Untersuchung über Strukturänderung der Kristalle im elektrischen Feld

Autor(en): **Németh, Anton**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft II

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110521

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Untersuchung über Strukturänderung der Kristalle im elektrischen Feld

von **Anton Német.**

(30. X. 34.)

I. Übersicht.

Es wurde bei einer Reihe von Kristallen die Strukturverzerrung im elektrischen Feld mittels Röntgenstrahlen untersucht. Dabei wurden nur solche Effekte als einwandfrei betrachtet und genau vermessen, bei welchen die Intensitätsänderung der Reflexion mehr als 1% betrug, weil, wie wir weiter unten zeigen werden, die natürlichen Schwankungen des Effektes infolge der Quantennatur der Röntgenstrahlung von dieser Grössenordnung sind. Solche Effekte konnten nur bei Seignettesalz und bei Eis registriert werden. Bei der erstgenannten Substanz zeigte sich, dass die Grössenordnung des Effektes unverändert blieb, wenn das Feld nacheinander in Richtung der *a*-, *b*- und *c*-Achse wirkte, obwohl die Dielektrizitätskonstante (D.K.) und der piezoelektrische Effekt für die *a*-Achse ganz extrem hohe (100- bis 1000-mal grössere als senkrecht zu ihr) Werte aufweisen. Der maximal vorhandene Effekt wurde gerade bei einer Feldrichtung parallel der *b*-Achse gemessen. Es scheint, dass die in allen Richtungen vorhandene hohe Polarisierbarkeit, aber nicht die abnormal hohe parallel der *a*-Achse, für den Effekt verantwortlich ist. Das wurde noch durch einen Versuch belegt, bei welchem der Seignettesalz-Kristall gepresst war in der Weise, dass die in Richtung der *a*-Achse vorhandene grosse D.K. (bis 200000) bis auf einige 100 gesunken war. Die Grössenordnung des Effekts blieb gleich wie vorher. Da die genaue Lage der Atome in der Basisgruppe nicht bekannt ist, ist es unmöglich, die durch das elektrische Feld hervorgerufenen Veränderungen der Atomlagen genauer anzugeben.

Bei Eis wurde aus den in letzter Zeit erschienenen Strukturberichten die Intensitätsänderung der Röntgenreflexionen in Funktion der Gitterverzerrung berechnet. Die experimentell gefundene Änderung ($\sim -2\%$ für beide Feldrichtungen) stimmt dem Vorzeichen nach mit dem berechneten überein. Ihre Grösse

lässt sich durch die Annahme wiedergeben, dass jeder zehnte Dipol, dargestellt durch ein Wassermolekül, in die Feldrichtung umklappt. Das hat aber eine rund 500-mal zu grosse D.K. zur Folge. Weshalb der grösste Teil dieser Umklappungen dielektrisch unwirksam ist, bleibt offen.

II. Einleitung.

Bei der selektiven Reflexion eines monochromatischen Röntgenstrahles an einem Kristallgitter ist die *Lage* dieser Reflexion bekanntlich durch die Grösse und Form der Elementarzelle, ihre *Intensität* dagegen durch die Anordnung der Atome in der Zelle (der Basisgruppe) und durch das Streuvermögen der einzelnen Atome (oder Ionen) gegeben. Die Basis geht durch den Strukturfaktor in die Intensitätsrechnung ein. Dieser hat die Form einer Summe von periodischen Funktionen der Atomlagen.

Die elektrische Polarisierbarkeit, die durch die Suszeptibilität χ und die D.K. ε der Messung zugänglich ist, kann verschiedene Ursachen haben. Wird durch das elektrische Feld die positive gegenüber der negativen Ladung verschoben, so spricht man von Deformationspolarisation. Handelt es sich um die Einstellung fester, vorgegebener Dipole im elektrischen Feld, so nennt man dies Orientierungspolarisation. Bei einem Ionengitter gibt die Verschiebung entgegengesetzt geladener Ionen gegeneinander eine Gitterpolarisation. Schliesslich können Raumladungen im Dielektrikum eine Rolle spielen.

Bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen spielen, wie weiter unten gezeigt wird, Gitterpolarisation und Orientierungspolarisation die wesentliche Rolle, während Deformationspolarisation und Raumladungen nur unmerkliche Beiträge liefern.

Nach der MADELUNG-BORN'schen Gittertheorie[1]) lassen sich bei Vorhandensein eines Ionengitters die Verzerrungen der Basis durch ein äusseres elektrisches Feld berechnen. Es zeigt sich dabei, dass neben den homogenen Verzerrungen (Dilation, Kontraktion, Winkeländerung) innere Verschiebungen auftreten können, die nur durch Röntgenstrahlen wahrnehmbar sind. Leider sind wir noch nicht in der Lage, diese für kompliziertere Gitter berechnen zu können.

Als phänomenologisches Beispiel für solche dielektrisch unwirksame Gitterverzerrungen können wir z. B. eine einfache V-Symmetrie (drei senkrechte Digyren) betrachten. Hier ist im neutralen Zustand eine Dipolverteilung in der Weise möglich,

[1]) z. B. BORN, Handb. d. Phys., Band XXIV/2. 623, 1933.

dass vom Mittelpunkt der Zelle aus (kein Symmetriezentrum), das wir in das Zentrum eines regulären Tetraeders legen können, vier Dipolvektoren nach je einer Ecke des Tetraeders weisen. Ein gleichzeitiges Schliessen oder Öffnen der beiden Vektorpaare kann eine nach aussen immer noch neutrale Gitterverzerrung bedeuten, wogegen Drücken der Zelle (Schliessen des einen und Öffnen des anderen Dipolpaares) die bei dieser Symmetrie beobachtete piezoelektrische Erregung zur Folge hätte.

Andererseits lässt sich eine hohe D.K. ohne entsprechende Basisverzerrung ebenfalls erklären, wenn man die oben aufgezählten Möglichkeiten von Deformationspolarisation und Raumladungspolarisation ins Auge fasst.

Trotzdem werden wir im allgemeinen erwarten, dass Veränderungen der Basisgruppe durch das äussere elektrische Feld sich sowohl in der D.K. als im Röntgenbilde zeigen werden.

An Seignettesalz hat kürzlich STAUB[1]) die Strukturverzerrung mit Röntgenstrahlen nachgewiesen. Er untersuchte den Fall der Feldrichtung senkrecht zu 1 1 1 und findet tatsächlich eine starke Beeinflussung der Basis durch das angelegte Feld, ausserdem fand er eine charakteristische Temperaturabhängigkeit des Effektes.

Die elektrische Analogie des Seignettesalzes mit dem Ferromagnetismus[2]) lässt die seignetto-elektrischen Erscheinungen mit Ausnahme des untern Curiepunktes durch die Annahme eines inneren Feldes und der von ihm ausgerichteten Dipolbezirke gut erklären. Welcher Art diese Dipole sind, liess sich bisher nicht entscheiden. Es scheint uns als Schlussfolgerung aus nachstehenden Messungen wahrscheinlich, dass zwei verschiedene Polarisationsarten für den Effekt massgebend sind. Weitere Versuche, und vor allem die Erforschung der Struktur, würden die Frage über die Dipolart sicherlich entscheiden.

Intensitätsänderung der Röntgenreflexionen.

Die resultierende Amplitude einer Reflexion der Ordnung h_1, h_2, h_3 wird allgemein durch die Kristallstruktur mit folgendem Ausdruck gegeben:

$$S = \sum_{j=1}^{n} \psi_j \cdot e^{2\pi i (h_1 \cdot x_j + h_2 y_j + h_3 \cdot z_j)} .$$

[1]) STAUB, Helv. Phys. Acta VII, 1.

[2]) VALASEK, Phys. Rev. **17**, 475, 1921; KOBEKO und KURTSCHATOW, Ztschr. f. Phys. **66**, 192, 1930; H. MÜLLER, Phys. Rev. **44**, 2, 854, 1933; KURTSCHATOW und EREMEJEW, Phys. Ztschr. d. Sowjetunion **3**, 321, 1933 usw.

Hier bedeuten ψ_j die Streuvermögen der einzelnen Atome, die wir (da es nur auf Verhältniszahlen ankommt) gleich der Ordnungszahl setzen können; x, y, z sind die Koordinaten der Basis, in Bruchteilen der betreffenden Achse ausgedrückt, wobei mit $j = 1$ bis n alle Atome der Elementarzelle berücksichtigt werden.

Von anderen, von der Struktur unabhängigen Bestimmungsgrössen der Reflexion, können wir hier absehen.

Die Intensität der betreffenden Reflexion ergibt sich aus dem Produkt des Strukturfaktors mit seinem konjugiert komplexen Wert:

$$J = S \cdot \overline{S}.$$

Erfährt S eine Änderung ΔS und zugleich $\overline{S}$ eine Änderung $\Delta \overline{S}$, so berechnet sich die Reflexionsintensität für das verzerrte Gitter:

$$J_v = J + \Delta J = (S + \Delta S)\,(\overline{S} + \Delta \overline{S}) = S_v \cdot \overline{S}_v,$$

die relative Intensitätsänderung wird somit:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{S_v \cdot \overline{S}_v - S \cdot \overline{S}}{S \cdot \overline{S}}.$$

Wir wollen diesen Ausdruck ganz allgemein, d. h. für ein beliebiges Gitter und für eine beliebige Reflexion $h_1 h_2 h_3$ berechnen.

Sind im Gitter m verschiedene Atomsorten (oder Ionensorten) vorhanden, so lässt sich der Strukturfaktor zweckmässig in folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} S = {} & \psi_1 \sum_{j\,1} e^{2\pi i (h_1 \cdot x_{j1} + h_2 \cdot y_{j1} + h_3 \cdot z_{j1})} + \\ & + \psi_2 \sum_{j\,2} e^{2\pi i (h_1 \cdot x_{j2} + h_2 \cdot y_{j2} + h_3 \cdot z_{j2})} + \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + \\ & + \psi_m \sum_{j\,m} e^{2\pi i (h_1 \cdot x_{jm} + h_2 \cdot y_{jm} + h_3 \cdot z_{jm})}. \end{aligned}$$

Wir wollen folgende Abkürzungen einführen:

1. $\alpha = 2\pi i \cdot h_1; \quad \beta = 2\pi i \cdot h_2; \quad \gamma = 2\pi i \cdot h_3,$
2. $A_p = \psi_p \sum_{j\,p} e^{(\alpha \cdot x_{jp} + \beta \cdot y_{jp} + \gamma \cdot z_{jp})}$
3. $\overline{A_p} = \psi_p \sum_{j\,p} e^{-(\alpha \cdot x_{jp} + \beta \cdot y_{jp} + \gamma \cdot z_{jp})}.$

Die Summenzeichen bedeuten jeweils die Summierung über alle Lagen einer bestimmten Atomsorte.

Demnach lautet der Strukturfaktor:

$$S = A_1 + A_2 + A_3 + \ldots\ldots + A_m$$

und sein konjugiert komplexer Wert:

$$\overline{S} = \overline{A_1} + \overline{A_2} + \overline{A_3} + \ldots\ldots + \overline{A_m}.$$

Nun erteilen wir jedem Atom der Sorte p eine Verschiebung ξ_p, η_p, ζ_p in Richtung der positiven x bzw. y und z Achse.

$$\begin{aligned} x_p &\text{ geht über in } x_p + \xi_p \\ y_p &\quad ,, \quad ,, \quad ,, \; y_p + \eta_p \\ z_p &\quad ,, \quad ,, \quad ,, \; z_p + \zeta_p \end{aligned}$$

ξ, η, ζ sind ebenfalls Verhältniszahlen der betreffenden Achse.

Wie leicht ersichtlich, geht der Ausdruck A in A_v und $\overline{A}$ in $\overline{A_v}$ in folgender Weise über (v deutet auf Verzerrung):

$$A_{pv} = e^{(\alpha \cdot \xi_p + \beta \cdot \eta_p + \gamma \cdot \zeta_p)} \cdot \psi_p \sum_{jp} e^{(\alpha x_{jp} + \beta y_{jp} + \gamma z_{jp})} =$$

$$A_{pv} = e^{(\alpha \cdot \xi_p + \beta \cdot \eta_p + \gamma \cdot \zeta_p)} \cdot A_p$$

und

$$\overline{A_{pv}} = e^{-(\alpha \cdot \xi_p + \beta \cdot \eta_p + \gamma \cdot \zeta_p)} \cdot \overline{A_p}.$$

Der Strukturfaktor und sein konjugiert komplexer Wert werden also für das verzerrte Gitter:

$$S_v = A_{1v} + A_{2v} + A_{3v} + \ldots\ldots + A_{mv}$$
$$\overline{S_v} = \overline{A_{1v}} + \overline{A_{2v}} + \overline{A_{3v}} + \ldots\ldots + \overline{A}_{mv}$$

Wir schreiben die Produkte $S \cdot \overline{S}$ und $S_v \cdot \overline{S_v}$:

$$S \cdot \overline{S} = \sum_1^m p \sum_1^m q \, A_p \cdot \overline{A_q}\,; \qquad S_v \cdot \overline{S_v} = \sum_1^m p \sum_1^m q \, A_{pv} \cdot \overline{A_{qv}}$$

$$S_v \cdot \overline{S_v} - S \cdot \overline{S} = \sum_1^m p \sum_1^m q \, (A_{pv} \cdot \overline{A_{qv}} - A_p \cdot \overline{A_q}).$$

Wenn wir bedenken, dass

$$A_{pv} \cdot \overline{A_{qv}} = A_p \cdot \overline{A_q} \cdot e^{\alpha(\xi_p - \xi_q) + \beta(\eta_p - \eta_q) + \gamma(\zeta_p - \zeta_q)}$$

erhalten wir schliesslich das Resultat:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sum_1^m p \sum_1^m q \, A_p \cdot \overline{A_q} \, (e^{\alpha(\xi_p - \xi_q) + \beta(\eta_p - \eta_q) + \gamma(\zeta_p - \zeta_q)} - 1)}{S \cdot \overline{S}}$$

Da der Ausdruck eine Intensität bedeutet, ist er dem Wesen nach reell. Er lässt sich, wie im folgenden gezeigt, auch in der Form leicht reell gestalten.

Wir schreiben die komplexen Grössen A, $\overline{A}$ in folgender Form:

$$A_p = a_p + i \cdot b_p \qquad \overline{A_p} = a_p - i \cdot b_p$$
$$A_q = a_q + i \cdot b_q \qquad \overline{A_q} = a_q - i \cdot b_q$$
$$e[\alpha(\xi_p - \xi_q) + \beta(\eta_p - \eta_q) + \gamma(\zeta_p - \zeta_q)] = c_{pq} + i \cdot d_{pq}$$
$$e^{-[\alpha(\xi_p - \xi_q) + \beta(\eta_p - \eta_q) + \gamma(\zeta_p - \zeta_q)]} = c_{pq} - i \cdot d_{pq}$$

wobei ersichtlich ist, dass bei Vertauschung der Indices:

$$c_{pq} = c_{qp}; \qquad d_{pq} = -d_{qp}.$$

Wenn wir die unter 1., 2., 3. angeführten Abkürzungen beachten, so lassen sich die neu eingeführten reellen Werte wie folgt berechnen:

$$a_p = \psi_p \sum_{jp} \cos 2\pi (h_1 \cdot x_{jp} + h_2 \cdot y_{jp} + h_3 \cdot z_{jp})$$
$$b_p = \psi_p \sum_{jp} \sin 2\pi (h_1 \cdot x_{jp} + h_2 \cdot y_{jp} + h_3 \cdot z_{jp})$$
$$c_{pq} = c_{qp} = \cos 2\pi [h_1 (\xi_p - \xi_q) + h_2 (\eta_p - \eta_q) + h_3 (\zeta_p - \zeta_q)]$$
$$d_{pq} = -d_{qp} = \sin 2\pi [h_1 (\xi_p - \xi_q) + h_2 (\eta_p - \eta_q) + h_3 (\zeta_p - \zeta_q)]$$

Die Summationen sind wiederum über alle Lagen einer Atomsorte p auszuführen.

Betrachten wir den Ausdruck für $\frac{\Delta J}{J}$ und greifen wir zu einem Summenglied p, q das entsprechende Glied q, p heraus, so lässt sich das Produkt unter dem doppelten Summenzeichen auch schreiben:

$$\tfrac{1}{2}(A_p \cdot \overline{A_q} \cdot e^{[\ ]} + \overline{A_p} \cdot A_q \cdot e^{-[\ ]} - (A_p \cdot \overline{A_q} + A_q \cdot \overline{A_p}))$$

Nun ist aber:

$$A_p \cdot \overline{A_q} + A_q \cdot \overline{A_p} = 2(a_p \cdot a_q + b_p \cdot b_q)$$

und

$$A_p \cdot \overline{A_q} \cdot e^{[\ ]} + \overline{A_p} \cdot A_q \cdot e^{-[\ ]} =$$
$$= 2(a_p \cdot a_q \cdot c_{pq} + b_p \cdot b_q \cdot c_{pq} + a_p \cdot b_q \cdot d_{pq} - b_p \cdot a_q \cdot d_{pq})$$

d. h. es wird endlich:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{\sum_1^m p \sum_1^m q\,(c_{pq} - 1)(a_p \cdot a_q + b_p \cdot b_q) + d_{pq}(a_p \cdot b_q - a_q \cdot b_p)}{\left(\sum_1^m a_p\right)^2 + \left(\sum_1^m b_p\right)^2}$$

Dieser Ausdruck enthält nur noch reelle Grössen und ist mit den obigen Abkürzungen gut für die Rechnung geeignet. Wir merken, dass die Gitterverzerrung nur durch die gegenseitige Verschiebung der Atome in die Intensität hineinspielt. Nennen wir diese Δ, so hat die Gleichung folgenden Charakter:

$$\Delta J/J \sim K_1 \cdot (\cos 2\pi \Sigma (h \cdot \Delta) - 1) + K_2 \cdot \sin 2\pi \Sigma (h \cdot \Delta).$$

Sie ist eine periodische Funktion von $\Sigma (h \cdot \Delta)$, mit der Periode $\Sigma (h \cdot \Delta) = 1$.

Die einzige Voraussetzung bei dieser Berechnung ist die, dass alle Atome der gleichen Sorte *gleiche* Verschiebungen erfahren.

Berechnung der Intensitätsänderung der Reflexion 1, 0, 0 an Eis.

Die oben abgeleitete Formel lautet für 2-atomige Kristalle:

$$\frac{\Delta J}{J} = 2 \cdot \frac{(c_{12} - 1)(a_1 \cdot a_2 + b_1 \cdot b_2) + d_{12}(a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1)}{S \cdot \bar{S}}.$$

Die Punktlagen für die x-Koordinaten entnehmen wir aus der Arbeit von BERNAL und FOWLER[1]). Nach Angabe dieser Arbeit enthält die Basiszelle des Eiskristalls 12 H_2O-Molekeln. Die x-Koordinaten lauten:

Atomsorte 1. Sauerstoff:

6 O_I	$^1/_3$	$^2/_3$	0 ; $^2/_3$	$^1/_3$	0
6 O_{II}	$^2/_3$	$^1/_3$	0 ; $^1/_3$	$^2/_3$	0

Atomsorte 2. Wasserstoff: $y = 0{,}105$

6 H_I	$^1/_3$	$^2/_3$	0 ; $^2/_3$	$^1/_3$	0
6 H'_I	$^1/_3 + y$	$^2/_3 - y$	0 ; $^2/_3 - y$,	$^1/_3 + y$	0
12 H_{II}	$^2/_3 + y$	$^1/_3$	y ; $^2/_3$,	$^1/_3 - y$,	$-y$
	$^1/_3$	$^2/_3$	y ; $^1/_3 - y$,	$^2/_3 + y$,	$-y$

Setzen wir $\psi_1 = 8$ und $\psi_2 = 1$, so ergibt sich:

$$A_1 = 32 (e^{4\pi/3 \cdot i} + e^{^2/_3 \cdot \pi i} + 1)$$

$$A_2 = 4 (e^{^2/_3 \cdot \pi i} + e^{^4/_3 \cdot \pi i} + 1) + 2 (e^{2\pi i (^2/_3 + y)} + e^{2\pi i (^2/_3 - y)} + e^{2\pi i (^1/_3 + y)} + e^{2\pi i (^1/_3 - y)} + e^{2\pi i \cdot y} + e^{-2\pi i \cdot y}).$$

Es war

$$a_1 = \psi_1 \sum_{j1} \cos 2\pi \cdot x_{j1}, \text{ und analog } a_2$$

$$b_1 = \psi_1 \sum_{j1} \sin 2\pi \cdot x_{j1} \quad ,, \quad ,, \quad b_2$$

[1]) BERNAL und FOWLER, Journ. chemic. Physics **1**, 1933, S. 515—548; Theory of Water and Ionic Sulotion.

Wir nennen die Komponente der gegenseitigen Verschiebung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome in der x-Richtung

$$\xi_1 - \xi_2 = \delta.$$

Dann wird:

$$c_{12} = \cos\ 2\pi\delta \text{ und } d_{12} = \sin\ 2\pi\,\delta.$$

Für die Terme von a und b brauchen wir folgende Kreisfunktionen:

n	cos n	sin n
$2\pi/3$	$-0{,}5$	$+0{,}866$
$4\pi/3$	$-0{,}174$	$-0{,}985$
$2\pi\,(^2/_3 - y)$	$-0{,}924$	$-0{,}382$
$2\pi\,(^1/_3 - y)$	$+0{,}130$	$+0{,}99$
$2\pi\,(^2/_3 + y)$	$+0{,}13$	$-0{,}99$
$2\pi\,(^1/_3 + y)$	$-0{,}948$	$+0{,}317$
$2\pi \cdot y$	$+0{,}790$	$+0{,}613$
$-2\pi \cdot y$	$+0{,}790$	$-0{,}613$

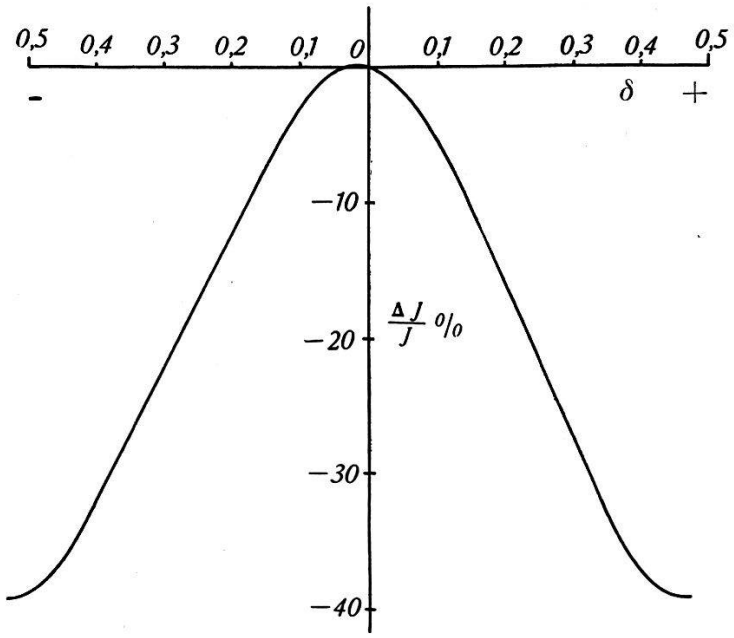


Fig. 1.

Relative Intensitätsänderung der Reflexion 100 bei Eis in Funktion der Atomverschiebungen.

Somit werden

$$a_1 = 10{,}42 \qquad b_1 = -3{,}81$$
$$a_2 = 1{,}236 \qquad b_2 = -0{,}605$$
$$A_1 = 10{,}42 - 3{,}81 \cdot i \qquad \overline{A_1} = 10{,}42 + 3{,}81 \cdot i$$
$$A_2 = 1{,}236 - 0{,}605 \cdot i \qquad \overline{A_2} = 1{,}236 + 0{,}605 \cdot i$$
$$S = 11{,}656 - 4{,}415 \cdot i \qquad \overline{S} = 11{,}656 + 4{,}415 \cdot i$$
$$S \cdot \overline{S} = 155{,}1$$

Für die relative Intensitätsänderung erhalten wir schliesslich:

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{15{,}2\,(\cos 2\pi\delta - 1) - 1{,}59 \cdot \sin 2\pi\delta}{77{,}55}$$
$$= 0{,}196\,(\cos 2\pi\delta - 1) - 0{,}0205 \cdot \sin 2\pi\delta.$$

Eine Diskussion der vorliegenden Funktion

$$y = M\,(\cos\ 2\pi\,x - 1) - N \cdot \sin\ 2\pi\,x$$

ergibt für die Lage der Extrema:

$$2 \cdot \pi \cdot x_m = \text{arc tg}\left(-\frac{N}{M}\right)$$

y ist eine periodische Funktion von x mit der Periode ± 1.

Es liegt ein algebraisches Maximum vor, wenn $2\pi x_m$ im vierten Quadrant liegt und ein Minimum, wenn $2\pi x_m$ im zweiten Quadrant liegt.

Grösse der Maxima und Minima:

$$y_{\max} = M\left(\sqrt{\frac{M^2}{M^2+N^2}} - 1\right) + N\left(\sqrt{\frac{N^2}{M^2+N^2}}\right)$$

$$y_{\min} = M\left(-\sqrt{\frac{M^2}{M^2+N^2}} - 1\right) - N\left(\sqrt{\frac{N^2}{M^2+N^2}}\right).$$

Nulldurchgänge befinden sich an den Stellen:

$$1.\quad 2\pi x_0 = 2 \cdot \pi \cdot n,$$

wo n eine positive oder negative ganze Zahl ist.

$$2.\quad 2\pi x_0 = \text{arc sin}\left(-\frac{2M \cdot N}{M^2+N^2}\right)$$

und zwar im Falle 2 nur dann, wenn $2\pi x_0$ im vierten Quadranten liegt. Mit den obigen Zahlenwerten wird also:

$$\frac{\Delta J}{J}\max = +\,0{,}00116 = \underline{+\,1{,}16\,‰}$$

an den Stellen:

$$\underline{\delta = n - 0{,}0166;}$$

$$\frac{\Delta J}{J}\min = -\,0{,}393 = \underline{-\,39{,}3\%}$$

an den Stellen:

$$\underline{\delta = n + 0{,}484\,.}$$

Wie ersichtlich, ist das algebraische Minimum ein Maximum des Absolutwertes der Intensitätsänderung. Praktisch wird nur eine Abnahme der Intensität feststellbar sein.

$$\Delta J/J = 0 \text{ an den Stellen: } \delta = n, \text{ und } \delta = n - 0{,}0335.$$

III. Versuche.

1. Wie schon erwähnt, wurden zuerst Seignettesalz-Kristalle untersucht. Das elektrische Feld wurde nacheinander in die drei Hauptachsen des Kristalles gelegt und bei jeder dieser Richtungen alle drei zu den Hauptachsen senkrechten Netzebenen untersucht. Es wurde jeweils in der zweiten Ordnung (Reflexionen 200, 020, 002) gemessen, da diese stets eine starke Reflexionsintensität aufweist. Für einen speziellen Fall (Feld in der *b*-Achse; Reflexe 100, 200, 300, 400) untersuchten wir die Abhängigkeit des Effektes von der Ordnungszahl; dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Intensitätsänderungen auf 5% genau unabhängig von der Reflexionsordnung sind.

Aus den zur Verfügung stehenden grossen Halbkristallen wurden mittels eines schon beschriebenen Schneideapparates (mit feuchtem Seidenfaden) rechteckige Prismen von der Grösse $\sim 20 \times 8 \times 8$ mm geschnitten. Nach Richtung der langen Prismenkante und des angelegten Feldes wurden 6 Typen dieses Formats für die Messungen verwendet:

	1	2	3	4	5	6
Lange Kante parallel zu	*a*	*a*	*b*	*b*	*c*	*c*
Feldrichtung „ zu	*b*	*c*	*a*	*c*	*a*	*b*

Die Flächen wurden zuerst mit Sandpapier, dann mit einer feuchten Mattscheibe eben poliert. Sie waren mittels Mikrometerschraube und Winkel nach einer im Originalkristall vorhandenen Fläche gerichtet. Je zwei gegenüberliegende Flächen wurden mit dünnen Aluminiumfolien (3 μ) versehen, wobei darauf geachtet wurde, dass das Klebemittel (Kanadabalsam in Xylol gelöst) einen möglichst dünnen Zwischenraum einnimmt. Messungen ergaben eine Dicke von kleiner als 1 μ für diese Schicht des Bindemittels. Ist die D.K. von Kanadabalsam = 5, so ergibt sich, wie man leicht berechnen kann, für das Verhältnis des tatsächlich am Kristall liegenden Feldes zu dem geometrisch berechneten:

1) D.K. des Salzes ist gleich 200 0,98
2) „ „ „ „ „ 30000 0,25,

für eine Dicke von 8 mm des Kristalls und 0,002 mm des Klebemittels.

Wir sehen, dass bei hoher D.K. diese Korrektur zu grossen Fehlerquellen Anlass geben kann. VALASEK verwendet daher Elektronen aus gesättigter Seignettesalzlösung. Hievon konnte, der experimentellen Einfachheit halber, abgesehen werden, da meistens mit niedrigerer D.K. gearbeitet wurde (Messungen II, III, IV), andererseits die interessanteren Resultate von dem hier möglichen Fehler nicht beeinträchtigt werden.

Die Kristalle waren durch zwei mit Spiralfedern leicht angedrückte Messingplättchen an ihrem unteren Ende festgehalten, während die obere Hälfte der Strahlung ausgesetzt war. Die Plättchen dienten gleichzeitig als Spannungszuführung. Als Kristallhalter diente eine Isolierplatte, die auf einem in jeder Richtung einstellbaren Goniometerkopf befestigt war. Diese wiederum wurde auf dem drehbaren Konus (in der Achse des Spektrographen) aufgeschraubt.

Da das Kristallwasser bei Seignettesalz sehr lose gebunden ist, mussten die Kristalle dauernd in einem Exsikkatorgefäss über ihrer gesättigten Lösung aufbewahrt werden, wodurch sie stets feucht, mit dem richtigen Wassergehalt von $4\,H_2O$ pro Molekül, erhalten blieben.

Sämtliche Messungen mit Seignettesalz wurden bei einer Raumtemperatur von 20° C ausgeführt.

Diagramm und Tabellen I bis III geben die Messresultate mit nicht unter Spannung stehenden Kristallen wieder.

Für den Druckversuch (IV) wurde zum oben erwähnten Kristallhalter eine einfache Pressvorrichtung konstruiert. Sie bestand aus zwei Messingbügeln, die mit zwei Schraubenbolzen und -muttern gegeneinander gepresst werden konnten. Zwischen dem obern Bügel und dem Kristall wurde ein planparallel geschliffenes Zwischenstück aus Isoliermaterial und eine 3 mm dicke Glasscheibe gelegt, derart, dass diese den Kristall auf allen Seiten überragte.

Zu diesem Versuch wurde ein Kristall in Form eines quadratischen Prismas ($20 \times 20 \times 6$ mm) verwendet. Die Quadratfläche war senkrecht zur a-Achse gerichtet, die schmalen Flächen bildeten mit der b- bzw. c-Achse einen Winkel von 45°. Das Feld wurde parallel der a-Achse angelegt. Durch Drücken des Kristalls an zwei gegenüberliegenden schmalen Flächen (einer Winkelverzerrung der Elementarzelle äquivalent) konnte die D.K. von etwa 30000 bis auf etwa 300 vermindert werden. Diesen Kristall, wie auch die Messungen der D.K. (sie geschahen mit Hilfe einer BRAUN'schen Röhre) verdanke ich Herrn DAVID.

Es wurde jeweils so vorgegangen, dass der Druck so lange gesteigert wurde, bis die hohe D.K. verschwand, was mit der BRAUN'schen Röhre kontrolliert wurde. Dann erst wurden die Messungen vorgenommen. Das Resultat ist in Diagramm und Tabelle IV dargestellt.

2. Mit der gleichen Einrichtung wie bei Seignettesalz haben wir eine Reihe anderer Kristalle untersucht, wobei die natürlichen Flächen als Reflexionsflächen dienten und gleichzeitig die Elektroden trugen. Je nach der Dicke der hergestellten Plättchen konnte die Feldstärke bis 75 KV/cm gesteigert werden.

So wurden Steinsalz, Kalkspat, Quarz, Glimmer, Rubidium-Seignettesalz, ameisensaures Barium, Bittersalz und Weinstein untersucht. Letztere vier gehören, wie Seignettesalz, in die rhombisch-hemiedrische Kristallklasse. Die Intensitätsänderung der Reflexionen betrug bei keinem dieser Kristalle mehr als 8 Promille.

HENGSTENBERG[1]) und BENNETT[2]) führten Messungen an Sylvin bzw. an Steinsalz aus und fanden ebenfalls einige Promille Intensitätsänderung. Es scheint uns aber, dass, solange diese Intensitätsänderungen von der Grössenordnung der Quantenschwankungen (VI. Teil) sind, sie sich nicht zur quantitativen Prüfung eignen.

3. Für die Messungen an Eis wurde ein doppelwandiges Kupfergefäss gebaut.

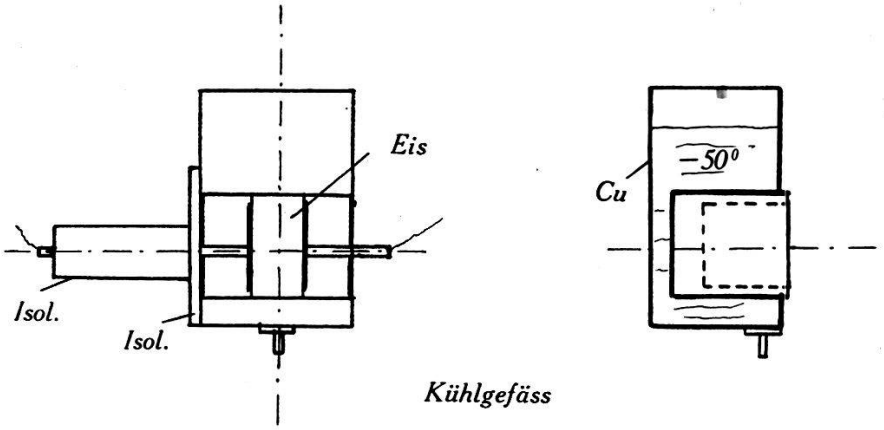


Fig. 2.

Die zwei Kupferelektroden werden durch Spiralfedern seitlich auf den Kristall gepresst. Der Hohlraum wurde von drei Seiten mit Glimmerisolation versehen. Zuerst wurde das Gefäss mit fester Kohlensäure gekühlt, dann ein rechteckiges Eisprisma (18 × 15 × 8 mm) eingesetzt und durch die Elektroden fest-

[1]) HENGSTENBERG, Ztschr. f. Phys. **58**, 345, 1928.
[2]) BENNETT, Phys. Rev. **36**, 65, 1930.

gehalten, nachher die Temperatur dauernd unter 0° C gehalten. Das Gefäss konnte auf dem Goniometerkopf befestigt werden. Es gelang leicht, an der vordern Fläche des Eisklotzes die Reflexion 100 mit grosser Intensität zu erhalten. Nach BARNESS und MONGAN beträgt $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0{,}121$ für diese Reflexion.

Das Eisprisma selbst ist aus einem grössern Stück undestillierten Eises herausgeschnitten, wobei es darauf ankam, ein blasenfreies Stück zu erhalten. Orientierung der Kristalle wurde also ausser acht gelassen.

Das elektrische Feld konnte mittels eines Netzanschlussgerätes, das bis 3000 Volt Spannung lieferte, erzeugt werden. Für höhere Spannungen wurde eine Influenzmaschine verwendet. Bei dem Versuch mit Eis wurde die Messung auch mit einem Wechselfeld wiederholt.

Messresultate.

Tabelle I.

Feld in Richtung der *a*-Achse.

E Volt/cm	$\Delta J/J$ % 020 beob.	$\Delta J/J$ % 200 beob.	$\Delta J/J$ % 002 beob.
−1500	−20,5	−13,0	−8,0
− 660	−20,5	−12,9	−8,0
− 565	−20,5	−12,5	−8,0
− 435	−20,0	−12,5	−7,0
− 350	−18,5	−10,0	−6,0
− 250	−16,5	− 8,0	−5,0
− 115	−11,0	− 4,0	−2,0
− 25	− 1,0	∼− 0,5	∼−0,5
+ 25	− 1,5	∼− 0,5	∼+0,5
+ 115	−12,5	− 5,0	+3,0
+ 250	−17,0	− 8,0	+4,5
+ 350	−20,0	−10,5	+5,0
+ 435	−19,5	−11,0	+5,5
+ 565	−20,0	−12,0	+7,0
+ 660	−20,5	−12,0	+7,0
+1500	−22,0	−12,5	+7,5

Tabelle II.

Feld in Richtung der *b*-Achse.

E Volt/cm	$\Delta J/J$ % 200 beob.	$\Delta J/J$ % 020 beob.	$\Delta J/J$ % 002 beob.
−1830	− 7,0	− 2,5	− 2,5
− 675	− 6,5	− 2,5	− 2,5
− 580	− 6,5	− 2,5	− 2,0
− 480	− 6,0	− 2,5	− 2,0
− 345	− 5,5	− 2,0	− 2,5
− 270	− 4,0	− 1,5	− 1,5
− 215	− 4,0	− 1,0	− 1,0
− 180	− 3,5	− 1,0	− 1,0
− 120	− 3,0	− 1,0	− 1,0
− 25	− 2,0	∼− 0,5	∼− 0,5
+ 25	+ 2,0	∼− 0,5	∼ 0,0
+ 120	+26,0	− 3,0	+ 1,0
+ 180	+32,5	− 5,0	+ 2,0
+ 215	+35,5	− 6,0	+ 3,0
+ 270	+36,5	− 7,5	+ 4,5
+ 345	+37,0	− 7,5	+ 7,0
+ 480	+33,5	− 9,5	+10,5
+ 580	+31,5	− 9,5	+ 8,5
+ 675	+31,5	− 9,0	+ 7,5
+1830	+31,0	−10,0	+ 7,5

Tabelle III.

Feld in Richtung der *c*-Achse.

E Volt/cm	$\Delta J/J$ % 200 beob.	$\Delta J/J$ % 020 beob.	$\Delta J/J$ % 002 beob.
−1850	− 9,0	− 9,0	−5,0
− 625	− 8,5	− 6,5	−4,0
− 465	− 8,5	− 6,5	−3,5
− 325	− 7,5	− 4,0	−2,0
− 250	− 6,5	− 4,0	−1,0
− 115	− 3,5	− 1,5	−1,0
− 50	− 2,0	− 1,0	∼0,0
+ 50	+ 1,5	+ 1,0	−1,0
+ 115	+ 6,0	+ 2,0	−2,0
+ 250	+16,0	+ 7,5	−5,5
+ 325	+20,5	+ 8,5	−5,5
+ 465	+25,0	+12,0	−6,5
+ 625	+29,0	+14,5	−6,5
+1850	+32,0	+15,0	−7,5

Tabelle IV.

Kristall ungedrückt und 45° zur *b*- und *c*-Achse gedrückt.
Reflexion 200 beobachtet.

E Volt/cm	$\Delta J/J$ % ungedrückt	$\Delta J/J$ % gedrückt
−1750	−20,0	−19,0
− 675	−18,5	−19,5
− 555	−17,5	−17,5
− 415	−16,5	−16,0
− 295	−15,5	−15,0
− 140	−11,5	−10,5
− 45	− 2,5	− 1,5
+ 45	− 2,5	+ 3,0
+ 140	−11,0	+11,5
+ 295	−15,0	+16,5
+ 415	−17,0	+18,0
+ 555	−19,5	+19,0
+ 675	−20,0	+20,5

Versuch V. Eisreflexion 100. Mittelwert aus 10 Messungen.

a) Gleichfeld 1340 Volt/cm $+E$: $\Delta J/J = -3{,}0\%$
$-E$: $\Delta J/J = -2{,}5\%$

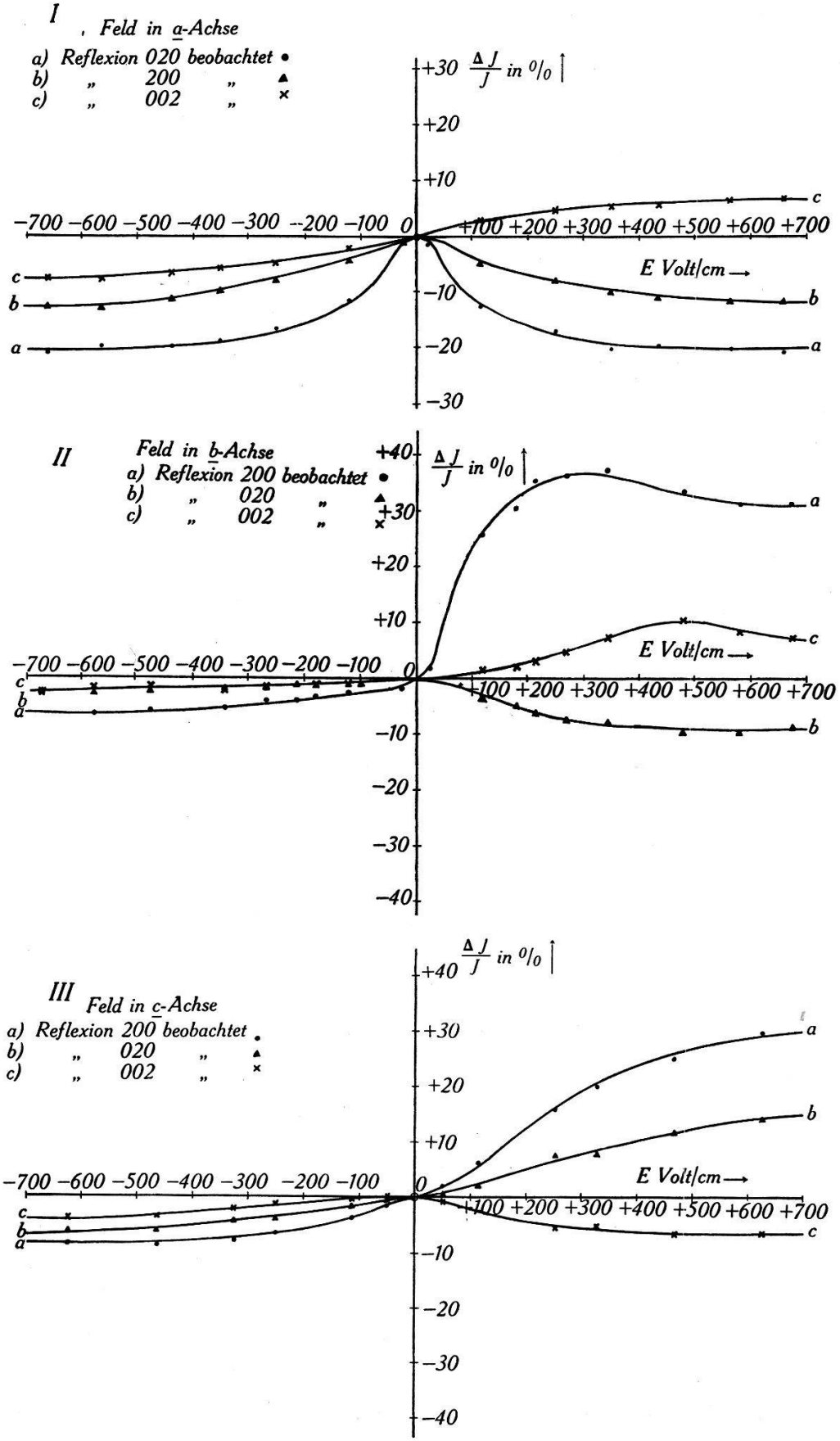
b) Wechselfeld 50 ~ ; 4050 Volt/cm $\Delta J/J = -3{,}5\%$

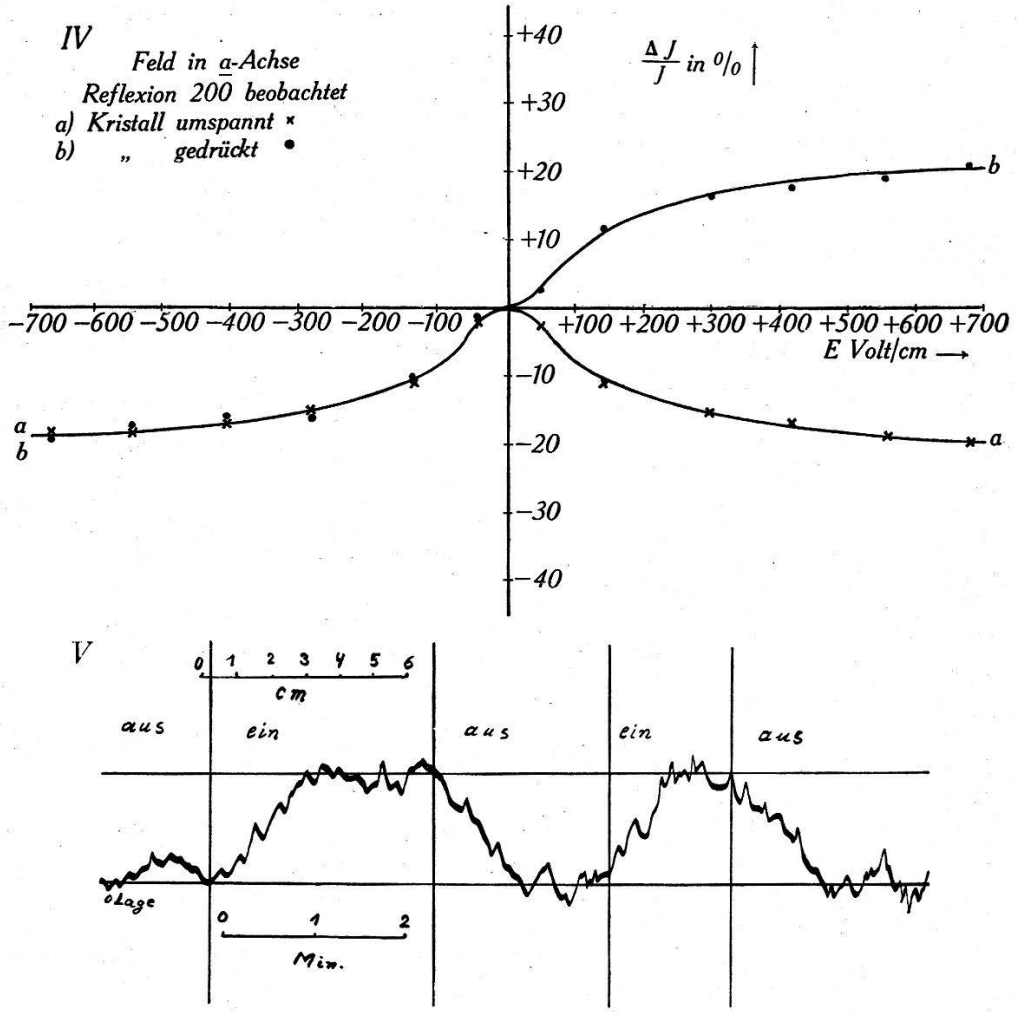
IV. Diskussion der Resultate.

a) Die Messungen mit Seignettesalz I—III zeigen zunächst, dass die Grössenordnung der Intensitätsänderungen bei angelegtem Feld die gleiche ist, wenn das Feld in der *a*- oder *b*- oder *c*-Achse liegt. Wir finden sogar in der *b*-Achse mehr als das Doppelte des Effektes in der *a*-Richtung, obwohl diese Achse dielektrisch nicht, wie die *a*-Achse, ausgezeichnet ist. Nach dem dielektrischen Verhalten hätte man erwarten können, dass der Effekt analog zur D.K. in der *a*-Achse etwa 100mal grösser ist als in den andern Achsenrichtungen. Es scheint, dass die immerhin hohe ($\varepsilon \sim 100$ bis 200) Polarisierbarkeit des Kristalls in der *b*- und *c*-Richtung für die Basisverzerrung verantwortlich ist. Um das zu belegen, wurde der Versuch IV mit dem unter 45° zur *b*- bzw. *c*-Achse gedrückten Kristall durchgeführt.

Bei der Bewertung dieses Versuches muss beachtet werden, dass die D.K.-Messung eine summarische (Volumen-)Messung ist, wogegen die Röntgenreflexion und die gemessene Intensitätsänderung in den obersten Schichten (ca. ½ mm bei Cu-Strahlung)

Diagramme I—IV. Intensitätsänderung der Reflexionen an Seignettesalz in Funktion der Feldstärke.





V. Registrierung an Eis. Totalausschlag (Reflexionsintensität) = 150 cm; Änderung = −3,3 cm = −2,2%. Die schwarzen Querstriche markieren das Ein- bzw. Ausschalten des Feldes. Reflexion 100. Feldstärke = 1200 V/cm.

des Kristalls geschieht. Mit andern Worten: Es muss eine Garantie vorhanden sein, dass beim Drücken des Kristalls die Spannungen auch in diesen Oberflächenschichten gross werden und die gemessene D.K. dem hier auftretenden Wert entspricht. Aus diesem Grunde wurde sowohl an der grossen Vorderfläche als auch an den schmalen Seitenflächen die Reflexion vermessen. Auch wurde jeweils der Kristall um 180° geschwenkt und die entsprechende Fläche zur Reflexion gebracht. Endlich wurde der Versuch mit einseitigem Druck in der Gegend der Reflexionsfläche wiederholt. Sämtliche Messungen ergaben grundsätzlich das gleiche, in Diagramm und Tabelle IV gegebene Resultat.

Demnach bleibt die Grössenordnung, hier sogar die Grösse des Effektes, wiederum erhalten, trotz einer Senkung der D.K. von 30000 auf 300. Die hohe D.K. in der *a*-Richtung scheint also durch einen andern Mechanismus hervorgerufen zu werden als die D.K. in den *b*- und *c*-Richtungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Reflexion selber[1]) sowie das Umklappen des rechten Kurvenzweiges im Diagramm IV zeigt indessen, dass das innere Feld doch von Einfluss auf die Gitterpolarisation ist.

Da bekanntlich bei den meisten Kristallen die D.K. kleiner als 10 ist, ist es begreiflich, dass Seignettesalz hier eine Ausnahmestellung einnimmt.

Als weitere Substanz mit relativ grosser D.K. wurde Eis untersucht. Die beobachteten Intensitätsänderungen bei Einwirkung des elektrischen Feldes sind aus Tabelle und der Registrierung V ersichtlich.

Vergleich der zu erwartenden Gitterverzerrungen mit den Messresultaten bei Eis.

Wir wollen jetzt zeigen, dass die reine Deformationspolarisation nicht hinreicht, um die beobachteten Intensitätsänderungen bei Eis zu erklären. Zu diesem Zwecke denken wir uns die Wassermoleküle im Eiskristall unbeweglich und nicht drehbar eingebaut, so dass die natürlichen Dipolmomente sich im Mittel kompensieren.

Die Mosotti'sche Formel für das innere Feld, welche wir für diese Überschlagsrechnung anwenden dürfen, lautet:

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P,$$

wo E die äussere Feldstärke und P die Polarisation des Mediums bedeuten. Nehmen wir die folgenden Beziehungen hinzu:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{F} = \alpha \cdot F\,; \quad P = N \cdot p,$$

wo ε die D.K., p das induzierte Dipolmoment, α die Polarisierbarkeit des Moleküls und N die Molekülzahl im cm^3 bedeuten, so berechnet sich p zu

$$p = \frac{3\,(\varepsilon - 1)}{4 \cdot \pi \cdot N} \cdot E\,.$$

Wenn wir nun p als einen Dipol mit der Ladung $Z \cdot e$ und dem Hebelarm $\delta_{ind.}$ darstellen, so ergibt sich $\delta_{ind.}$ zu

$$\delta_{ind.} = \frac{3 \cdot (\varepsilon - 1) \cdot E}{4 \cdot \pi \cdot N \cdot Z \cdot e}\,.$$

[1]) Staub, Nachweis des inneren elektrischen Feldes bei Seignettesalz, Phys. Ztschr. 1934.

Um die Grössenordnung dieser Verschiebung bei Eis anzugeben, haben wir für $\varepsilon = 80$, für $N = 3 \cdot 10^{22}$, für das äussere Feld, das wir z. B. 1000 V/cm wählen, $E = 3{,}3\ ESE$, $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}\ ESE$ für $Z = 10$ zu setzen. Somit wird $\delta_{\text{ind.}} = 4 \cdot 10^{-13}$ cm oder, auf eine Kristallachse als Einheit (a-Achse $= 7{,}36 \cdot 10^{-8}$ cm) bezogen:

$$\delta_{\text{ind.}} = 10^{-5}.$$

Aus dieser Rechnung geht also hervor, dass die Verschiebung der Elektronenhülle durch das elektrische Feld ausserordentlich gering ist, so dass sie in der Röntgenreflexion nicht bemerkbar sein wird.

Um die experimentell gefundenen Intensitätsänderungen von 2—3% bei Eis erklären zu können, müssten wir viel grössere Deformationen der Moleküle annehmen. Wenn alle Eismoleküle verzerrt sind, dann beträgt, wie aus dem oben berechneten Verlauf der Intensitätsänderung hervorgeht, für $\frac{\Delta J}{J} = -2\%$ die Verschiebung der H- und O-Atome gegeneinander

$$\begin{aligned} &\text{entweder} \quad \delta = +\,0{,}055 = 5{,}5\% \\ &\text{oder} \qquad \delta = -\,0{,}087 = -8{,}7\% \end{aligned}$$

in Prozenten der a-Achse ausgedrückt. Dabei ist vorausgesetzt, dass diese Verschiebungen in Richtung der a-Achse stattfinden, anderenfalls ist nur die in diese Achse fallende Komponente der Verschiebung berechnet worden.

Zweitens können wir mit DEBYE[1]) die Polarisation auf das Umklappen eines ausgewählten kleinen Bruchteils sämtlicher, im Kristall vorhandenen Moleküle zurückführen, welche das bekannte feste Dipolmoment des H_2O, $\mu = 1{,}84 \cdot 10^{-18}\ ESE$ tragen. Einer Umklappung in der a-Achsenrichtung (günstigster Fall für die Reflexion 100) entspricht eine Verschiebung der H- gegen die O-Ionen, um $\delta = 2 \cdot d \cdot \cos \vartheta m$, wo d den Ionenabstand und ϑ den halben, durch die drei Ionen gebildeten Winkel bedeuten. Mit $d = 1{,}07$ Å und $\vartheta = 32^0$ wird die Verschiebung

$$\begin{aligned} \delta &= 1{,}82 \cdot 10^{-8} \text{ cm oder} \\ \delta_{\text{rel}} &= 0{,}247 = 24{,}7\% \end{aligned}$$

Nach obiger Berechnung entspricht diese Verschiebung einer Intensitätsänderung von $\frac{\Delta J}{J} = -21\%$, wenn wir *alle* Moleküle umklappen lassen.

[1]) DEBYE, Polare Molekeln IV. und V. Kap.

Wir erhalten also einen zu grossen Effekt, wenn alle Moleküle im Feld umklappen. Übereinstimmung mit unserer Beobachtung findet nur statt, wenn jedes 10. Molekül an der Umklappung teilnimmt. Aber wenn auch nur jeder 10. Dipol zur D.K. beiträgt, so wird dieser 500 mal zu gross. Man kann zeigen, dass die D.K. 80 schon durch die Umklappung von 1/5000 aller vorhandenen Dipole bei einer Feldstärke von 1000 V/cm hervorgerufen wird.

Es scheint aus der Röntgenuntersuchung hervorzugehen, dass doch wesentlich mehr Dipole am Umklappungsprozess teilnehmen, als zur Erklärung der D.K. bisher angenommen wurde. Warum der grösste Teil von ihnen dielektrisch keine Wirkung hat, wartet allerdings noch auf Abklärung.

Es scheint also, dass die Strukturänderung im elektrischen Felde proportional geht mit der D.K. in der Weise, dass $\varepsilon \sim 100$ einer Intensitätsänderung von ~ 5—10% entspricht. Bedingung für diesen Zusammenhang ist jedoch, dass die D.K. durch Gitterpolarisation verursacht wird.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)