

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	30 (1957)
Heft:	VII
Artikel:	Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I. Teil, Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante
Autor:	Steinemann, Ad. / Gränicher, H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-112832

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen.

549.51

5.

I. Teil.

Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante

von Ad. Steinemann*) und H. Gränicher

Physikalisches Institut ETH (Zürich)

(30. VII. 1957.)

Summary. The dielectric properties of crystals obeying a DEBYE-dispersion are surveyed. Deviations at very low frequencies are due either to a d.c.-conductivity or to the appearance of a new dispersion region caused by space-charge effects. The criteria permitting an experimental distinction among the two possibilities are pointed out.

An ideal ice crystal having no imperfections in the proton arrangement cannot have a high dielectric constant. As BJERRUM suggested, one has to assume orientational defects generated by rotation of molecules and ionized states formed by a proton transfer along the hydrogen bond. FRÖHLICH's general dynamic theory applied to these imperfections gives the correct dispersion behaviour. Ionized states lead to a static permittivity of about 25, whereas orientational defects give the observed value of ≈ 100 for pure ice and an anisotropy of about 15% due to the hexagonal symmetry. The relaxation time is shown to depend exponentially on the temperature with an activation energy equal to the sum of the energies of formation and diffusion of lattice defects. The theoretical results agree very well with the known dielectric properties of H_2O and D_2O crystals.

The theory is expanded for substitutions of oxygen by impurity atoms in the lattice which influence the polarization mechanism. In the case of mixed crystals of ice with hydrogen fluoride it is found that at sufficiently high HF content the translational mechanism becomes predominant. In addition there is a contribution to the conductivity which varies as the square root of the fluorine concentration. This leads to a pronounced space-charge dispersion for low frequency measurements.

A. Einleitung und Problemstellung.

Wasser und Eis zeigen eine grosse Zahl interessanter physikalischer Eigenschaften, die immer wieder Anreiz geben für neue theoretische und experimentelle Arbeiten. Weil im Wassermolekül H_2O der Sauerstoff und die beiden Wasserstoffatome ein stumpfwinkliges Dreieck mit einem Winkel von 109° zwischen den beiden O—H-Bindungen bilden, weist das Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment auf, dessen Vektor längs der Winkelhalbierenden gerichtet ist. Im elektrischen Feld richten sich die Dipole möglichst parallel. Im Wasser wirkt dieser Einstellung nur die Temperatur-

*) Jetzt: Battelle Memorial Institute, Genève.

bewegung der Moleküle wesentlich entgegen, so dass die Dipole bis zu sehr hohen Frequenzen dem Feld zu folgen vermögen. Dies äussert sich in der hohen Dielektrizitätskonstanten (DK) ≈ 80 , die erst für Frequenzen oberhalb 10^{10} Hertz (cm-Wellen) abfällt. Im Eis hingegen bestehen nur 6 Einstellmöglichkeiten pro Molekül, deren Lage durch die Symmetrie des Kristallgitters festgelegt ist. Dies bringt es mit sich, dass die DK schon im Gebiet der Radiofrequenzen von ihrem statischen Wert $\epsilon'_s \approx 100$ auf $\epsilon'_{\infty} = 3,18$ abfällt. Hierin ist dann nur noch der Anteil der Elektronen- und Atompolarisation enthalten. Im Wechselfeld wird die DK durch die Änderung der Polarisation bedingt. Anstelle von Änderungen der Orientierung der Dipole werden im folgenden stets die Bewegungen der Wasserstoffkerne unter der Wirkung des elektrischen Feldes und die damit verbundenen Polarisationsänderungen als Ursache der DK betrachtet. Das heisst, die Sauerstoffatome gelten als unbeweglich und nehmen am Polarisationsprozess nicht teil.

Das eigenartige dielektrische Verhalten von Eiskristallen ist schon häufig untersucht worden. Seit 1924 wurden Arbeiten von ERRERA¹⁾, GRANIER²⁾, WINTSCH³⁾, SMYTH und HITCHCOCK⁴⁾ veröffentlicht. 1952 folgten Messungen der DK mit ihren so erstaunlich tiefen Dispersionsfrequenzen von wenigen kHz. R. P. AUTY und R. H. COLE⁵⁾ verwendeten polykristallines Eis, während F. JONA⁶⁾ an Einkristallen zusätzlich eine Anisotropie der DK parallel und senkrecht zur optischen Achse feststellte.

Unter normalen Bedingungen kristallisiert Eis hexagonal in der Raumgruppe D_{6h}^4 mit den Gitterkonstanten $c = 7,3521 \pm 0,0012 kX$, $a = 4,5135 \pm 0,0014 kX$ bei 0° C. Die röntgenographische Untersuchung von W. H. BARNES⁷⁾ zeigte eine tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome mit vier Bindungen zu nächsten Nachbarn. Die Wasserstoffatome sind nach BERNAL und FOWLER⁸⁾ so verteilt, dass auf jeder Sauerstoff-Sauerstoffbindung ein Proton sitzt. Es stehen ihm zwei Plätze ($O-H \dots O$) und ($O \dots H-O$) zur Verfügung. Diese besondere Art von Bindung wird Hydrogenbindung genannt. Die Plätze werden so besetzt, dass sich in der Nähe jedes Sauerstoffatoms zwei Protonen befinden und damit auch im Kristall H_2O -Moleküle mit einem elektrischen Dipolmoment bilden. Diese Protonenanordnung wurde durch die Resultate mit Neutronenbeugung von WOLLAN und DAVIDSON⁹⁾ und von PETERSON und LEVY¹⁰⁾ bestätigt.

Im Kristall gibt es pro Elementarzelle 24 mögliche Anordnungen für ein einzelnes H_2O -Molekül und eine entsprechend grössere Zahl von Anordnungen für nächste und übernächste Nachbarn usw.

J. G. POWLES¹¹⁾ berechnete auf Grund der Annahme, dass alle möglichen Konfigurationen nächster Nachbarn gleich wahrscheinlich seien (PAULING-Hypothese¹²⁾), mit Hilfe der elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die statische Dielektrizitätskonstante. Die Frage, wie diese Konfigurationen ineinander übergehen, geht in seine Theorie nicht ein.

N. BJERRUM¹³⁾ veröffentlichte 1951 eine theoretische Arbeit, die eine Diskussion eines molekularen Mechanismus der DK enthält. Gelten die Regeln für die Protonenlage von BERNAL und FOWLER⁸⁾, so kann ein Proton seinen Platz nur verlassen und sich längs einer Hydrogenbindung zum nächsten Nachbarsauerstoff verschieben, oder infolge einer Molekülrotation auf eine benachbarte Bindung springen, wenn sich gleichzeitig eine ganze Reihe weiterer Protonen bewegt. Eine solche Kettenbewegung kann von einer Kristalloberfläche zur andern verlaufen. Wegen der grossen Zahl beteiligter Protonen führt dieser Vorgang zu einer so hohen Aktivierungsenergie, dass er höchst unwahrscheinlich wird. Verläuft die Bewegung anderseits in einem geschlossenen Polygonzug (mindestens auf einem Sechserring), so ist die Polarisationsänderung immer Null. Damit ist ohne Verletzung der Regeln für die Protonenverteilung ein solcher DK-Mechanismus ausgeschlossen.

BJERRUM postuliert daher die Existenz von zwei Fehlordnungsmöglichkeiten der Protonenanordnung: Orientierungsfehler und Ionenbildungsfehler (siehe Fig. 2, Abschnitt 5). Wie bei GRÄNICHER³²⁾ gezeigt wird, sind dies die einzigen Fehlertypen im Eiskristall, die die Deutung der elektrischen Eigenschaften ermöglichen.

Orientierungsfehler kommen zustande durch Rotation eines Moleküls, indem ein Proton auf eine Nachbarbindung springt und dort eine Doppelbesetzung ($\text{O}-\text{H} \dots \text{H}-\text{O}$) bildet. Dabei entsteht am Abgangsort des Protons eine Leerstelle ($\text{O}-\dots-\text{O}$). Weitere Protonen können in die Leerstelle springen. Bei jedem Sprung verlagert sich die Leerstelle an den Abgangsort des Protons und diffundiert so im Kristall. Analog können die Doppelbesetzungen diffundieren, indem durch Molekülrotation ein Proton der Doppelbesetzung auf eine ursprünglich normale, einfach besetzte Bindung springt.

Ionenbildung kommt durch Verschiebung eines Protons längs einer Hydrogenbindung zum benachbarten Molekül zustande, wobei aus zwei H_2O in ($\text{HO}-\text{H} \dots \text{OH}_2$) ein OH^- und ein H_3O^+ -Ion in ($\text{HO} \dots \text{H}-\text{OH}_2$) entstehen. Die Existenz von H_3O^+ - und OH^- -Ionen wird ja auch im flüssigen Wasser als gesicherte Tatsache betrachtet. Die ausserordentlich hohe Beweglichkeit dieser

Ionen wurde theoretisch durch Protonenübergänge längs der Hydrogenbindung infolge Tunneleffekt erklärt¹⁴⁾¹⁵⁾. Die Verschiebung durch Tunneleffekt erfolgt sehr rasch, sobald die Voraussetzungen dafür vorhanden sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Prozess im Wasser ist daher das Aufbrechen und Wiederbilden der Hydrogenbindungen. Im Eis dagegen sind die Bindungen dauernd geknüpft. Dies gestattet die Verschiebung von Protonen auf den Bindungen zwischen nächsten Nachbarn. Dabei diffundieren OH⁻ und H₃O⁺-Zustände im Kristall. Bei diesem Mechanismus gehört ein Proton zu zwei Nachbarn, kann aber die O—O-Bindung nicht verlassen. Weil anderseits bei Rotationen die zu einem H₂O-Molekül gehörenden Protonen das Molekül nie verlassen, ist keine der beiden Fehlordnungen allein imstande, den Transport von Protonen durch den ganzen Kristall hindurch zu verursachen. Dafür muss notgedrungen an eine Translation eine Rotation anschliessen usw.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Annahmen von BJERRUM quantitativ ausgewertet mit Hilfe der bei FRÖHLICH¹⁶⁾ zusammengestellten allgemeinen Grundsätze für eine dynamische Theorie der DK. Man erhält den richtigen Zahlwert für die statische DK inklusive Anisotropie und Temperaturabhängigkeit, wenn man als Mechanismus allein Molekülrotationen, also Protonensprünge von einer Bindung auf eine benachbarte zugrundelegt. Für Protonenverschiebungen auf den Hydrogenbindungen ergibt sich eine viel kleinere DK.

OPLATKA¹⁷⁾ untersuchte 1933 das Auftreten von Raumladungen in nicht vollkommen entgasten Eiskristallen mit Hilfe von Potentialmessungen. Vor allem aber AUTY und COLE⁵⁾ und JONA⁶⁾ stellten fest, dass ihre dielektrischen Messungen durch eine geringfügige Leitfähigkeit der Kristalle sehr stark beeinflusst wurden. Sie vermuteten unbekannte eingelagerte Fremdatome als Ursache. An die Theorie für reine Kristalle schliesst deshalb eine Erweiterung an für Gitterfehler, die durch Einlagerung von Fremdatomen entstehen. Man gewinnt daraus Ansätze für das dielektrische Verhalten und für die Ionenleitfähigkeit und kann zeigen, dass bei sehr tiefen Frequenzen das beobachtete zusätzliche Dispersionsgebiet auftreten muss³⁰⁾.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die dielektrischen Eigenschaften, während das Problem der Ionenleitfähigkeit von C. JACCARD¹⁸⁾ untersucht wird.

In einem zweiten, experimentellen Teil wird systematisch der Einfluss von eingelagerten Fremdatomen auf die dielektrischen Eigenschaften der Eiskristalle untersucht und die Ergebnisse werden mit den Resultaten der theoretischen Überlegungen verglichen.

B. Phänomenologische Übersicht des dielektrischen Verhaltens.

1. Polares, nichtleitendes Dielektrikum.

Phänomenologisch kann die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Eis im Gebiet der Radiofrequenzen der Orientierung der elementaren Dipolmomente der Moleküle im elektrischen Feld zugeordnet werden, wenn man annimmt, dass die Gleichgewichtspolarisation nach Abschalten des äusseren Feldes exponentiell mit der Zeit zerfällt. Die Exponentialfunktion enthält die charakteristische Relaxationszeit τ . Man benötigt die Werte der DK für Frequenzen ω weit oberhalb der Dispersionsfrequenz ω_D

$$\lim_{\omega \gg \omega_D} \epsilon'(\omega) = \epsilon'_\infty = 3,18 \pm \epsilon'_\infty(T, \dots)$$

und im statischen Feld,

$$\lim_{\omega \ll \omega_D} \epsilon'(\omega) = \epsilon'_S \approx 100 = \epsilon'_S(T, \dots)$$

Die komplexe DK $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ befolgt dann die DEBYE-Dispersion¹⁹⁾

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.1)$$

Die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil ergibt

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.2)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (1.3)$$

Die Frequenz ω erscheint explizite als Variable, während die Temperatur T implizite in der statischen DK $\epsilon'_S(T)$ und der Relaxationszeit $\tau(T)$ enthalten ist. Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' sind miteinander durch die Integrale von KRAMERS-KRONIG²⁰⁾ über das ganze Dispersionsgebiet verknüpft, z. B.

$$\epsilon'(\omega_0) - \epsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega) \omega d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (1.4)$$

Der Realteil ϵ' fällt mit steigender Frequenz ω vom statischen Wert ϵ'_S ab auf den Wert ϵ'_∞ bei hohen Frequenzen. In der Mitte des Intervall es ist ein Wendepunkt, für den die zugehörige Frequenz die Bedingung $\omega_D = 2\pi\nu_D = 1/\tau(T)$ erfüllt. An der gleichen Stelle

durchläuft der Imaginärteil ein Maximum $\epsilon''_{\max} = \frac{1}{2}(\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty})$. Zu seinen beiden Seiten verschwindet ϵ'' proportional zu ω bzw. $1/\omega$. Ihm zugeordnet ist eine Leitfähigkeit — parallel zur Kapazität des Kristalls —

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon''(\omega) \quad (1.5)$$

($\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12}$ Amp.sec/Volt.m), die symmetrisch zu ϵ' mit steigender Frequenz von 0 her proportional zu ω^2 gegen einen hochfrequenten Grenzwert

$$\sigma_{\infty} = \sigma_D = 2 \pi \nu_D \epsilon_0 (\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}) = \epsilon_0 (\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}) / \tau \quad (1.6)$$

ansteigt. Der Verlustfaktor

$$\operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}}{\epsilon'_S + \epsilon'_{\infty} \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (1.7)$$

durchläuft bei einer oberhalb ω_D liegenden Frequenz

$\omega_{\delta} = \omega_D \sqrt{\epsilon'_S / \epsilon'_{\infty}}$ ebenfalls ein Maximum $\operatorname{tg} \delta_{\max} = (\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty}) / 2 \sqrt{\epsilon'_S \epsilon'_{\infty}}$, zu dessen beiden Seiten er proportional zu ω bzw. $1/\omega$ verschwindet wie $\epsilon''(\omega)$.

Zur Prüfung experimenteller Ergebnisse ist es günstiger, $\epsilon^*(\omega)$ in andere Form zu bringen:

a) Nach K. S. COLE und R. H. COLE²¹⁾ kann man $\omega \tau$ aus den Debye-Gleichungen (1.2) und (1.3) eliminieren und erhält für feste Temperatur T die Gleichung eines (Halb-) Kreises in der komplexen (ϵ'/ϵ'') -Ebene, dessen Mittelpunkt auf der reellen Achse bei $\frac{1}{2}(\epsilon'_S + \epsilon'_{\infty})$ liegt und dessen Radius $\frac{1}{2}(\epsilon'_S - \epsilon'_{\infty})$ misst. Zusammengehörige Wertepaare von ϵ' und ϵ'' ergeben einen Kreisbogen, aus dessen Verlauf ϵ'_S und ϵ'_{∞} extrapoliert werden können. Dem Scheitel entspricht die Frequenz $2 \pi \nu_D = 1/\tau(T)$.

b) Nach R. H. COLE²²⁾ kann man lineare Darstellungen erhalten, wenn man ϵ' in Funktion von ϵ''/ω oder $\omega \cdot \epsilon''$ aufzeichnet. Dabei entspricht die Steigung der beiden Geraden $1/\tau$ bzw. τ und die extrapolierten Ordinatenschnitte ergeben ϵ'_{∞} und ϵ'_S .

c) Die Variable $z' = \log \omega \tau = \log \nu + \log 2 \pi \tau = z + a$ verwandelt alle dielektrischen Größen in Funktionen von $\log \nu = z$. Verwendet man auch auf der Ordinate logarithmische Werte, so werden alle Parameter zu additiven Konstanten und bewirken lediglich eine Translation von zwei Normalkurven

$$f_1(z) = -\log \operatorname{Cosh}(z) \quad (1.8)$$

$$f_2(z) = f_1(z) - z$$

Sie lassen sich leicht auf Schablonen zeichnen und erlauben damit, aus einer experimentellen Kurve den Anteil auszusondern, der die DEBYE-Dispersion befolgt. $\log \epsilon''$ und $\log \operatorname{tg} \delta$ verlaufen gemäss $f_1(z)$, $\log (\epsilon' - \epsilon'_\infty)$ wie $f_2(z)$ und $\log \sigma$ wie $f_2(-z)$. In Fig. 1 sind diese Funktionen — soweit sie sich nicht mit den gezeichneten experimentellen Kurven decken — gestrichelt eingezeichnet. Die

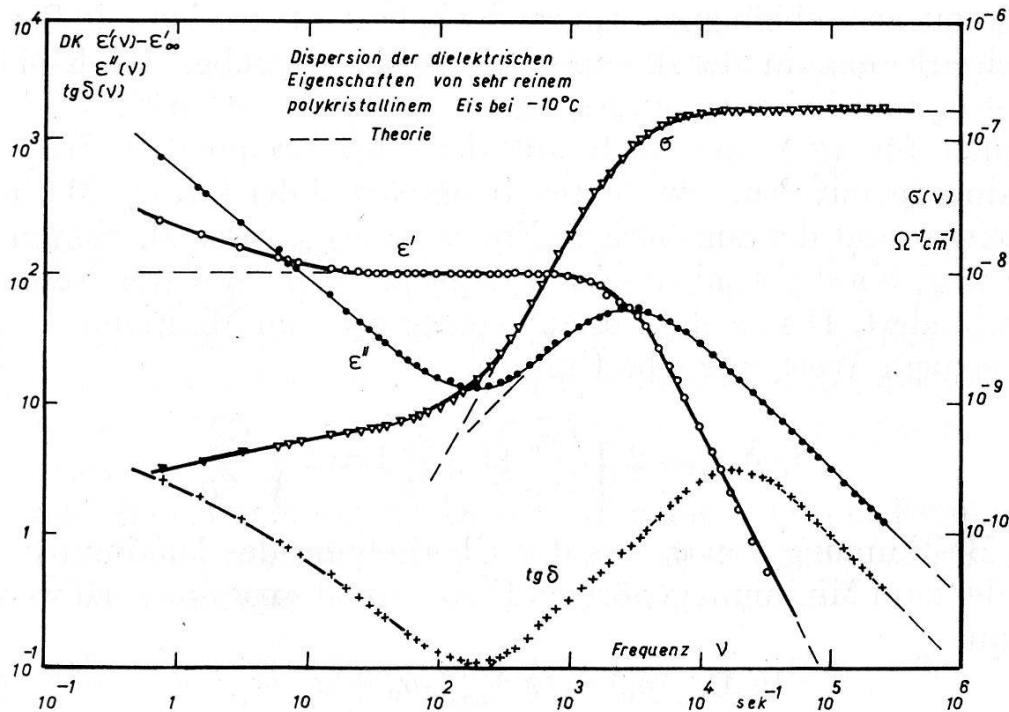


Fig. 1.

Doppelt logarithmische Darstellung der Debye-Dispersion.

(Dispersion der dielektrischen Eigenschaften von sehr reinem polykristallinem Eis bei -10^0 C.)

Dispersionsfrequenz ν_D entspricht dem Kreuzungspunkt von Real- und Imaginärteil im Maximum des Imaginärteiles. Der zugehörige Wert auf der Kurve des Realteiles liegt um $\log 2$ unter dem horizontalen Ast.

2. Leitendes Dielektrikum mit frequenzunabhängiger Leitfähigkeit σ_0 .

Da der Imaginärteil ϵ'' formal durch eine Leitfähigkeit ausgedrückt werden kann, verursacht σ_0 einen Zusatz zu $\epsilon''(\omega)$, so dass die erweiterte Debye-Gleichung (1.3)

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.1)$$

gegen tiefe Frequenzen hin divergiert mit $1/\omega$. ϵ'' durchläuft deswegen auf der niederfrequenten Seite des Maximums ein Minimum.

Für grössere σ_0 wird das Minimum angehoben und $\varepsilon''(\omega)$ geht schliesslich in eine monoton ansteigende Kurve über. Der Realteil der DK erfährt keine Veränderung, da das Integral (1.4)

$$\Delta \varepsilon'(\omega_0) = \frac{2 \sigma_0}{\pi \varepsilon_0} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (2.2)$$

für frequenzunabhängiges σ_0 verschwindet (Integration mit Partialbruchzerlegung in der komplexen Ebene — wobei die Residuen bei $+\omega_0$ und bei $-\omega_0$ entgegengesetzt gleich werden²⁰).

Auch für $\operatorname{tg} \delta$ lässt sich auf der niederfrequenten Seite des Maximums mit dem erweiterten Imaginärteil der DK ein Minimum herleiten samt der zugehörigen Frequenz $\omega_{\delta \min}$. Das Maximum von $\operatorname{tg} \delta$ wird überhöht, aber seine Frequenz bleibt in erster Näherung unverändert. Der flache Verlauf von $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ im Minimum erlaubt, aus seinem Wert σ_0 zu bestimmen,

$$\operatorname{tg} \delta_{\min} = 2 \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma_D} \left(1 + \frac{\sigma_0}{\sigma_D}\right)} \approx 2 \sqrt{\frac{\sigma_0}{\sigma_D}} \quad (2.3)$$

Die Bestimmung von σ_0 aus der Überhöhung des Maximums oder aus der zum Minimum gehörigen Frequenz ist experimentell weniger genau,

$$\operatorname{tg} \delta_{\max}(\sigma_0) = \operatorname{tg} \delta_{\max}^0 (\sigma_0 + \sigma_D)/\sigma_D \quad (2.4)$$

$$\tau \omega_{\min} = \sigma_0 / (\sigma_0 + \sigma_D) \quad (2.5)$$

Die bei sehr hohen Frequenzen gemessene Leitfähigkeit σ_∞ setzt sich additiv aus σ_0 und dem durch die DK-Dispersion verursachten Anteil σ_D zusammen, woraus sich σ_0 als niederfrequenter Grenzwert von $\sigma(\omega)$ ergibt.

Wenn bei bekanntem ε'_∞ der statische Wert ε'_S aus dem Halbkreisdiagramm extrapoliert wird, erhält man ohne Berücksichtigung von σ_0 einen zu grossen Wert

$$\varepsilon'_S(\sigma_0) = \varepsilon'_S + 2 \sigma_0 \tau / \varepsilon_0. \quad (2.6)$$

Auch in linearen Darstellungen entsteht ein solcher Extrapolationsfehler. Dagegen sind die in den logarithmischen Diagrammen aus der Dispersionskurve erhaltenen Werte von ε'_S fehlerfrei.

3. Zweites, niederfrequentes Dispersionsgebiet

Unverkennbares Merkmal für ein zweites Dispersionsgebiet ist ein zweites Maximum von $\operatorname{tg} \delta$. Ein Anstieg des Realteiles der DK gegen tiefe Frequenzen hin ist mit einem neuerlichen Abfall von

$\sigma(\omega)$ wiederum über das Kramers-Kronig-Integral (1.4) verknüpft,

$$\Delta\epsilon'(\omega_0) = \frac{2}{\pi\epsilon_0} \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\sigma(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} > 0. \quad (3.1)$$

Sind die beiden Dispersionsgebiete auf der Frequenzachse genügend weit auseinander, so verlaufen ϵ' , σ und $\operatorname{tg} \delta$ in beiden Gebieten sehr ähnlich, was einen Ansatz berechtigt, der die dielektrischen Größen aus zwei Debye-Dispersionen additiv zusammensetzt, z. B.

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon'_\infty = \frac{\epsilon'_S - \epsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2_D} + \frac{\epsilon'_F - \epsilon'_S}{1 + \omega^2 \tau^2_F} = \Delta\epsilon'_D(\omega) + \Delta\epsilon'_F(\omega) \quad (3.2)$$

Der Index D bezieht sich auf das (normale) Dispersionsgebiet bei hohen Frequenzen, während F die — durch die Fehlordnung im Gitter — verursachte niederfrequente Dispersion kennzeichnet. ϵ'_S bedeutet die obere Grenze der D-Dispersion und ϵ'_F ist der niederfrequente Grenzwert der DK in der F-Dispersion. Den Dispersionen zugeordnet sind die Leitfähigkeiten σ_D und σ_F .

Ausreichende Trennung der Dispersionsgebiete auf der Frequenzachse bedeutet praktisch $\tau_F/\tau_D = \nu_D/\nu_F \approx 100$. Unter dieser Bedingung wird bei Messungen im F-Gebiet

$$\Delta\epsilon'_D = \epsilon'_S - \epsilon'_\infty = \text{konst} \quad \text{und} \quad \Delta\epsilon''_D = \Delta\sigma_D = \Delta\operatorname{tg} \delta_D = 0.$$

Dann verläuft der Verlustfaktor analog wie im hochfrequenten Dispersionsgebiet

$$\operatorname{tg} \delta_F(\omega) = \frac{\epsilon'_F - \epsilon'_S}{\epsilon'_F + \epsilon'_S \omega^2 \tau^2_F} \omega \tau_F \quad (3.3)$$

mit einem Maximum $\operatorname{tg} \delta_{F,\max}$ bei der Frequenz $\omega_{\delta F}$. Damit gestatten Messungen von $\operatorname{tg} \delta_{F,\max}$ und $\omega_{\delta F}$ einen Rückschluss auf die experimentell nicht direkt zugänglichen Werte von ϵ'_F und Relaxationszeit τ_F .

Wenn das zweite Dispersionsgebiet nahe am ersten liegt, versagt diese Näherung und man muss auf die vollen Ausdrücke der dielektrischen Größen von der Art (3.2) zurückgreifen. Damit wird aber die explizite Auswertung von $\operatorname{tg} \delta_{F,\max}$ und $\omega_{\delta F}$ praktisch unanwendbar.

4. Raumladungstheorie von Ross MACDONALD²³⁾.

Diese Theorie behandelt ein isotropes nichtleitendes Dielektrikum mit konstanter DK ϵ'_K , in dem N neutrale Störzentren (Fremdatome) homogen verteilt sein sollen. Für Eiskristalle mit einge-

lagerten Fluoratomen sind die Annahmen verschwindender Leitfähigkeit und konstanter DK nicht erfüllt. Auch ist die Verteilung der Fremdatome nicht vollkommen homogen. Die Theorie gibt aber trotzdem das Verhalten des Eises in einigen Punkten richtig wieder.

Durch Ionisation neutraler Zentren werden n negative Ladungsträger mit einer Beweglichkeit b_n und einem Diffusionskoeffizienten D_n und p positive Ladungsträger mit b_p und D_p erzeugt. Die sekundliche Erzeugung von Ladungsträgern wird proportional der Zahl nicht dissoziierter Zentren N_c , die Rekombination proportional dem Produkt $n \cdot p$ von negativen und positiven Ladungsträgern angesetzt — mit den temperaturabhängigen Konstanten g und r .

Für einen Plattenkondensator mit Platten bei $x = 0$ und $x = l$ im äusseren Feld E gilt dann das Differentialgleichungssystem

$$\frac{\partial p}{\partial t} = gN_c - rnp + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - b_p \frac{\partial (pE)}{\partial x}. \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = gN_c - rnp + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + b_n \frac{\partial (nE)}{\partial x} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial N_c}{\partial t} = -gN_c + rnp \quad (4.3)$$

Zusatzbedingungen sind die integrale Ladungsneutralität, die Poissons-Gleichung, in welcher für die Dielektrizitätskonstante der Wert der statischen DK von Eis eingesetzt werden kann, das äussere Potential und stromlose Elektroden, damit sich die Ladungsträger nicht entladen können. Für alle Variablen des Problems setzt Macdonald im zeitlich periodischen äusseren Feld einen ebenfalls zeitlich periodischen Ansatz

$$y(x,t) = y_0(x) + y_1(x)e^{i\omega t} \quad (4.4)$$

ein. Dazu kommt noch die weitere Bedingung, dass der Mittelwert der Ladungsträgerzahl homogen verteilt sein soll.

Auf Eiskristalle mit eingelagertem Fluorwasserstoff entsprechend Abschnitt 6 ist der Spezialfall anwendbar, dass nur positive bewegliche Ladungsträger vorhanden sind (Protonen), während die negativen Träger (F^-) lokalisiert bleiben ($b_n = D_n = 0$). Mit diesen Einschränkungen führt die Theorie auf folgende experimentell kontrollierbare Ergebnisse:

- a) Bei genügend tiefen Frequenzen tritt eine neue Dispersion der DK auf. $\epsilon'(\omega)$ mündet bei genügend hoher Frequenz auf die DK ϵ'_K

des Kristalles aus. Für sehr tiefe Frequenzen erreicht $\epsilon'(\omega)$ die Grenze

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega) = \epsilon'_F >> \epsilon'_K. \quad (4.5)$$

Zwischen ϵ'_F und ϵ'_K befolgt $\epsilon'(\omega)$ ungefähr eine Debye-Dispersion, zu der eine Relaxationszeit τ_F und eine Leitfähigkeit σ_F gehören.

b) Die Leitfähigkeit σ_F ist bei vollständiger Dissoziation proportional zur Zahl N_F eingelagerter Störzentren, bei schwacher Dissoziation ist sie proportional zur Wurzel aus der Störzentrenzahl.

c) Für den niederfrequenten Grenzwert des Realteiles der DK folgt

$$\epsilon'_F = \epsilon'_K \cdot l \sqrt{\frac{e n_F b}{2 D \epsilon_0 \epsilon'_K}} = \epsilon'_K \cdot l \sqrt{\frac{e^2 n_F}{2 k T \epsilon_0 \epsilon'_K}} \quad (4.6)$$

wenn die Gültigkeit der Einstein'schen Beziehung ($b/D = e/kT$) vorausgesetzt wird. ϵ'_F ist damit proportional zur Kristalldicke l , zur Wurzel der statischen DK ϵ'_K des Kristalls und zur Wurzel der wirksamen Anzahl Ladungsträger n_F .

Bei konstanter Temperatur T bedeutet das für ϵ'_F Proportionalität zu $\sqrt{\sigma_F}$, unabhängig vom Dissoziationsgrad. Die Temperaturabhängigkeit enthält den Faktor T unter der Wurzel und T implizite in $n_F(T)$ und $\epsilon'_K(T)$.

d) Die Relaxationszeit

$$\tau_F = \frac{l}{b} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon'_K}{2 n_F k T}} \quad (4.7)$$

enthält dieselben Parameter, ist also ebenfalls proportional zur Kristalldicke. Daneben tritt die etwas problematische Beweglichkeit b auf.

e) Die aus $\sigma_F = \epsilon_0 (\epsilon'_F - \epsilon'_K) / \tau_F \approx \epsilon_0 \epsilon'_F / \tau_F$ gebildete Leitfähigkeit stimmt mit der unter b) definierten Leitfähigkeit für $\epsilon'_F \gg \epsilon'_K$ überein und ist geometrieunabhängig.

C. Gittertheorie der Dielektrizitätskonstante.

5. Theorie der Dispersion der DK von Eis.

Im hexagonalen Kristallgitter des Eises sind die Sauerstoffatome tetraedrisch angeordnet, wobei immer eine der vier Bindungen parallel zur c -Achse (Koordinate z) steht und die andern drei ein Dreibein auf eine (x, y) -Ebene senkrecht zur c -Achse bilden. Fig. 2 zeigt eine Modellansicht mit Blickrichtung senkrecht zur c -Achse.

Der Sauerstoff-Sauerstoffabstand ist $r_{OO} = 2,76 \text{ \AA}$. Die Protonenplätze auf den Bindungen liegen je im Abstand $r_{OH} = 0,99 \text{ \AA}$ vom Sauerstoffatom und sind im Kristall gegenüber dem freien Molekül nur ganz unbedeutend verändert, da man die geringe Abweichung von der ganz symmetrischen Tetraederanordnung vernachlässigen kann. (Der Valenzwinkel ist von der c -Achse aus gemessen $109^\circ 06'$, zwischen den andern drei Bindungen $109^\circ 52'^{10}$). Das Dipolmoment des Wassermoleküls im Dampf ist 1,84 Debye²⁴⁾.

Es gibt vier geometrische Anordnungen der Sauerstofftetraeder. Zwei der Dreibeine stehen auf der (x, y) -Ebene, zwei hängen daran.

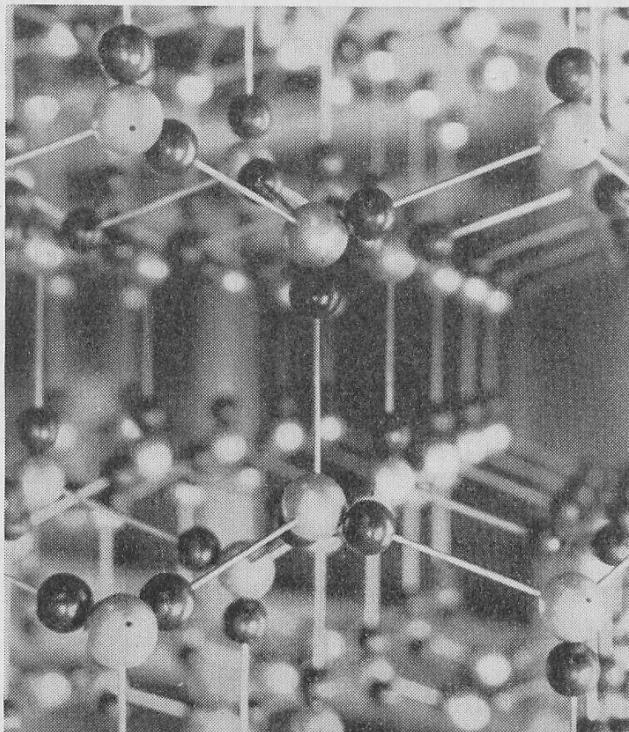


Fig. 2.
Modellansicht des Kristallgitters von Eis.
Blickrichtung senkrecht zur c -Achse.

Jede dieser vier Möglichkeiten lässt $\binom{4}{2} = 6$ Verteilungen der 2 Protonen zu. Da der Gesamtkristall keine spontane Polarisierung aufweist und beim Anlegen eines elektrischen Feldes keine Polarisierung senkrecht zur Feldrichtung auftritt, müssen alle 24 Anordnungen gleich häufig vertreten sein.

Fehlordnung.

Wie in Fig. 3 dargestellt ist, kann ein Molekül um eine Bindung, auf der das eine Proton sitzt, rotieren. Für das andere Proton bedeutet dies einen Sprung auf eine bereits belegte Nachbarbindung. Dadurch entstehen eine Doppelbesetzung und eine Leerstelle.

Dieser Zustand liege energetisch um E_0 höher als der Normalzustand. Für n_D entstehende Doppelbesetzungen bleiben an den Abgangsorten der Protonen $n_L = n_D$ Leerstellen zurück. Man hat also die Reaktionsgleichung



für N_B einfach besetzte Bindungen. Daraus folgt das Massenwirkungsgesetz (mit der Boltzmannkonstanten k und der Temperatur T)

$$\frac{n_L \cdot n_D}{N_B^2} = \left(\frac{n_L}{N_B} \right)^2 = a^2 e^{-\frac{E_0}{kT}} \equiv w_L^2 \quad (5.1)$$

a^2 ist eine vorerst unbekannte Konstante, die unter Umständen die

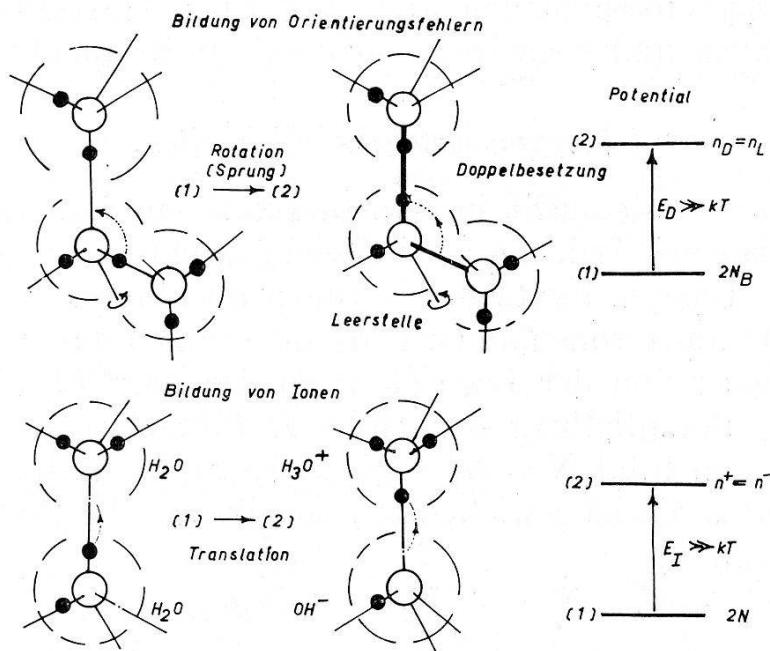


Fig. 3.

Bildung von Gitterfehlern der Protonenverteilung.
Orientierungsfehler oben, Ionenfehler unten.

bei MOTT und GURNEY²⁵⁾ für Gitterlücken diskutierte Störung der engsten Umgebung berücksichtigt. w_L ist die Wahrscheinlichkeit dafür, auf einer Bindung eine Leerstelle zu finden. Die Zahl der thermischen Orientierungsfehler ist für $N_B = 2 N$ Bindungen bei N Sauerstoffatomen pro cm^3

$$n_L = n_D = 2 N a e^{-\frac{E_0}{2 kT}} \quad (5.2)$$

Eine genau gleiche Überlegung lässt sich für den Fall von Fehlern infolge Ionenbildung anstellen. Aus 2 H_2O -Molekülen entstehen ein

OH^- und ein H_3O^+ -Ion. Ist der Energieaufwand für diesen Prozess E_1 , so ist

$$n^+ = n^- = Nbe^{-\frac{E_1}{2kT}} \quad (5.3)$$

(n^\pm = Zahl der positiven und negativen Ionen, b = Konstante entsprechend a).

Orientierungsfehler und Ionenzustände können prinzipiell beide im Kristall diffundieren. Für Orientierungsfehler ist der Ablauf eines Schrittes in Fig. 4 gezeigt*). Im thermischen Gleichgewicht werden sich die Fehler homogen im Kristall verteilen. Die Frage der Häufigkeit der verschiedenen Gitterfehler kann erst auf Grund der experimentellen Resultate im II. Teil diskutiert werden. Rekombinationen entsprechend den Gleichgewichtsreaktionen sind nur zwischen Doppelbesetzungen und Leerstellen einerseits und zwischen positiven und negativen Ionen anderseits möglich.

Übergangswahrscheinlichkeiten.

FRÖHLICH¹⁶⁾ untersucht in seinem Buch den allgemeinen Fall, dass N (geladene) Teilchen zwei Gleichgewichtslagen der gleichen potentiellen Energie besitzen. Sie sollen aber durch eine endliche räumliche Distanz voneinander getrennt sein, so dass ein Teilchen beim Übergang von der Lage (1) nach der Lage (2) einen (symmetrischen) Potentialberg der Höhe E überschreiten muss. Befinden sich von total $N = N_1 + N_2$ Teilchen N_1 in der ersten, N_2 in der zweiten Gleichgewichtslage, so gilt für die Änderung der Besetzungszahlen

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= -N_1 w_{12} + N_2 w_{21} \\ \dot{N}_2 &= N_1 w_{12} - N_2 w_{21} = -\dot{N}_1\end{aligned}\quad (5.4)$$

w_{12} und w_{21} geben die sekundliche Anzahl erfolgreicher Übergangsversuche pro Teilchen an. Durch Subtraktion der beiden Gleichungen und Umstellung wird

$$\frac{d}{dt}(N_2 - N_1) = -(N_2 - N_1)(w_{12} + w_{21}) + (N_1 + N_2)(w_{12} - w_{21}) \quad (5.5)$$

$N_2 - N_1 = n$ ist der Teilchenüberschuss im dichter besetzten Zustand, was

$$\frac{dn}{dt} = -n(w_{12} + w_{21}) + N(w_{12} - w_{21}) \quad (5.6)$$

ergibt. Für einen symmetrischen Potentialberg sind die Übergangs-

*) Der molekularkinetische Mechanismus derartiger Vorgänge geht in diese Betrachtung nicht ein.

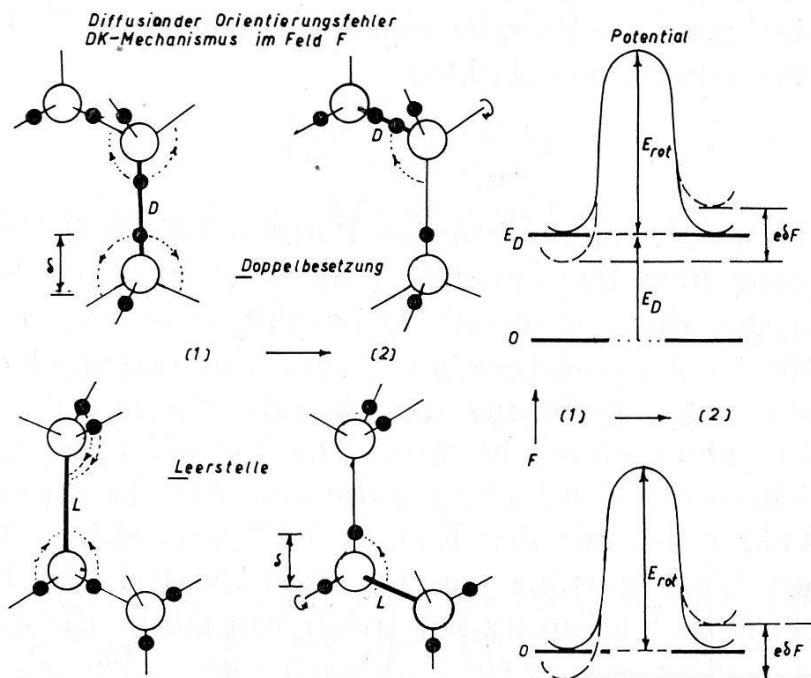


Fig. 4.

Diffusion von Orientierungsfehlern über Doppelbesetzungen (oben) und Leerstellen (unten) auf O-O-Bindungen.

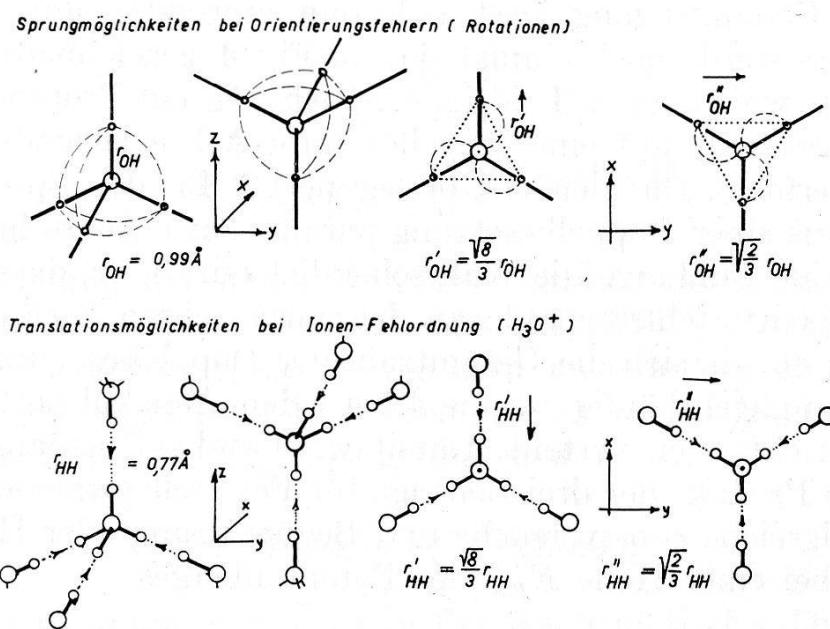


Fig. 5.

Sprungmöglichkeiten der Protonen bei Molekülrotationen an Orientierungsfehlern (oben) und Translationsmöglichkeiten an Ionenfehlern (unten).

häufigkeiten in beiden Richtungen gleich und ein einmal vorhandener Überschuss verschwindet exponentiell mit der Zeit.

Die w_{ik} enthalten einen Faktor

$$w_0 = g \cdot v \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (5.7)$$

der neben dem Boltzmannfaktor des Potentialberges E die mit einer Gitterfrequenz übereinstimmende Zahl v sekundlicher Stöße des Teilchens gegen den Potentialberg enthält. g ist ein statistischer Gewichtsfaktor, der meistens $g = 1$ ist. Ein elektrisches Feld F bringt eine geringe Änderung der Energie E mit sich, wie es in Fig. 4 rechts veranschaulicht wird. Die Verschiebung eines geladenen Teilchens mit der Ladung e um eine Strecke δ parallel zum äusseren Feld F ist mit der Energie $e\delta F$ verbunden. Man kann zeigen, dass der Exponent von Gl. (5.7) die freie Enthalpie bedeutet³²⁾. $e\delta F$ ist ein Zusatz zur freien Enthalpie, die definitionsgemäss nur vom äusseren Feld F abhängen kann. Die w_{ik} enthalten deshalb einen Faktor

$$w_F^\pm = e^{\pm \frac{e\delta F}{2kT}} \approx 1 \pm \frac{e\delta F}{2kT} + \dots \quad (5.8)$$

der wegen $e\delta F \ll kT$ in eine Reihe entwickelt und nach dem ersten Glied abgebrochen werden kann. Dabei ist das Potential symmetriert worden durch Verschiebung des Nullpunktes in die Mitte zwischen den beiden Energien.

Dieser Gedankengang lässt sich nun anwenden auf den Eis-kristall. Es werde noch einmal das in Fig. 4 gezeichnete Beispiel betrachtet, wo in einem Feld in $+z$ -Richtung ein Protonensprung in eine Leerstelle auf einer parallel zur c -Achse liegenden O—O-Bindung erfolge. Die gleiche Überlegung gilt für den Sprung eines Protons aus einer Doppelbesetzung parallel zur c -Achse heraus auf eine normale Bindung. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich der benötigte Gitterfehler gerade an der gewünschten Stelle befindet, ist $w' = \frac{1}{4} w_L$, da sich die Gesamtzahl der Doppelbesetzungen und Leerstellen gleich häufig auf die 4 bei jedem Molekül auftretenden Bindungsrichtungen verteilt. Damit werden die Übergangshäufigkeiten als Produkt der drei Beiträge für Fehlstellenwahrscheinlichkeit, erfolgreiche Stoßversuche und Begünstigung oder Hemmung im Feld bei einer Höhe E_{Rot} des Potentialberges

$$\begin{aligned} w_{12} &= \frac{1}{4} w_L \cdot w_0 w_F^+ = w w_F^+ = w \left(1 + \frac{e\delta F}{2kT} + \dots\right) \\ w_{21} &= \frac{1}{4} w_L \cdot w_0 w_F^- = w w_F^- = w \left(1 - \frac{e\delta F}{2kT} + \dots\right) \end{aligned} \quad (5.9)$$

unter Verwendung der Abkürzung $w = \frac{1}{4} w_L w_0$. Damit sind die Summe und die Differenz der w_{ik} in (5.6)

$$\begin{aligned} w_{12} + w_{21} &= 2w \\ w_{12} - w_{21} &= w(e\delta F/kT) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Die Differentialgleichung (5.6) wird so (nach Division durch $2w$)

$$\frac{1}{2w} \cdot \frac{dn}{dt} = -n + \frac{Ne\delta F}{2kT} \quad (5.11)$$

und lässt sich für ein zeitlich periodisches Feld $F = F_0 \exp(i\omega t)$ durch den Ansatz $n = n_0 \exp(i\omega t)$ befriedigen. Man erhält für N_P Protonen

$$n = \frac{N_P e \delta F_0}{2kT} \cdot \frac{e^{i\omega t}}{1 + i\omega/2w} \quad (5.12)$$

Der erste Faktor ergibt die Zahl der im statischen Feld F_0 springenden Protonen. Die mit der Protonenbewegung verbundene Polarisationsänderung ist $\Delta P = ne\delta$. Dies liefert den komplexen Beitrag zur DK

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon'_\infty = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\Delta P}{F} = \frac{N_P e^2 \bar{\delta}^2}{2 \varepsilon_0 kT} \cdot \frac{1}{1 + i\omega/2w} \quad (5.13)$$

$\bar{\delta}^2$ ist der quadratische Mittelwert über alle möglichen individuellen Protonensprünge im Kristallgitter, wobei unter δ jeweils die Projektion auf die Feldrichtung gemeint ist. N_P ist dann die Zahl der Protonen pro cm^3 . Vergleich mit der Dispersionsformel von Debye (1.1) ergibt nun

$$\varepsilon'_S - \varepsilon'_\infty = \frac{N_P \cdot e^2 \bar{\delta}^2}{2 \varepsilon_0 kT} = \Delta \varepsilon'_D \quad (5.14)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{2w} = \frac{2}{av} e^{(\frac{1}{2}E_0 + E_{\text{Rot}})/kT} \quad (5.15)$$

Die Mittelung der $\bar{\delta}^2$ ist deshalb gestattet, weil für jeden der 23 verbleibenden Sprungmechanismen ein (5.13) vollkommen äquivalentes Ergebnis folgt. Hätte man anstelle der Rotation eine Translation längs einer Hydrogenbindung zugrundegelegt, so wäre ein entsprechendes Ergebnis gefunden worden.

Statistische Abzählung.

Die Berechnung von $\bar{\delta}^2$ ist in Fig. 5 schematisch erläutert. Beim Rotationsmechanismus geht man folgendermassen vor: Für ein Feld in $+z$ -Richtung tragen alle Protonensprünge nichts zur Polarisationsänderung bei, die parallel zur (x, y) -Ebene verlaufen. Das

ist die Hälfte aller Möglichkeiten. Beiträge liefern nur Rotationen, bei denen ein Proton in eine Bindung parallel zur *c*-Achse hineinspringen oder aus ihr herauspringen kann. Die verbleibenden Sprungmöglichkeiten verteilen sich gleichermaßen auf beide Feldrichtungen. Begünstigt wird der eine Teil davon. Da jeder durchführbare Sprung gleich weit geht, ist mit

$$z_i = \left(1 + \frac{1}{3}\right) r_{\text{OH}} = \frac{4}{3} r_{\text{OH}} = \frac{4}{3} (0,99 \text{ \AA}) \quad (5.16)$$

der quadratische Mittelwert pro Proton

$$\overline{z^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{4}{3} r_{\text{OH}}\right)^2 = \frac{4}{9} r_{\text{OH}}^2 \quad (5.17)$$

Liegt das Feld parallel zur (*x*, *y*)-Ebene und parallel zur Projektion eines der drei «Beine» (*x*-Richtung), so verlaufen 2 von 12 Sprüngen senkrecht zur Feldrichtung und geben keinen Beitrag zu *x*. Für die übrigen 10 ergibt die Abzählung an zwei symmetrisch liegenden Molekülen

$$x_i = \left\{ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right\} r'_{\text{OH}} \quad (5.18)$$

und daraus den quadratischen Mittelwert

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{6} \cdot \frac{4 \cdot \frac{9}{4} + 2 + 4 \cdot \frac{1}{4}}{10} r'^2_{\text{OH}} = \frac{1}{2} r'^2_{\text{OH}} = \frac{4}{9} r^2_{\text{OH}} = \overline{z^2} \quad (5.19)$$

Für ein Feld in *y*-Richtung geben ebenfalls 2 Sprünge keinen Beitrag, während die andern 10 an zwei symmetrisch liegenden Molekülen mit

$$y_i = \left\{ 1, 2, 1, 1, 1; 1, 2, 1, 1, 1 \right\} r''_{\text{OH}} \quad (5.20)$$

den quadratischen Mittelwert

$$\overline{y^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{6} \cdot \frac{8 + 2 \cdot 4}{10} r''^2_{\text{OH}} = \frac{2}{3} r''^2_{\text{OH}} = \frac{4}{9} r^2_{\text{OH}} = \overline{z^2} \quad (5.21)$$

ergeben. Eine Anisotropie folgt aus dieser Überlegung nicht.

Bei Fehlordnung infolge Ionenbildung kommen an einem Ion drei Translationen eines Protons längs einer O—O-Bindung in Frage. Sie können von H_2O auf OH^- hin oder von H_3O^+ auf H_2O zu erfolgen. Die Abzählung führt in beiden Fällen zum gleichen Resultat und wird gemäss Fig. 5 nur für H_3O^+ -Fehlstellen durchgeführt. Für ein Feld in +*z*-Richtung erhält man an 2 Molekülen für je vier Bewegungsmöglichkeiten

$$z_i = \left\{ 1, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right\} r_{\text{HH}} \quad (5.22)$$

und damit

$$\overline{z^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1+3 \cdot \frac{1}{9}}{4} r^2_{\text{HH}} = \frac{1}{6} (0,77 \text{ \AA})^2 \quad (5.23)$$

Die Mittelung in der (x, y) -Ebene liefert entsprechend

$$x_i = \{1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\} r'_{\text{HH}} \quad (5.24)$$

$$y_i = \{1, 0, 1, 0\} r''_{\text{HH}} \quad (5.25)$$

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{6} r_{\text{HH}}^2 \quad (5.26)$$

Auch dieser Mechanismus liefert keine Anisotropie.

Das Verhältnis der mittleren Verschiebungsquadrate für den Rotations- und Translationsmechanismus ist

$$\frac{\overline{\delta^2(\text{Rot})}}{\overline{\delta^2(\text{Trans})}} = \frac{4/9 \cdot r_{\text{OH}}^2}{1/6 \cdot r_{\text{HH}}^2} = \frac{24}{9} \left(\frac{0,99}{0,77} \right)^2 = 4,42 \quad (5.27)$$

Der mit der Translation verknüpfte Beitrag der Dipole zur DK ist 4,4 mal kleiner als der Beitrag des Rotationsmechanismus.

Anisotropie.

Die ganz geringen Unterschiede der Valenzwinkel und der O—H-Abstände verursachen nur eine Anisotropie von 1% für $\overline{\delta^2}$ zugunsten der c -Achse. Bei einem Feld parallel zur c -Achse sind für den Rotationsmechanismus alle möglichen Protonensprünge gleich gross und verlaufen unter dem gleichen Winkel von 35° gegenüber der Feldrichtung. Ist das Feld parallel zur (x, y) -Ebene, so treten unterschiedliche Sprungweiten unter stark verschiedenen Winkeln gegenüber dem Feld auf. Die Winkel sind am grössten für Sprünge, deren Anfangs- oder Endpunkt auf einer Bindung parallel zur c -Achse liegt. (Diese « c -Sprünge» verursachen für ein Feld parallel zur c -Achse gerade die Polarisationsänderung parallel zur c -Achse.)

Ohne allzugrosse Willkür lässt sich nun folgende Einschränkung verstehen: Für ein Feld parallel zur (x, y) -Ebene sollen alle c -Sprünge ausgeschlossen sein, weil sie unter zu steilem Winkel gegenüber dem Feld verlaufen müssten und ihnen deshalb ein anderes Proton zuvorkommt. Der damit verbundene Ausfall bringt

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \frac{3}{4} \overline{z^2} \quad (5.28)$$

mit sich. Eine Mässigung dieser Einschränkung besteht darin, dass c -Sprünge dann ausnahmsweise gestattet sind, wenn bei gegebenem Orientierungsfehler sonst kein Sprung möglich ist. Dann erhält man

$$\frac{1}{2} (\overline{x^2} + \overline{y^2}) = \frac{41}{48} \overline{z^2} \approx \frac{5}{6} \overline{z^2}. \quad (5.29)$$

Man kann nun für den Dipolanteil der DK eine frequenz- und temperaturunabhängige Anisotropie A definieren, die von dem bei JONA⁶⁾ verwendeten Ausdruck um ε'_{∞} im Nenner abweicht,

$$A = \frac{\Delta \varepsilon'_{S//c} - \Delta \varepsilon'_{S\perp c}}{\Delta \varepsilon'_{S//c}} = \frac{\varepsilon'_{S//c} - \varepsilon'_{S\perp c}}{\varepsilon'_{S//c} - \varepsilon'_{\infty}}. \quad (5.30)$$

Für die volle Einschränkung wird $A_1 = 25\%$, im zweiten, gemässigten Fall $A_2 = 14,6\%$.

Vergleich mit dem Experiment.

Die numerische Auswertung gestattet nun einen Vergleich der Theorie mit den Messungen von JONA⁶⁾. Die Zahl der Sauerstoffatome ergibt sich aus der röntgenographisch bestimmten Dichte des Eises zu $N = 3,08 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. In (5.14) ist die Zahl der Protonen, $N_P = 2N$ für den Rotationsmechanismus einzusetzen. Damit erhält man die theoretischen Werte in Tabelle 1 für die statische DK, ihre Anisotropie und Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 1.

T		//c	$\perp c$	A %
0° C	ε'_S theor.	106,4	91,3	14,6
	exper.	105	91	13 ± 4
-40° C	ε'_S theor.	124,0	106,0	14,6
	exper.	129	104	19 ± 4
$-\frac{\partial \varepsilon'_S}{\partial T}$	theor.	0,44	0,38	Grad $^{-1}$
	exper.	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	

Die theoretischen Werte sind schätzungsweise auf $\pm \frac{1}{2}\%$ genau. Die Unsicherheit wird hauptsächlich durch den Wert des Abstandes des Wasserstoffkernes $r_{\text{OH}} = 0,99 \text{ \AA}$ verursacht. In D_2O ist dieser Abstand genau bekannt, in H_2O jedoch nicht. Die experimentellen Zahlen sind auf $\pm 4\%$ genau. Die relative Genauigkeit für Kristalle der gleichen Orientierung ist ± 1 bis $\pm 2\%$. Mit diesen Werten erhält man die für A und $\partial \varepsilon_S / \partial T$ angegebenen Schranken.

Für den Translationsmechanismus ergäbe sich unter Verwendung von (5.14) eine statische DK ≈ 23 ohne Anisotropie. Die Annahme reiner Molekülrotationen als DK-Mechanismus kann daher als gesichert betrachtet werden. Für die Anisotropie ist der zweite betrachtete Fall sinnvoll, wo c-Sprünge nur ausgeschlossen sind, wenn ihnen ein anderes Proton zuvorkommen kann.

Die Relaxationszeit des Rotationsmechanismus

$$\tau(T) = \frac{2}{av} e^{(\frac{1}{2}E_0 + E_{\text{Rot}})/kT} \quad (5.31)$$

kann mit dem experimentellen Befund von AUTY-COLE⁵), JONA⁶) und dem II. Teil dieser Arbeit,

$$\tau(T) = B e^{E\tau/kT} = 5,30 \cdot 10^{-16} e^{0,575 e/kT} \text{ sec} \quad (5.32)$$

verglichen werden. Daraus erhält man die Bedingungen

$$E_\tau = \frac{1}{2}E_0 + E_{\text{Rot}} \quad (5.33)$$

und

$$2 = avB. \quad (5.34)$$

Für v setzt man im Fall von Orientierungsfehlern die der Infrarotlinie bei 1644 cm^{-1} entsprechende Frequenz $v = 4,92 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ein. Im Falle von Fehlern durch Ionenbildung nimmt man den Mittelwert der beiden Linien bei 3147 cm^{-1} und 3264 cm^{-1} , was $v = 9,60 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ergibt²⁷). (Zuordnung der Linien nach HERZBERG²⁶.) Für die Zahl der Leerstellen und Doppelbesetzungen wird so

$$n_L = n_D = \frac{4N}{vB} e^{-\frac{1}{2}E_0/kT} = 4,7 \cdot 10^{24} e^{-\frac{1}{2}E_0/kT} \text{ cm}^{-3} \quad (5.35)$$

Diese Zahl der Orientierungsfehler ist zu halbieren, falls Leerstellen und Doppelbesetzungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit am Rotationsmechanismus beteiligt sind. Die Bestimmung von E_0 folgt aus den Experimenten im II. Teil zu $E_0 = 1,1 \text{ eV}$. Man erhält damit bei -10° C z. B. $n_L = n_D = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, was einem Verhältnis von $1:4 \cdot 10^8$ gegenüber den normalen Bindungen entspricht.

Diskussion.

FRÖHLICH weist darauf hin, dass seine dynamische Theorie nur gültig ist, wenn die betrachteten Teilchen voneinander unabhängig sind. Diese Voraussetzung ist erfüllt, da in einem statischen Feld von 1 Volt/cm nach (5.12) nur an jedem 10^8 -ten Molekül ein Proton springen muss, um die beobachtete statische DK zu bewirken. Zwischen springenden Protonen befinden sich ausgedehnte Gebiete von verschwindender Gesamtpolarisation. In unmittelbarer Umgebung einer Sprungstelle dagegen ergeben sich Änderungen der Elektronenverteilung der Moleküle. Für jedes betrachtete Einzelmolekül, an dem eine Rotation von einem Zustand (1) in einen Zustand (2) abläuft, findet man — durch die Symmetrie

des Gitters bedingt — ein Molekül, an dem gleichzeitig der Übergang vom Zustand (2) in den Zustand (1) abläuft. Das bedeutet, dass sich die Änderungen der Bindungsverhältnisse gegenüber nächsten Nachbarn paarweise kompensieren. In beiden Fällen ist der Protonensprung gegenüber dem äusseren Feld gleichgerichtet. Dabei wird auch der Ladungsschwerpunkt der Elektronenverteilung in beiden Molekülen nach der gleichen Richtung verschoben. Dies hängt damit zusammen, dass die Ladung der Protonen teilweise durch die Elektronenwolke abgeschirmt wird. Wesentlich ist für unser Modell nur die Polarisationsänderung, die der Verschiebung beider Protonen mit ihrer Ladung e um die Strecke δ parallel zum äusseren Feld entspricht. Dies bedeutet, dass wir mit einem grösseren Dipolmoment pro Molekül rechnen, als in der Dampfphase gemessen wurde. Es ist aber mit Sicherheit anzunehmen, dass die Ladungsverteilung der Elektronen im Eiskristall wesentlich von der Verteilung im freien Molekül abweicht.

Im Gegensatz zur vorliegenden dynamischen Theorie hat POWLES¹¹⁾ bereits 1952 unter Benützung des FRÖHLICH-Theorems¹⁶⁾ die statische DK des Eises berechnet. In dieser Theorie ist es nötig, alle Polarisationszustände auszurechnen, die in einer Gruppe von N Nachbarmolekülen bei vorgegebener Orientierung des Zentralmoleküls möglich sind. Bei einer hinreichend grossen Nachbarschaft (z. B. $N = 24$) sind die berechneten Momente etwas von der Orientierung abhängig und POWLES schliesst daraus, dass die Anisotropie nicht gross sein kann. Der Mechanismus, durch den die Polarisationszustände ändern können, geht nicht in die Theorie ein. Wie aber bereits in der Einleitung festgestellt wurde, können im Eiskristall, in welchem die Regeln für die Protonenlage streng gelten sollen, überhaupt keine Konfigurationsänderungen auftreten. Da aber diese Umlagerungen nötig sind, um die statische DK erklären zu können, müssen auf jeden Fall Gitterfehler beteiligt sein^{18) 32)}.

Die beiden Theorien stehen deswegen zueinander nicht im Widerspruch: Die dynamische Theorie benützt die Polarisationsänderungen, die an den einzelnen Gitterfehlern ablaufen, während die Theorie von POWLES die Polarisationsänderung betrachtet, die nach Ablauf der kinetischen Vorgänge zurückbleibt.

Die Erweiterung der statischen Theorie auf grössere Bereiche als $N = 24$ bringt einen enormen Arbeitsaufwand mit sich. Dem gegenüber führt die dynamische Theorie viel leichter zum Ziele und gibt ausser der statischen DK das gesamte Dispersionsverhältnis mit Erfolg wieder.

6. Erweiterung auf nichtthermische Gitterfehler.

Entscheidend für die Abweichung vom „normalen“ dielektrischen Verhalten sind Art und Zahl von Fehlern im Gitter, die nicht durch thermische Fehlordnung verursacht sind. Diese Bedingung wird durch eingelagerte Fremdatome erfüllt. Grundsätzlich kommt dafür jede Atomart in Frage, die sich überhaupt im Eiskristall einschliessen lässt. Sinnvoll und auch theoretisch leicht erfassbar ist die Einlagerung von Atomen, die sich auf den Gitterplätzen von Sauerstoff einbauen lassen und gleichzeitig die thermische Fehlordnung der Protonenverteilung erhöhen.

In der Tabelle 2 zeigt sowohl der Vergleich der Atomradien als auch der Vergleich der Ionenradien, dass Fluor und Stickstoff zur Einlagerung ohne Gitterverzerrung geeignet erscheinen, während bereits Chlor zu sperrig wirkt²⁸⁾.

Tabelle 2.

Atom	Atomradius	Ionenradius
F	0,61 Å	1,33 Å
O	0,65 Å	1,32 Å
N	0,62 Å	—
Cl	1,07 Å	1,81 Å
Cs	2,55 Å	1,65 Å

Einlagerung von Fluorwasserstoff HF bringt an den Gitterplatz des ersetzen Sauerstoffatoms nur ein Proton mit. Es entsteht damit pro eingelagertes HF-Molekül eine Protonenlücke mit der Bedeutung eines Orientierungsfehlers. Versuche mit eingelagertem HF³¹⁾ wurden am Physikalischen Institut der ETH seit 1953 gemacht. Dielektrische Versuche mit NH₄F (allerdings ohne Absolutangaben) wurden 1956 auch von ZAROMB und BRILL²⁹⁾ gemacht. Einlagerung als NH₃·HF erzeugt dabei an der Stelle des Fluoratoms eine Leerstelle und beim Stickstoffatom eine Doppelbesetzung einer Bindung. Es ist aber auch der Fall (NH₂)⁻·(H₂F)⁺ ohne Störung der Protonenverteilung möglich.

Bei Einlagerung von HF sind die Verhältnisse eindeutig. Für N_F eingelagerte Fluoratome entstehen N_F Leerstellen auf O—O-Bindungen. Dadurch wird aber das Gleichgewicht zwischen thermischen Leerstellen und Doppelbesetzungen gestört, was nach dem Massenwirkungsgesetz durch einen entsprechenden Rückgang der

thermischen Fehlordnung ausgeglichen wird. In Abwesenheit zusätzlicher Leerstellen gilt (5.1),

$$n_D(o) \cdot n_L(o) = n^2(o) = 4 N^2 a^2 e^{-E_0/kT} \quad (6.1)$$

Die Zahlen thermischer Leerstellen und Doppelbesetzungen sind stets gleich gross,

$$n_{L,\text{th}} = n_{D,\text{th}} = n_D \quad (6.2)$$

Bei zusätzlicher Erzeugung von N_F Leerstellen wird

$$n_L = n_{L,\text{th}} + N_F \quad (6.3)$$

Das gibt

$$n_{L,\text{th}} \cdot [n_{L,\text{th}} + N_F] = n^2(0) \quad (6.4)$$

oder aufgelöst

$$n_{L,\text{th}} = -\frac{N_F}{2} + \sqrt{n^2(o) + \frac{N_F^2}{4}} \quad (6.5)$$

Für die Grenze sehr kleiner Einlagerungskonzentrationen $N_F \ll 2 n(o)$ bleibt

$$n_L = n(o) + \frac{1}{2} N_F \quad (6.6)$$

$$n_D = n(o) - \frac{1}{2} N_F \quad (6.7)$$

$$(n_L + n_D) = 2 n(o) \quad (6.8)$$

Bei sehr grossem $N_F \gg 2 n(o)$ wird

$$n_L = (n_L + n_D) = N_F \quad (6.9)$$

$$n_D = n^2(o)/N_F \rightarrow 0 \quad (6.10)$$

Der Verlauf der drei Kurven für n_L , n_D und $(n_L + n_D)$ ist in Fig. 6 in Einheiten von $n(o)$ gezeichnet.

Diese neue Fehlordnung wirkt sich nicht auf die statische DK aus, wenn der Formalismus von Abschnitt 5 streng befolgt wird. Dagegen ändert sich die Relaxationszeit, denn die Wahrscheinlichkeit, an einem Molekül einen Orientierungsfehler zu finden, wird

$$w_L = n_{\text{eff}}/2 N \quad (6.11)$$

und man erhält die Relaxationszeit

$$\tau(T) = \frac{4 N}{\nu n_{\text{eff}}} \cdot e^{E_{\text{Rot}}/kT} \quad (6.12)$$

mit $n_{\text{eff}} = n_L$, n_D oder $(n_L + n_D)$, je nachdem, ob der Rotationsmechanismus der Moleküle bevorzugt über Leerstellen oder Doppelbesetzungen oder mit etwa vergleichbarer Wahrscheinlichkeit über beide Gitterfehlertypen verläuft. Die Kurven von Fig. 6 geben damit gerade das Verhalten der Dispersionsfrequenz ν_D wieder.

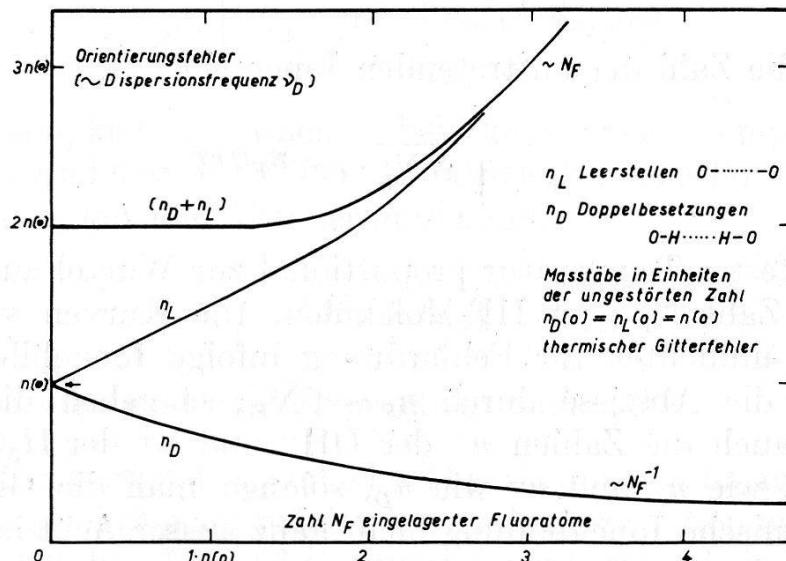
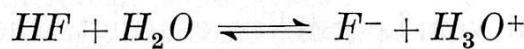


Fig. 6.

Zahl n_L der Leerstellen, n_D der Doppelbesetzungen und ihrer Summe ($n_L + n_D$) in Funktion der eingelagerten Anzahl N_F von Fluorwasserstoffmolekülen.

Die Frage, welche von den drei Möglichkeiten zutreffe, kann durch den experimentellen Verlauf der Relaxationszeit τ_D in Funktion der Fluorkonzentration im II. Teil zugunsten der Doppelbesetzungen entschieden werden. Der Exponentialfaktor für die Temperaturabhängigkeit von τ enthält bei grossem N_F die Bildungsenergie für Orientierungsfehler nicht mehr. Da der Diffusionskoeffizient von Fluor in Eis sehr klein ist, kann die Zahl der ins Gitter eingebauten F-Atome praktisch nicht ändern. Eine Temperaturabhängigkeit von N_F ist daher nicht zu berücksichtigen.

In Wasser ist HF sehr leicht dissoziierbar. Man kann deshalb annehmen, dass auch im Eiskristall ohne allzu grosse Energie E_F das zum HF-Molekül gehörende Proton längs der OF-Bindung zum nächsten H₂O-Molekül (Tunneleffekt) wandern könne, wodurch ein H₃O⁺-Ion pro ionisiertes F⁻ entsteht. Durch weitere Translationen von Protonen auf O—O-Bindungen, die mit der Energie E_{Trans} verbunden sind, kann so ein neuer Mechanismus für die DK eingeleitet werden. Die Reaktionsgleichung



liefert das Massenwirkungsgesetz für N_F eingelagerte Fluorwasserstoffmoleküle, N Sauerstoffatome im Gitter und gleiche Zahlen n_F für H_3O^+ - und F^- -Ionen (mit einer Konstanten c)

$$\frac{n_F^2}{NN_F} = c^2 e^{-E_F/kT} \quad (6.13)$$

Damit ist die Zahl der auftretenden Ionenfehler

$$n_F = \sqrt{NN_F} \cdot c e^{-E_F/2kT} \quad (6.14)$$

Sie ist bei fester Temperatur proportional zur Wurzel aus der eingelagerten Zahl N_F von HF-Molekülen. Die Kurven von Fig. 6 lassen sich umdeuten für Fehlordnung infolge Ionenbildung. Ersetzt man die Abszisse durch $n_F \sim \sqrt{N_F}$, so geben die Kurven qualitativ auch die Zahlen n^- der OH^- und n^+ der H_3O^+ -Ionen. n^+ verläuft wie n_L und n^- wie n_D , solange man die Gitterfehler durch thermische Ionenbildung nicht ganz ausser Acht lassen will.

Die Gegenwart von H_3O^+ -Ionen führt auf eine DK-Dispersion mit dem zum Translationsmechanismus gehörenden Wert der statischen $\text{DK} \approx 23$. Die Relaxationszeit ist

$$\tau(T) = \frac{2N}{\nu n_{\text{eff}}} e^{E_{\text{Trans}}/kT} = \frac{2}{cv} \sqrt{\frac{N}{N_F}} e^{(\frac{1}{2} E_F + E_{\text{Trans}})/kT} \quad (6.15)$$

Ist dieser Mechanismus energetisch günstiger als der Rotationsmechanismus, so wird er ihn ersetzen. Dasselbe passiert auch, wenn der Rotationsmechanismus über die Doppelbesetzungen verläuft, denn bei genügend grossem N_F sind keine Doppelbesetzungen mehr vorhanden. Der Translationsmechanismus ist daran zu erkennen, dass τ bei konstanter Temperatur proportional zu $n_F^{-1} \sim N_F^{-1/2}$ abfällt.

Bei höherer Konzentration von Fluoratomen im Eiskristall sind nur noch Leerstellen und H_3O^+ -Ionen als Fehlordnung vorhanden. Die Gegenwart beider Fehlordnungen ermöglicht nun einem Proton, mittels aufeinanderfolgender Rotationen und Translationen durch den ganzen Kristall hindurchzuwandern. Dies führt im statischen Feld zu einer Ionenleitung. Bei Wechselstromuntersuchungen erhält man einen neuen Beitrag zu σ . Durch die Einlagerung von N_F Fluorwasserstoffmolekülen wird die Bildungsenergie für eine genügend grosse Zahl von Leerstellen erübriggt. Die Zahl der Ionen-

bildungen n_F beherrscht damit wegen ihrer nur mit $\sqrt{N_F}$ anwachsenden Zahl den Vorgang. Die noch aufzubringende Energie ist die Bildungsenergie für die H_3O^+ - und F^- -Ionen, E_F , die Rotationsenergie E_{Rot} und die Translationsenergie E_{Trans} . Man erhält einen Ausdruck der Form

$$\sigma_F \sim \sqrt{N_F} e^{-(\frac{1}{2}E_F + E_{\text{Rot}} + E_{\text{Trans}})/kT}. \quad (6.16)$$

Die Leitfähigkeit σ_F wächst bei konstanter Temperatur mit $n_F \sim \sqrt{N_F}$ und hat für festes N_F eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit der Aktivierungsenergie

$$E_{\sigma F} = \frac{1}{2} E_F + E_{\text{Rot}} + E_{\text{Trans}}. \quad (6.17)$$

Beide Kriterien sind dem Experiment zugänglich.

Die bisher verwendete einfache Theorie untersucht nur Vorgänge am Einzelmolekül oder auf der Verbindung zwischen zwei benachbarten Molekülen. Eine Gleichstrom-Ionenleitfähigkeit ist aber mit einem Transport durch den ganzen Kristall verbunden. Auf diesen Fall sind daher die obigen Überlegungen nicht ohne weiteres übertragbar.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ J. ERRERA, J. Phys. Radium **5**, 304 (1924).
- ²⁾ J. GRANIER, Compt. R. Ac. Sci. Paris **179**, 1314 (1924).
- ³⁾ H. WINTSCH, Helv. Phys. Acta **5**, 126 (1932).
- ⁴⁾ C. SMYTH und C. S. HITCHCOCK, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
- ⁵⁾ R. P. AUTY und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **20**, 1309 (1952).
- ⁶⁾ F. HUMBEL, F. JONA und P. SCHERRER, Helv. Phys. Acta **26**, 17 (1953).
- ⁷⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. (London) **A 125**, 670 (1929).
- ⁸⁾ J. D. BERNAL und R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
- ⁹⁾ E. O. WOLLAN, W. L. DAVIDSON und C. G. SHULL, Phys. Rev. **75**, 1348 (1949).
- ¹⁰⁾ S. W. PETERSON und H. A. LEVY, Acta Crist. **10**, 70 (1957).
- ¹¹⁾ J. G. POWLES, J. Chem. Phys. **20**, 1302 (1952).
- ¹²⁾ L. PAULING, Nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, 301 (1948).
- ¹³⁾ N. BJERRUM, Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, No. 1 (1951); Science **115**, 385 (1952).
- ¹⁴⁾ G. WANNIER, Ann. d. Phys. **24**, 545 (1935).
- ¹⁵⁾ B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS und H. LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 834 (1956).
- ¹⁶⁾ H. FRÖHLICH, Theory of dielectrics, Oxford Univ. Press (1949).
- ¹⁷⁾ G. OPLATKA, Helv. Phys. Acta **6**, 198 (1933).
- ¹⁸⁾ H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Disc. Farad. Soc. **23**, 50 (1957).
- ¹⁹⁾ P. DEBYE, Polare Moleküle, Leipzig (1929).
- ²⁰⁾ H. KRAMERS, Atti. Congr. Fis. Como (1927), p. 545.

- ²¹⁾ K. S. COLE und R. H. COLE, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
- ²²⁾ R. H. COLE, J. Chem. Phys. **23**, 493 (1955).
- ²³⁾ J. R. MACDONALD, Phys. Rev. **92**, 4 (1953).
- ²⁴⁾ R. SÄNGER, O. STEIGER und K. GÄCHTER, Helv. Phys. Acta **5**, 200 (1932).
- ²⁵⁾ N. F. MOTT und R. W. GURNEY, Electr. processes in ionic crystals, Oxford (1940).
- ²⁶⁾ G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, v. Nostrand New York (1945).
- ²⁷⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN I/4, 551, 621 (1955).
- ²⁸⁾ H. G. HEIDE, Z. Phys. Chemie **205**, 167 (1956).
- ²⁹⁾ S. ZAROMB und R. BRILL, J. Chem. Phys. **24**, 895 (1956).
- ³⁰⁾ H. GRÄNICHER, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta **27**, 217 (1954).
- ³¹⁾ H. GRÄNICHER, C. JACCARD, P. SCHERRER und A. STEINEMANN, Helv. Phys. Acta **28**, 300 (1955).
- ³²⁾ H. GRÄNICHER, Z. Krystallogr., demnächst.