senkrecht auf den des Sekundärstrahles steht. Enthält dagegen die Fadenkette die (XZ) -Ebene, und schließt sie mit beiden Achsen schiefe Winkel ein, so tritt tatsächlich gestreutes Licht auf. Wäre die Fadenachse parallel zur Z -Achse, so würden zwischen den gestreuten Vektoren überhaupt keine Phasenunterschiede auftreten, wäre dagegen die Fadenkette parallel zur X -Achse orientiert, so wären diese Unterschiede maximal; in beiden Fällen gibt es jedoch überhaupt kein Streulicht, weil die Fadenkette nur entlang ihrer Achse polarisierbar ist. Bezüglich der Größe der von den einzelnen Molekülen gestreuten Vektoren ist der günstigste Fall der, in dem die Fadenachse den rechten Winkel zwischen den Koordinatenachsen gerade halbiert, dann verschwinden jedoch die Phasenunterschiede nicht, die gestreuten Vektoren werden sich also abschwächen. Wir sehen also, daß es in dem jetzt besprochenen Fall nicht mehr solch eine günstigste Orientierung der Fadenkette wie im Fall a) gibt. Das würde den Gedanken nahelegen, daß die gestreute Lichtintensität von in einer Richtung langgestreckten Molekülschwärmen im Fall H_h größer als in dem von H_v sein sollte. Unsere weiteren Berechnungen werden jedoch zeigen, daß das Entgegengesetzte der Fall ist.

Es sei noch erwähnt, daß Rousset¹⁾ den in den Fällen H_h und H_v beobachteten Unterschied in der Lichtintensität mit Hilfe der Sekundär-

¹⁾ A. Rousset, C. R. 198, 2152, 1934; 199, 716, 1934; Journ. d. Phys. 7, 84, 1936.

streuung erklärte. Nach Krishnan¹⁾ ist aber diese Streuung bei den meisten Flüssigkeiten viel zu gering; bei einem Gemisch aus Wasser und Isobuttersäure ist das Verhältnis der sekundären zur primären Streuung nach seinen Messungen bloß $2,5 \cdot 10^{-4}$.

2. Zur Berechnung der im Falle H_ν auftretenden Lichtintensität nehmen wir an, daß der Primärstahl entlang der raumfesten X -Achse einfällt und sein elektrischer Vektor parallel zur raumfesten Z -Achse orientiert ist, also

$$\mathfrak{E}_z = E \cos 2\pi\nu \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (1)$$

Die raumfeste Y -Achse ist dann die Beobachtungsrichtung. Da im betrachteten Molekülschwarm alle Moleküle zueinander parallel orientiert sind, so können wir für alle ein molekülfestes Koordinatensystem einführen, dessen Achsen wir mit \bar{X} , \bar{Y} und \bar{Z} bezeichnen und das wir gleich so wählen, daß darin das Polarisationsellipsoid der Moleküle auf Hauptachsen transformiert ist. Die auftretenden Hauptpolarisierbarkeiten bezeichnen wir mit b_1 , b_2 und b_3 , die jedoch nicht die Vakuum-polarisierbarkeiten eines Moleküls sind, sondern die im Schwarm wegen der Silbersteinschen und quantenmechanischen Wechselwirkung²⁾ veränderten Polarisierbarkeiten der Moleküle. Weiter müßte man eigentlich noch berücksichtigen, daß wegen des un stetigen Überganges der normalen Komponente der elektrischen Feldintensität durch Grenzflächen auch an den Endflächen der hier betrachteten Molekülschwärme scheinbare Flächenladungen induziert werden. Da es sich aber in diesem Falle bloß um Scheidewände zwischen geordneten und ungeordneten Gebieten handelt, so werden diese Ladungen nur von unbedeutender Größe sein. In der Theorie der Lichtzerstreuung von kolloidalen Teilchen, welche die Form von gestreckten oder abgeflachten Rotationsellipsoiden haben und außerdem vernachlässigbar klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sind, hat Gans³⁾ das infolge dieser induzierten Flächenladungen auftretende innere Feld berücksichtigt. Das in der Flüssigkeit auftretende Lorentzsche innere Feld müssen wir nicht explizit einführen, weil dies schon in der Silbersteinschen Wechselwirkung der Polarisierbarkeiten der Moleküle enthalten ist. Alle diese Fragen sind in einer Arbeit des Verfassers⁴⁾ über die Licht-

¹⁾ R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. 5, 577, 1937; vgl. auch ebenda 9, 303, 1939. — ²⁾ Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. 102, 305, 1936; Ann. d. Phys. [5] 31, 540, 1938; [5] 39, 241, 1941. — ³⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. [4] 37, 881, 1912. — ⁴⁾ Th. Neugebauer, ZS. f. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. Im Erscheinen.

zerstreuung von größeren nichtkugelförmigen suspendierten Teilchen ausführlicher besprochen.

Die Achsen des raumfesten und des molekülfesten Koordinatensystems beziehen wir mit den in der Tabelle 1 angegebenen Richtungs-

Tabelle 1.

	X	Y	Z
\bar{X}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}
\bar{Y}	φ_{21}	φ_{22}	φ_{23}
\bar{Z}	φ_{31}	φ_{32}	φ_{33}

cosinus aufeinander. Weiter wollen wir annehmen, daß unser Molekülschwarm eine rechteckige Form mit drei Achsen verschiedener Länge hat. Mit dieser Annahme können wir jedenfalls alle vorkommenden Fälle für die zu erwartende Genauigkeit der Messungen genügend gut approximieren. Außerdem nehmen wir, bloß um die Rechnungen anschaulicher zu gestalten, noch an, daß es sich um ein einfaches Translationsgitter handelt, was wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit tun können, weil ja in unserem Problem die Bragg'schen Reflexionen keine Rolle spielen. Den Anfang des „molekülfesten“ Koordinatensystems legen wir jetzt in eine Ecke unseres Schwarms und bezeichnen die Entfernungen der Moleküle voneinander entlang der drei Achsen mit d_1 , d_2 und d_3 und ihre laufenden Nummern mit l , m und n , die sich von Null bis L , M und N ändern können, so daß der ganze Schwarm $(L + 1)(M + 1)(N + 1)$ Moleküle enthält. Im Anfang des jetzt „schwarmfesten“ Koordinatensystems sei der elektrische Vektor des Primärlichtes

$$\mathfrak{E}_z = E \cos 2 \pi \nu t. \tag{2}$$

Um bis zum Molekül lmn zu gelangen, muß das Primärlicht noch die Strecke

$$d_1 l \varphi_{11} + d_2 m \varphi_{21} + d_3 n \varphi_{31} \tag{3}$$

zurücklegen und von dort an das gestreute Licht entlang der raumfesten Y -Achse den Weg

$$-(d_1 l \varphi_{12} + d_2 m \varphi_{22} + d_3 n \varphi_{32}), \tag{4}$$

bis es zur Streurichtung senkrechten und durch den Nullpunkt des schwarmfesten Koordinatensystems gelegten Ebene gelangt. Für die

von einem schwingenden elektrischen Dipol verursachte elektrische und magnetische Feldintensität folgt bekannterweise

$$e(r) = h(r) = \frac{1}{r c^2} \left| \frac{d^2}{dt^2} M \sin \vartheta \right|, \quad (5)$$

wo M das Dipolmoment, ϑ den Winkel, den die Dipolachse mit der Beobachtungsrichtung (Y -Achse) einschließt, r die Entfernung und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. In unserem Falle haben wir für die drei Komponenten des induzierten Dipolmomentes im molekülfesten System

$$M_x = b_1 \varphi_{13} \mathfrak{E}_z, \quad M_y = b_2 \varphi_{23} \mathfrak{E}_z \quad \text{und} \quad M_z = b_3 \varphi_{33} \mathfrak{E}_z.$$

Uns interessiert jedoch jetzt nur die zur raumfesten X -Achse parallele Komponente, die ja auf der Beobachtungsrichtung senkrecht steht, also folgt

$$M = (b_1 \varphi_{13} \varphi_{11} + b_2 \varphi_{23} \varphi_{21} + b_3 \varphi_{33} \varphi_{31}) \mathfrak{E}_z \quad \text{und} \quad \sin \vartheta = 1. \quad (6)$$

Für den vom mit lmn bezeichneten Molekül gestreuten elektrischen Vektor erhalten wir also aus (1), (3), (4), (5) und (6)

$$e(r) = \frac{1}{r c^2} (b_1 \varphi_{13} \varphi_{11} + b_2 \varphi_{23} \varphi_{21} + b_3 \varphi_{33} \varphi_{31}) E (-4 \pi^2 \nu^2) e^{i 2 \pi \nu t} \times \\ \times e^{-i 2 \pi \nu \frac{d_1 l \varphi_{11} + d_2 m \varphi_{21} + d_3 n \varphi_{31} - (d_1 l \varphi_{12} + d_2 m \varphi_{22} + d_3 n \varphi_{32})}{v}}, \quad (7)$$

wo v die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes in der fraglichen Flüssigkeit bedeutet. Sind zwei Hauptprobarisierbarkeiten der Moleküle untereinander angenähert gleich und nur die dritte verschieden, was ein sehr häufiger Fall sein wird und was wir auch gezwungen sind anzunehmen, weil man ja aus einem Meßwert nur eine Unbekannte berechnen kann, so haben wir für (7), wenn wir darin $b_1 = b_2$ setzen:

$$e(r) = \frac{1}{r c^2} \{ b_2 (\varphi_{13} \varphi_{11} + \varphi_{23} \varphi_{21} + \varphi_{33} \varphi_{31}) + \\ + (b_3 - b_2) \varphi_{33} \varphi_{31} \} E (-4 \pi^2 \nu^2) e^{i 2 \pi \nu t} \times \\ \times e^{-i 2 \pi \nu \frac{d_1 l (\varphi_{11} - \varphi_{12}) + d_2 m (\varphi_{21} - \varphi_{22}) + d_3 n (\varphi_{31} - \varphi_{32})}{v}} \quad (8)$$

In (8) verschwindet das erste Glied, so daß wir nur das zweite, in dem wir $b_3 - b_2 = b$ setzen, zu berücksichtigen brauchen. Um jetzt den vom ganzen Schwarm gestreuten elektrischen Vektor zu erhalten, müssen wir noch (8) über alle darin enthaltenen Moleküle summieren:

$$\mathfrak{E}(r) = - \frac{4 \pi^2 \nu^2 b \varphi_{33} \varphi_{31} E}{c^2 r} e^{i 2 \pi \nu t} \sum_{l=0}^L e^{-i 2 \pi \frac{d_1 l (\varphi_{11} - \varphi_{12})}{\lambda'}} \times \\ \times \sum_{m=0}^M e^{-i 2 \pi \frac{d_2 m (\varphi_{21} - \varphi_{22})}{\lambda'}} \cdot \sum_{n=0}^N e^{-i 2 \pi \frac{d_3 n (\varphi_{31} - \varphi_{32})}{\lambda'}}, \quad (9)$$

wo wir die Wellenlänge λ' des Lichtes in der untersuchten Flüssigkeit eingeführt haben.

Hier sei es noch bemerkt, daß wir statt mit den Hauptpolarisierbarkeiten der Moleküle, auch mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante rechnen könnten. Die erstere Methode ist jedoch anschaulicher und zeigt außerdem unmittelbar den Zusammenhang mit den Konstanten der fraglichen Moleküle; aus unserem Endresultat werden übrigens die Polarisierbarkeiten herausfallen und ebenso wäre es auch mit den Dielektrizitätskonstanten.

Da λ' sehr groß im Verhältnis zu d_1 , d_2 und d_3 ist, so können wir die Summen in (9) in Integrale umformen:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}(r) &= -\frac{b \varphi_{33} \varphi_{31} E}{c^2 r} 4 \pi^2 \nu^2 e^{i 2 \pi \nu t} \int_0^L e^{-i 2 \pi \frac{d_1 (\varphi_{11} - \varphi_{12})}{\lambda'} x} dx \times \\ &\quad \times \int_0^M e^{-i 2 \pi \frac{d_2 (\varphi_{21} - \varphi_{22})}{\lambda'} y} dy \cdot \int_0^N e^{-i 2 \pi \frac{d_3 (\varphi_{31} - \varphi_{32})}{\lambda'} z} dz \\ &= \frac{b \varphi_{33} \varphi_{31} E}{c^2 r} 4 \pi^2 \nu^2 e^{i 2 \pi \nu t} \frac{\lambda'^3}{(i 2 \pi)^3 d_1 d_2 d_3 (\varphi_{11} - \varphi_{12}) (\varphi_{21} - \varphi_{22}) (\varphi_{31} - \varphi_{32})} \times \\ &\quad \times \left(e^{-i 2 \pi \frac{\varphi_{11} - \varphi_{12}}{\lambda'} d_1 L} - 1 \right) \cdot \left(e^{-i 2 \pi \frac{\varphi_{21} - \varphi_{22}}{\lambda'} d_2 M} - 1 \right) \times \\ &\quad \times \left(e^{-i 2 \pi \frac{\varphi_{31} - \varphi_{32}}{\lambda'} d_3 N} - 1 \right). \end{aligned} \tag{10}$$

Dieselbe Formel können wir nach (5) auch für die magnetische Feldintensität $\mathfrak{H}(r)$ herleiten.

Weiter erhalten wir den Energiefluß mit Hilfe des Poyntingschen Vektors

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4 \pi} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] \tag{11}$$

und wenn wir den über die Zeit mitteln, die gestreute Lichtintensität

$$I = \overline{\mathfrak{S}} = \frac{c}{4 \pi} \overline{[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]}. \tag{12}$$

Selbstverständlich darf man zur Berechnung von (11) und (12) nur die Realteile von $\mathfrak{E}(r)$ und $\mathfrak{H}(r)$ einsetzen. \mathfrak{E} und \mathfrak{H} haben jedoch sicher die Form

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{H} = A \cos 2 \pi \nu t + B \sin 2 \pi \nu t + \text{imaginärer Teil}, \tag{13}$$

wo A und B von der Zeit unabhängig sind. Bilden wir jetzt den in (12) stehenden zeitlichen Mittelwert, so folgt

$$\overline{[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]} = \frac{1}{2} (A^2 + B^2). \tag{14}$$

Das Problem ist also die Berechnung von $A^2 + B^2$. Aus (10) und (13) folgt, daß \mathfrak{E} und \mathfrak{H} folgendermaßen darstellbar sind:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{H} = e^{i2\pi\nu t} (A - Bi). \quad (15)$$

Tatsächlich folgt aus (15) der Formel (13) entsprechend

$$\begin{aligned} \mathfrak{E} = \mathfrak{H} = & A \cos 2\pi\nu t + B \sin 2\pi\nu t + \\ & + i(A \sin 2\pi\nu t - B \cos 2\pi\nu t). \quad (16) \end{aligned}$$

Um also $A^2 + B^2$ zu erhalten, müssen wir den Faktor von $e^{i2\pi\nu t}$ mit seinem konjugiert komplexen multiplizieren. Das ist übrigens die Ursache, weshalb unsere Resultate mit den der eingangs zitierten Arbeiten nicht übereinstimmen.

Endlich erhalten wir also aus (10), (12), (13) und (14) für die gesuchte Streuintensität in der Entfernung r von diesem Gitter

$$\begin{aligned} J_1 = & \frac{2\pi^3 \nu^4}{r^2 c^3} E^2 b^2 \varphi_{33}^2 \varphi_{31}^2 \frac{8\lambda^6}{(2\pi)^6 d_1^2 d_2^2 d_3^2 (\varphi_{11} - \varphi_{12})^2 (\varphi_{21} - \varphi_{22})^2 (\varphi_{31} - \varphi_{32})^2} \times \\ & \times \left(1 - \cos 2\pi \frac{\varphi_{11} - \varphi_{12}}{\lambda'} d_1 L\right) \left(1 - \cos 2\pi \frac{\varphi_{21} - \varphi_{22}}{\lambda'} d_2 M\right) \times \\ & \times \left(1 - \cos 2\pi \frac{\varphi_{31} - \varphi_{32}}{\lambda'} d_3 N\right). \quad (17) \end{aligned}$$

Setzen wir jetzt in die drei letzten Faktoren von (17) die Reihen für die Cosinusfunktionen ein und behalten wir nach Durchführung der Multiplikationen noch die Glieder vierter Ordnung, so folgt

$$\begin{aligned} J_1 = & \frac{2\pi^3 c}{r^2 \lambda^4} E^2 b^2 \varphi_{33}^2 \varphi_{31}^2 L^2 M^2 N^2 \left\{1 - \frac{\pi^2}{3\lambda'^2} [(\varphi_{11} - \varphi_{12})^2 d_1^2 L^2 + \right. \\ & \left. + (\varphi_{21} - \varphi_{22})^2 d_2^2 M^2 + (\varphi_{31} - \varphi_{32})^2 d_3^2 N^2]\right\}, \quad (18) \end{aligned}$$

wo wir die Vakuumwellenlänge des Lichtes λ eingeführt haben. (18) ist die von einem Molekülschwarm, dessen räumliche Orientierung durch die Richtungscosinus φ_{ik} ausgedrückt wird, gestreute Lichtintensität. Sind in der untersuchten Flüssigkeit \mathfrak{R} solche Molekülschwärme, und zwar regellos verteilt und orientiert enthalten, so müssen wir, um die ganze gestreute Intensität zu erhalten, alle die in (18) stehenden Produkte der Richtungscosinus über alle möglichen Orientierungen mitteln und dann das erhaltene Ergebnis noch mit \mathfrak{R} multiplizieren. Also

$$\begin{aligned} I_1 = & \frac{2\pi^3 c}{r^2 \lambda^4} E^2 b^2 L^2 M^2 N^2 \mathfrak{R} \left\{ \overline{\varphi_{33}^2 \varphi_{31}^2} - \frac{\pi^2}{3\lambda'^2} [\overline{(\varphi_{11}^2 \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} + \right. \\ & - 2 \overline{\varphi_{11} \varphi_{12} \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} + \overline{\varphi_{12}^2 \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2}] d_1^2 L^2 + \overline{(\varphi_{21}^2 \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} + \\ & - 2 \overline{\varphi_{21} \varphi_{22} \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} + \overline{\varphi_{22}^2 \varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2}] d_2^2 M^2 + \overline{(\varphi_{31}^4 \varphi_{33}^2} + \\ & \left. - 2 \overline{\varphi_{31}^3 \varphi_{32} \varphi_{33}^2} + \overline{\varphi_{31}^2 \varphi_{32}^2 \varphi_{33}^2}] d_3^2 N^2 \right\}. \quad (19) \end{aligned}$$

Für die in (19) stehenden Mittelwerte erhalten wir (vgl. den Anhang)

$$\left. \begin{aligned} \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2} &= 1/15, & \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^4} &= 1/35, & \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2 \varphi_{hl}^2} &= 1/105, \\ \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2 \varphi_{lk}^2} &= 2/105, & \overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2 \varphi_{lm}^2} &= 3/105, & \overline{\varphi_{hi} \varphi_{hk} \varphi_{lm}^2 \varphi_{li}^2} &= 0 \\ & & \text{und } \overline{\varphi_{hi}^3 \varphi_{hk} \varphi_{hl}^2} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Setzen wir diese Werte in (19) ein, so folgt endlich

$$I_1 = \frac{2\pi^3 c}{15 r^2 \lambda^4} E^2 b^2 L^2 M^2 N^2 \Re \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3 \lambda'^2} \left(\frac{5}{7} d_1^2 L^2 + \frac{5}{7} d_2^2 M^2 + \frac{4}{7} d_3^2 N^2 \right) \right\}. \quad (21)$$

Ganz analoge Berechnungen wie die, welche von (6) zu (21) geführt haben, ergeben in dem mit H_h bezeichneten Fall [bei dem der einzige Unterschied darin besteht, daß in (9) und den folgenden Formeln statt $\varphi_{33}\varphi_{31}$ der Faktor $\varphi_{32}\varphi_{31}$ auftritt] für die gestreute Lichtintensität, die wir mit I_2 bezeichnen

$$I_2 = \frac{2\pi^3 c}{15 r^2 \lambda^4} E^2 b^2 L^2 M^2 N^2 \Re \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{3 \lambda'^2} \left(\frac{4}{7} d_1^2 L^2 + \frac{4}{7} d_2^2 M^2 + \frac{6}{7} d_3^2 N^2 \right) \right\}. \quad (22)$$

(21) und (22) werden noch anschaulicher, wenn man analog zu (12) und unter Beachtung von (1) auch noch die Intensität des Primärlichtes

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E^2 \quad (23)$$

einführt. Die Proportionalitätsfaktoren sind jedoch bei unseren Berechnungen unwesentlich und wir geben sie nur vollständigshalber an. LMN ist in (21) und (22) die Zahl der Moleküle in einem Schwarm und d_1L , d_2M und d_3N bedeuten die Kantenlängen des Molekülschwarms, wir bezeichnen sie mit a , b und c . Die ersten Glieder in (21) und (22) würden allein auftreten, wenn die betrachteten Molekülschwärme vernachlässigbar klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes sein würden und die zweiten Glieder sind eine Folge davon, daß sich die von den einzelnen Molekülen gestreuten Vektoren durch Interferenz abschwächen. Bei kugelsymmetrischen isotropen Teilchen und bei Beobachtung des nicht depolarisierten Anteils der Streuintensität würden die letzteren der Mieschen Theorie¹⁾ entsprechen. Bilden wir jetzt

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Phys. [4] **25**, 377, 1908. Bei der Lichterstreuerung von Fadenkettenmolekülen, also Gebilden, deren nur eine Dimension nicht mehr sehr klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes ist, ist es noch möglich, wenn man die Anisotropie der Polarisierbarkeit vernachlässigt, die Resultate in einer geschlossenen Form darzustellen. Vgl. Th. Neugebauer, Ann. d. Phys. [5] **42**, 509, 1943.

das Verhältnis von (21) und (22), so folgt mit Hilfe der erwähnten Bezeichnungen

$$d = \frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} \left[\frac{5}{7} (a^2 + b^2) + \frac{4}{7} c^2 \right]}{1 - \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} \left[\frac{4}{7} (a^2 + b^2) + \frac{6}{7} c^2 \right]}. \quad (24)$$

3. Es ist interessant zu bemerken, daß aus (24) die Polarisierbarkeit ganz herausgefallen ist. Das bedeutet also, daß, wenn nur die geringste Anisotropie vorhanden ist, man schon aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten Schlüsse auf die Größe der fraglichen Molekülschwärme ziehen kann. Verschwindet jedoch die Anisotropie, so haben wir $I_1 = I_2 = 0$ und der Wert von (24) wird ungewiß, das Auftreten der geringsten Anisotropie würde dagegen schon einen festen Wert für (24) liefern, die tatsächliche Durchführung der Messungen ist aber dann wegen der geringen Intensität sehr schwierig; sehr wichtig ist es jedoch, daß die Größen der Polarisierbarkeiten in (24) nicht eingehen und man sie deshalb nicht zu kennen braucht.

Ist $a = b = c$, so erhalten wir für (24) den Wert 1, in diesem Falle sind also die gestreuten Intensitäten einander gleich, auch dann, wenn der Schwarm nicht mehr sehr klein im Verhältnis zu λ' ist. Im entgegengesetzten Fall sind besonders zwei Möglichkeiten wichtig:

a) $a \ll \lambda'$ und $b \ll \lambda'$, c sei dagegen nicht mehr sehr klein im Verhältnis zu λ' , also in einer Richtung langgestreckte Molekülschwärme. Aus (24) folgt dann

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} \frac{4}{7} c^2}{1 - \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} \frac{6}{7} c^2}. \quad (25)$$

b) Nur $c \ll \lambda'$, also flache scheibenförmige Molekülschwärme; für die erhalten wir aus (24)

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - \frac{5}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} (a^2 + b^2)}{1 - \frac{4}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} (a^2 + b^2)}. \quad (26)$$

Da man aber nicht zwei Unbekannte berechnen kann, so ist nur der Fall interessant, in dem a angenähert gleich b ist, dann folgt

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 - \frac{10}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} a^2}{1 - \frac{8}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} a^2}. \quad (27)$$

Aus (25) und (27) folgt mit Hilfe der in (24) eingeführten Bezeichnung

$$c^2 = \frac{21 \lambda'^2 (d - 1)}{\pi^2 (6d - 4)} \quad (28)$$

und

$$a^2 = \frac{21 \lambda'^2 (1 - d)}{\pi^2 (10 - 8d)} \quad (29)$$

für die betrachteten zwei Fälle. Meistens wird man sich mit dem ersten Gliede der Reihenentwicklung der Nenner in (25) und (27) begnügen können; statt (28) und (29) haben wir dann

$$c^2 = \frac{21 \lambda'^2}{2\pi^2} (d - 1) \quad (30)$$

bzw.

$$a^2 = \frac{21 \lambda'^2}{2\pi^2} (1 - d), \quad (31)$$

wo a und c selbstverständlich immer die Mittelwerte dieser Größen in der untersuchten Flüssigkeit bedeuten.

Eine wichtige Frage ist noch, daß in welchem Maße Messungsfehler und besonders die fehlerhaften Einstellungen von Polarisator und Analysator bzw. der Doppelprismen, die wir von der Größenordnung $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ annehmen wollen, die gemessenen Streuintensitäten beeinflussen können. Im Falle H_v tritt dann eine waagrecht schwingende Komponente des Primärlichtes von der Größe $\mathfrak{E}_z \Delta\alpha$ auf, sie wird jedoch auch vom fehlerhaft eingestellten Analysator nicht durchgelassen, der letztere läßt dagegen von der senkrechten Komponente des Primärlichtes den Teil $\mathfrak{E}_z \Delta\beta$ durch; das zu I_1 sich hinzuaddierende falsche Licht ist also zu $(\mathfrak{E}_z \Delta\beta)^2$ proportional. Im Falle H_h läßt der um $\Delta\beta$ verdrehte Analysator vom ursprünglichen horizontal schwingenden Primärlicht gar nichts durch. Aus der im Primärstrahl auftretenden falschen Komponente, deren elektrischer Vektor die Größe $\mathfrak{E}_y \Delta\alpha$ besitzt, läßt der verdrehte Analysator die Komponente $\mathfrak{E}_y \Delta\alpha \cdot \Delta\beta$ durch. Wir sehen also, daß das falsche Licht im Falle H_h mit einer Größenordnung kleiner als in dem von H_v sein wird. Anders wären dagegen die Verhältnisse, wenn man die Streustrahlung nicht genau senkrecht auf die Primärrichtung beobachten würde, dann könnte, wie man das anschaulich leicht einsieht, eben nur im Falle H_h eine falsche Komponente auftreten.

Unsere theoretischen Resultate wollen wir jetzt mit den eingangs zitierten Messungsergebnissen von Krishnan vergleichen. Nach seinen Beobachtungen war immer im Falle H_h die Streuintensität (also in unseren Bezeichnungen I_2) größer, aus (24) folgt also, daß das unserem

Falle b entspricht und wir (31) anzuwenden haben. Für d erhielt Krishnan (l. c.) bei mehreren Flüssigkeiten um 0,93 herum liegende Werte, setzten wir das in (31) ein und rechnen wir mit der Wellenlänge des Natriumlichtes, die in den untersuchten Flüssigkeiten, deren Brechungsindizes wir gleich der des Wassers annehmen, entsprechend verändert wird, so folgt aus (31)

$$a \sim 34 \cdot 10^{-6} \text{ mm}, \quad (32)$$

das ist also der Durchmesser der scheibenförmigen Molekülschwärme. Gleichzeitig ist damit auch die benutzte Reihentwicklung gerechtfertigt, weil ja a kleiner als der zehnte Teil von λ' ist.

Physikalisch ist das Ergebnis, das man wenigstens in den meisten Fällen nicht etwa in einer Richtung langgestreckte sondern scheibenförmige Molekülschwärme findet, recht plausibel, weil so lange es sich hauptsächlich um die van der Waalssche Anziehung der Moleküle handelt, wird die dann am stärksten sein, wenn Moleküle sich entlang ihrer ganzen Länge aneinander anlegen, was das Zustandekommen von scheibenförmigen Schwärmen begünstigt. Analoge Fälle sind ja an Flüssigkeitsoberflächen schon längst bekannt. Fehlerhafte Einjustierungen von Polarisator und Analysator können diese Ergebnisse nach dem oben Gesagten nicht vortäuschen, weil ja dann das im Falle H , beobachtete Licht das intensivere sein müßte, so daß wir demzufolge die Größe der Molekülschwärme eher für zu klein schätzen würden.

In den bis jetzt betrachteten zwei Fällen haben wir angenommen, daß die geometrisch ausgezeichnete Achse des Molekülschwarmes auch die ist, entlang der die Polarisierbarkeit der Moleküle einen ausgezeichneten Wert besitzt. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob der größer oder kleiner als die zwei untereinander angenähert gleich angenommenen Polarisierbarkeiten entlang der übrigen zwei Achsen ist. Es sind jedoch noch zwei weitere Fälle denkbar, in denen die geometrisch und die bezüglich der Polarisierbarkeit ausgezeichneten Achsen aufeinander senkrecht stehen. Diese Fälle werden jedenfalls recht selten vorkommen, doch sollen sie hier vollständigkeitshalber kurz besprochen werden.

c) Der Schwarm sei entlang der \bar{X} -Achse langgestreckt, also ist dann nur a nicht mehr sehr klein im Verhältnis zu λ' . Aus (24) folgt

$$d = \frac{I_1}{I_2} = 1 - \frac{1}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} a^2 \quad (33)$$

und daher

$$a^2 = 21 \frac{\lambda'^2}{\pi^2} (1 - d). \quad (34)$$

d) Der Schwarm sei scheibenförmig und die Achse der ausgezeichneten Polarisierbarkeit liege in seiner Ebene. Dann ist $b = c$ nicht mehr sehr klein im Verhältnis zu λ' und aus (24) folgt

$$\frac{I_1}{I_2} = 1 + \frac{1}{21} \frac{\pi^2}{\lambda'^2} b^2 \quad (35)$$

und weiter

$$b^2 = 21 \frac{\lambda'^2}{\pi^2} (d - 1). \quad (36)$$

Den Messungsergebnissen von Krishnan könnte noch der Fall c entsprechen. Wir erhalten dann analog zu den obigen Berechnungen

$$a \sim 50 \cdot 10^{-6} \text{ mm}. \quad (37)$$

Es ist jedoch physikalisch recht unwahrscheinlich, daß dieser Fall allgemein verwirklicht sein könnte.

Neuere Versuchsergebnisse über diese Frage bei Flüssigkeiten, die sich in einem solchen Zustande befinden, daß man eine ausgesprochenere Schwarmbildung erwarten kann, wären jedenfalls sehr interessant, da es sich ja um die Struktur der Flüssigkeiten handelt, die jetzt im Brennpunkte der Interessen der physikalischen Forschung steht.

Unsere vereinfachende Betrachtungsweise, daß wir die Form der Molekülschwärme durch rechteckige Parallelepipede angenähert haben, ist jedenfalls ausreichend, da wir ja durch entsprechende Wahl der Kantenlängen jeden Fall gut approximieren können und eine genauere Auskunft ist ja aus den Messungsergebnissen sowieso nicht zu erwarten. Es fragt sich darum doch, ob es nicht möglich wäre, die Rechnungen so umzuändern, daß wir die Integration über die Molekülschwärme nur in den Endresultaten durchführen müßten. Leider geht das aber nicht, weil wir zwar in (8) die zeitunabhängige Exponentialfunktion in eine Reihe entwickeln könnten, die wir mit dem linearen Gliede abbrechen würden und dann müßte man eigentlich nur dieses Glied integrieren. Dadurch würde man aber nur einen Teil des zu erwartenden Effektes erhalten und würde weitere Glieder von derselben Größenordnung vernachlässigen.

Budapest, Philosophische Fakultät der Universität, Juli 1943.

Anhang.

Vollständigkeithalber wollen wir noch die in (20) angegebenen Mittelwerte herleiten. Bekannterweise ist¹⁾

$$\overline{\varphi_{hi}^3} = 1/3, \quad \overline{\varphi_{hi}^4} = 1/5, \quad \overline{\varphi_{hi}^6} = 1/7 \quad \text{und} \quad \overline{\varphi_{hi}^3 \varphi_{hk}^3} = 1/15. \quad (1)$$

Aus der Gleichung

$$(\overline{\varphi_{31}^3 + \varphi_{32}^3 + \varphi_{33}^3}) \overline{\varphi_{31}^4} = \overline{\varphi_{31}^4} = 1/5$$

folgt unter Beachtung von (1)

$$2 \overline{\varphi_{32}^3 \varphi_{31}^4} + 1/7 = 1/5,$$

also

$$\overline{\varphi_{hi}^3 \varphi_{hk}^4} = 1/35. \quad (2)$$

Weiter erhält man aus

$$(\overline{\varphi_{31}^2 + \varphi_{32}^2 + \varphi_{33}^2}) \overline{\varphi_{31}^3 \varphi_{32}^3} = \overline{\varphi_{31}^3 \varphi_{32}^3} = 1/15$$

unter Berücksichtigung von (2)

$$\overline{\varphi_{31}^3 \varphi_{32}^3 \varphi_{33}^3} + 2/35 = 1/15,$$

also

$$\overline{\varphi_{hi}^3 \varphi_{hk}^2 \varphi_{hl}^3} = 1/105. \quad (3)$$

Aus

$$(\overline{\varphi_{11}^2 + \varphi_{21}^2 + \varphi_{31}^2}) \overline{\varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} = \overline{\varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} = 1/15$$

folgt mit Hilfe von (2)

$$\overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2 \varphi_{ik}^2} = 2/105 \quad (4)$$

und aus

$$(\overline{\varphi_{12}^2 + \varphi_{22}^2 + \varphi_{32}^2}) \overline{\varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} = \overline{\varphi_{31}^2 \varphi_{33}^2} = 1/15$$

unter Beachtung von (3)

$$\overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk}^2 \varphi_{lm}^2} = 3/105. \quad (5)$$

Weiter sieht man es anschaulich gleich, daß

$$\overline{\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk} \varphi_{hl}^2} = 0 \quad (6)$$

sein muß, weil ja in dieser Formel die drei Cosinus einer Richtung stehen und deshalb jeder Wert von $\varphi_{hi}^2 \varphi_{hk} \varphi_{hl}^2$ in sein negatives übergeht, wenn man diese Richtung an einer entsprechenden Koordinatenebene spiegelt.

Aus

$$(\overline{\varphi_{11} \varphi_{12} + \varphi_{21} \varphi_{22} + \varphi_{31} \varphi_{32}}) \overline{\varphi_{35}^2 \varphi_{31}^3} = 0$$

folgt endlich, wenn man (6) einsetzt

$$\overline{\varphi_{hi} \varphi_{hk} \varphi_{lm}^2 \varphi_{li}^2} = 0 \quad (7)$$

und damit sind alle die in (20) stehenden Formeln hergeleitet.

¹⁾ Vgl. z. B. M. Born, *Optik*. S. 348. Berlin, Springer, 1933.