

# Paraelektrische Resonanz und dielektrische Dispersion von Wasser in Beryl-Einkristallen

H.-J. Rehm

Institut für Biophysik der Ruhr-Universität Bochum

(Z. Naturforsch. **29a**, 1558–1571 [1974]; eingegangen am 15. August 1974)

*Paraelectric Resonance and Dielectric Dispersion of Water in Beryl Single Crystals*

Paraelectric resonance spectra of beryl crystals are observed in the X-band region between 5 and 20 kV/cm under the condition that the external electric field  $F \parallel [10\bar{1}0]$ . Additional dielectric measurements show, that the paraelectric centres are the monomeric water molecules in the beryl cavities. For water dipoles in beryl only two orientations of the molecular a-axis relative to the crystal  $C_6$ -axis are possible, and only those with their a-axis parallel to the  $C_6$ -axis contribute to the paraelectric resonance effect. The electric moment vector  $\mu$  of these latter molecules may rotate in the (0001)-crystal plane, i.e. around their own a-axis, and has a value of  $(1.9 \pm 0.2)$  D. A theoretical description of paraelectric resonance is presented for a simplified model: the electric dipoles have 6 equivalent equilibrium positions along the  $[10\bar{1}0]$ -directions, tunnel effect and external electric fields remove the site degeneracy and we observe a molecular Stark splitting. We calculate a value of  $(2.0 \pm 0.4)$  GHz for the zero-field splitting in the one-parameter Hamiltonian model.

## I. Einführung

### A) Paraelektrische Störstellen und paraelektrische Resonanz

Die Untersuchung der Natur paraelektrischer Störstellen in Einkristallen ergab, daß allgemein zwei Typen paraelektrischer Zentren existieren<sup>1, 2</sup>. Man spricht von Typ 1, wenn mehratomige Ionen mit permanentem Dipolmoment auf regulären Gitterplätzen sitzen, wie beispielsweise  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  oder  $\text{CN}^-$ -Ionen, die anstelle der  $\text{Cl}^-$ -Ionen in das KCl-Gitter eingebaut wurden. Damit ergibt sich auch sofort Typ 2, der immer dann vorliegt, wenn die Gitter-Ionen des Kristalls durch Atom-Ionen ersetzt werden, deren Gleichgewichtslagen in der Einheitszelle nicht mit denen der ursprünglichen Gitter-Ionen übereinstimmen, denn auch dies führt zu einem lokalen elektrischen Dipolmoment. Das bekannteste Beispiel hierfür ist  $\text{Li}^+$ , das mit  $\text{K}^+$  im KCl-Gitter ausgetauscht wurde.

Besitzen die Störstellen in einem Wirtsgitter diskrete Orientierungen mit äquivalenten Potentialminima, so hat man einen „lageentarteten“ Zustand des Systems vorliegen, der durch Tunneleffekte teilweise aufgespalten sein kann. Äußere elektrische Zusatzfelder führen im allgemeinen noch zu einer zusätzlichen Aufhebung der Entartung und Verschiebung der Energie-Niveaus. Der molekulare

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-J. Rehm, Institut für Biophysik der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148, Buscheystr. ND 04.

Stark-Effekt führt damit zu feldabhängigen, diskreten Energie-Niveaus, zwischen denen elektrische Dipolübergänge induziert werden können, soweit die Dipolübergangs-Matrixelemente nicht verschwinden. Man versteht daher unter paraelektrischer Resonanz allgemein die Anregung elektrischer Dipolübergänge paraelektrischer Zentren zwischen verschiedenen Starkniveaus durch selektive Absorption elektromagnetischer Strahlung.

Bisherige paraelektrische Resonanzuntersuchungen beschränkten sich auf das System Alkalihalogenid-Gitter/Störstellen-Ion<sup>3–7</sup>. In dieser Arbeit soll daher unter anderem der Versuch unternommen werden, die Möglichkeit einer paraelektrischen Resonanz für unionisierte Wassermoleküle im realen Gitter des natürlichen Berylls zu untersuchen.

### B) Beryl

Beryl gehört zu den sogenannten Ringsilikaten. Die Struktur wurde schon sehr früh von Bragg und West<sup>8</sup> geklärt. Sie besteht aus einer Reihe von  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{BeO}_4$ -Tetraedern, die durch  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder im Verhältnis 6:3:2 miteinander verbunden sind und eine Struktur der Zusammensetzung  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  ergeben.

Die Silicium-Tetraeder sind in Ringen mit hexagonaler Symmetrie verbunden und derart übereinander angeordnet, daß Kanäle entstehen, die die  $C_6$ -Achse einschließen. Die Be-Tetraeder und Al-Oktaeder verbinden die Ringe so miteinander, wie es sehr anschaulich die Abb. 1 für eine Projektion



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

auf die (0001)-Ebene zeigt. Außerdem führt die Vernetzung der Ringe ebenen dazu, daß ein System paralleler Kanäle mit periodisch sich änderndem Durchmesser in Achsenrichtung entsteht. Dabei bilden sich entlang der C<sub>6</sub>-Achse in regelmäßigen Abständen Käfige aus, in denen bis zu 3 Gew.-% monomeres Wasser eingeschlossen sein kann (Abbildung 2).

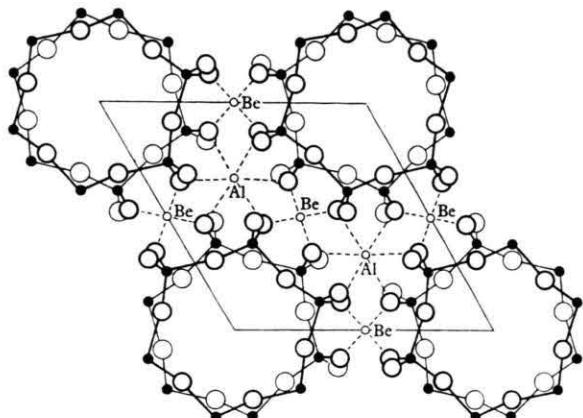


Abb. 1. Projektion der Beryll-Struktur auf die (0001)-Ebene (nach Bragg, 1937).

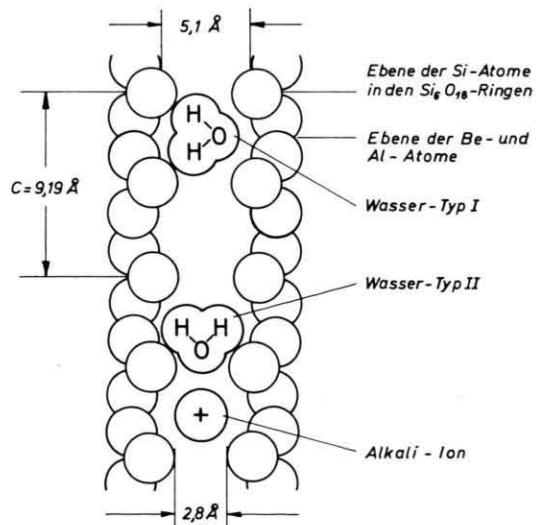


Abb. 2. Querschnitt eines Beryll-Kanals (nach Wood und Nassau, 1968).

Nach Wood und Nassau<sup>9, 10</sup> zerfällt das Beryll-Wasser in zwei Typen, die sich sowohl durch ihre Beweglichkeit als auch durch ihre Orientierung relativ zur Kristall-Achse des Berylls unterscheiden. Für die folgenden Untersuchungen war nur der

Wasser-Typ I von Interesse, dessen a-Molekülachse parallel zur Kristallachse verläuft (Abb. 2, Abb. 3). Typ II ist durch das Feld benachbarter Alkali-Ionen vollständig fixiert und scheidet für die weiteren Betrachtungen aus. Ein ausführlicher Überblick der

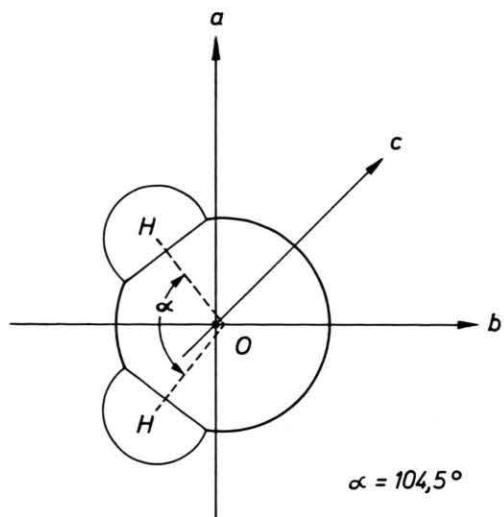


Abb. 3. Kalottenmodell des Wassers mit Molekülachsen.

bisherigen Untersuchungen am System Beryll-Wasser über einen Zeitraum von mehr als vierzig Jahren mit unabhängigen Methoden (IR, NMR, NIS) wurde bereits an anderer Stelle gegeben<sup>11</sup>. Danach dürfte folgendes als gesichert angesehen werden:

1. Es existieren in bezug auf ihre Orientierung und Bindung zwei Arten monomeren Wassers in den Beryll-Kanälen.
2. Die Wassermoleküle rotieren stark anisotrop.
3. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und Beryll-Gitter, vergleichbar denen zwischen Wassermolekülen in der flüssigen oder festen Phase, müssen ausgeschlossen werden.
4. Die Existenz von OH<sup>-</sup>-Ionen im Beryllgitter oder in den Beryllkanälen kann ausgeschlossen werden.

## II. Experimentelle Methoden

### A) PER-Spektrometer

Zur Beobachtung der paraelektrischen Resonanzspektren sowie zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) von Beryll-Einkristallen wurde ein X-Band-Spektrometer gebaut. Der Mikrowellen-Teil bestand im wesentlichen aus einer Mikrowellen-Brücke mit Reflexionsresonator und Reflexklystron

(X 13), einer Umwegleitung zur Erzeugung der notwendigen Vorspannung für die Empfangsdiode sowie einer Meßleitung zur Bestimmung von Stehwellenverhältnissen.

Das Spektrometer arbeitete mit einem elektronischen Frequenzregler von 1 kHz, der das Klystron auf die momentane Eigenfrequenz des Resonators

stabilisierte. Dies wurde durch eine 1 kHz-Modulation der Reflektorspannung mit anschließender phasenempfindlicher Gleichrichtung der vom Resonator reflektierten amplitudenmodulierten Welle erreicht. Damit war eine automatische Abstimmung des Resonators auch während der PER-Absorption gewährleistet.

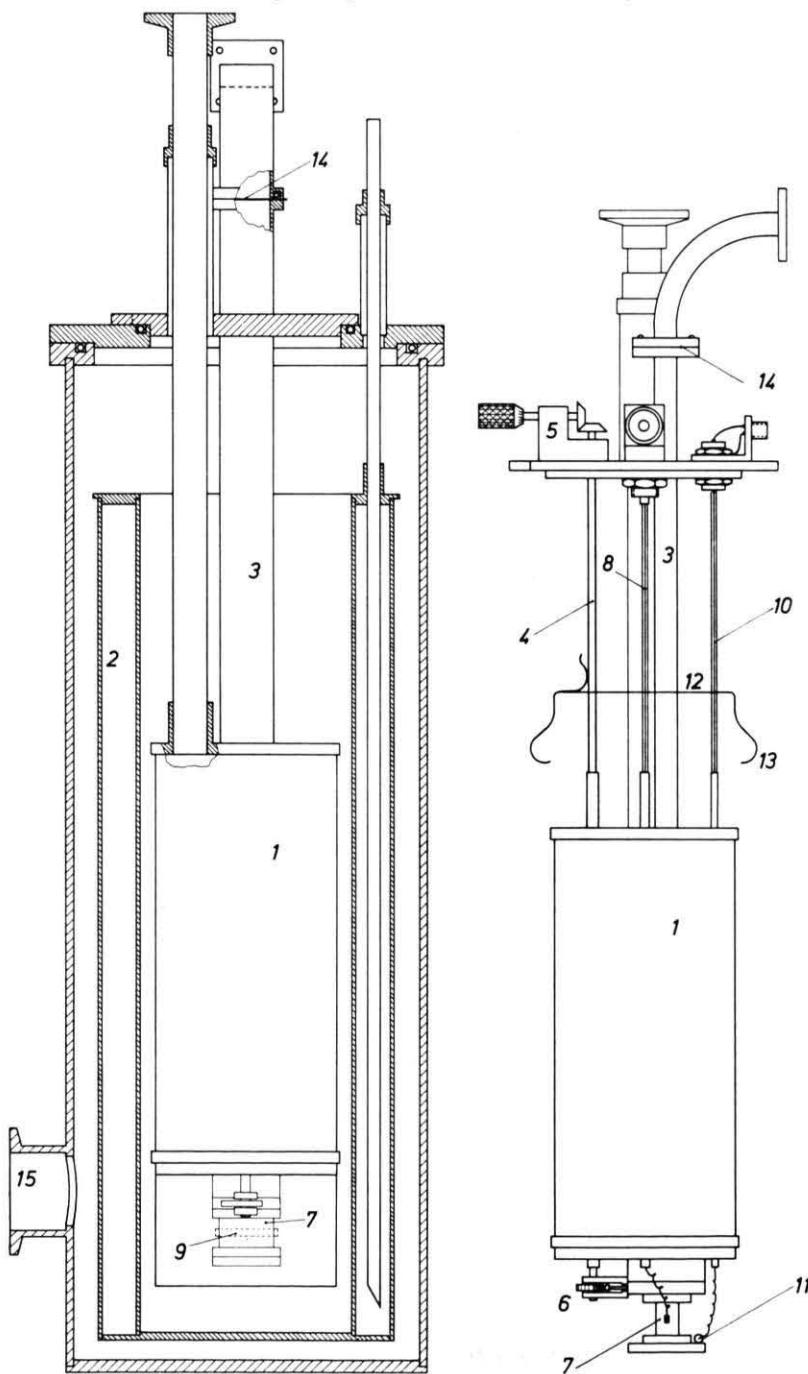


Abb. 4. Helium-Kryostat.

Zur Aufnahme des Absorptions-Signals wurde die an der Probe liegende Hochspannung über eine Hochspannungs-Modulationseinheit mit einer 100 kHz-Spannung regelbarer Amplitude moduliert. Damit wurde über eine Feldmodulation eine Modulation der dielektrischen Verluste des Kristalls erreicht und somit ein 100 kHz-Probensignal erzeugt, das über einen 100 kHz Lock-In phasenempfindlich gleichgerichtet und einem Schreiber zugeführt wurde.

Während der eigentlichen Messungen blieb die Mikrowellenfrequenz fest (bis auf die Regelung) und nur das statische elektrische Feld wurde bei konstanter Modulation gleichmäßig durchfahren, indem ein Synchron-Motor das Hochspannungsnetzgerät über ein Regelpotentiometer ansteuerte.

### B) Helium-Kryostat

Der Helium-Kryostat (Abb. 4) ist im Prinzip ein Bad-Kryostat mit Stickstoff-Vorkühlung, der nach dem 3-Deckel-System aufgebaut wurde.

Er besteht aus einem VA-Stahl-Heliumtank (1), der konzentrisch von einem Kupfertank (2) für den flüssigen Stickstoff umschlossen ist. Die Behälter sind einzeln über die Einfüllrohre und den Hohlleiter (3) aus Edelstahl an den beiden inneren Deckeln frei aufgehängt. Neben dem Hohlleiter führen durch den innersten Deckel sowie den Helium-Tank

1. ein Kupplungsstab (4) aus VA-Stahl, der über ein Schneckengetriebe (5) bewegt werden kann und der mechanischen Ansteuerung des Anpassungstransformators (6) vor dem Reflexionsresonator (7) dient,
2. eine isolierte Hochspannungszuleitung (8) zur Resonator-Elektrode (9) und
3. eine Zuleitung (10) zum Temperaturfühler (11).

Eine Strahlungsabschirmung (12) aus Kupfer ist über Beryllkupfer-Finger (13) im thermischen Kontakt mit dem Stickstoff-Tank. Der Kryostat ist durch ein mit Rundschnurringen abgedichtetes Teflon-Fenster (14) zwischen den Hohlleiterflanschen mikrowellenseitig vakuumfest abgeschlossen. Über einen Flansch (15) und eine Vakuumleitung ist der Kryostat an einen Hochvakumpumpstand angeschlossen.

### C) Mikrowellen-Resonator

Die Konstruktion des Mikrowellenresonators wurde so gewählt, daß er im  $H_{101}$ -Schwingungsmodus bei einer Resonanzfrequenz von etwa 9,4 GHz angeregt werden konnte. Außerdem wurde der Resonator in der Mitte der beiden Schmalseiten mit einem Fräsböhrer 0,5 mm weit und ca. 6 mm breit aufgebohrt. Durch diese Slitze wurde eine vergoldete Elektrode (9) aus gehärtetem Beryll-Kupferblech von 0,1 mm Stärke, die zusätzlich mit platt-

gedrückten Teflonschlüßen (16) an den Durchführungen isoliert war, hindurchgezwängt. Die Elektrodenfläche verlief parallel zum Resonatorboden, also senkrecht zu den Feldlinien im  $E$ -Maximum (Abb. 5). Dadurch wurde das Feldlinienbild im Resonator nur geringfügig gestört.

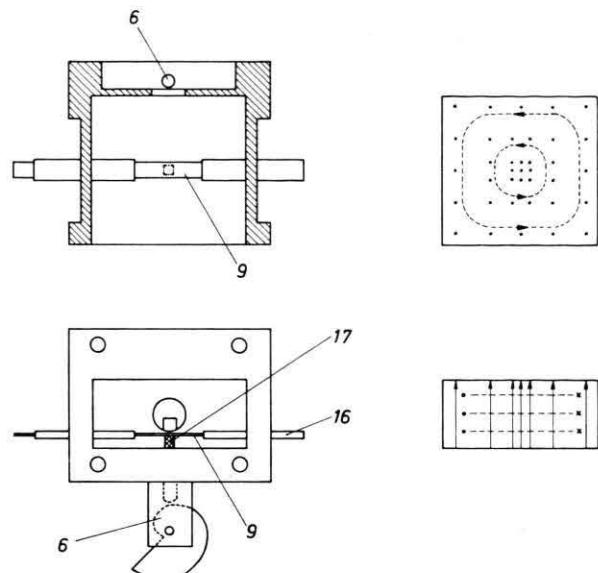


Abb. 5. Reflexions-Resonator.

Die Hochspannungselektrode diente gleichzeitig als Einspannvorrichtung für den Kristall, der auch noch bei 4,2 K elastisch gehalten wurde. Bei eingesetztem Meßkristall (17), dessen Abmessungen  $1,0 \times 1,0 \times 2,0 \text{ mm}^3$  betragen, war die Elektrode etwa 0,1 mm in der Mitte durchgewölbt, was zu einer noch vertretbaren Güteverschlechterung führte ( $Q = 3100$ ).

Bei dieser Anordnung liefen die Feldlinien des elektrischen Mikrowellenfeldes und des angelegten äußeren Gleichfeldes parallel.

## III. Meßkristalle

Als Ausgangsmaterial für die Meßkristalle dienten bis auf zwei Proben natürliche, wasserhaltige Beryll-Einkristalle aus Brasilien und Sibirien. Die Proben waren über größere Zonen luppenrein, wasserklar und zeigten nur bei größeren Schichtdicken eine geringfügige rosa oder grünliche Eigenfärbung.

Die quantitative Auswertung der Meßergebnisse wurde dadurch sehr erschwert und teilweise unmöglich gemacht, daß hydrothermal und aus hochreinem Ausgangsmaterial gewonnener Beryll kommerziell nicht zu erlangen war. Lediglich kleinere Proben

wasserfreien Berylls (*flux grown*) konnten in Idar-Oberstein erworben werden.

Durch röntgenographische Untersuchungen wurden die Proben als Beryll identifiziert und nach ASTM-Index, Karte 9-430\*, NBS 1959 indiziert. Danach sind sie kristallographisch nicht signifikant verschieden (Tabelle 1).

Tab. 1. Meßkristalle.

Proben Nr.	1	2	3	4	5	6
Fundort	Sibirien	Brasilien	Brasilien	Brasilien	Synth. Beryll Nacken 1923	Synth. Beryll Chatham
$a_0$ -Achse Å	9,2126	9,2151	9,2152	9,2129	—	—
$c_0$ -Achse Å	9,2125	9,2154	9,2154	9,2127	—	—
Volumen Å <sup>3</sup>	677,13	677,71	677,72	677,19	—	—
Wasser- gehalt in Gew.-%	0,8	2,2	2,1	0,3	0	0,1?

Die Kristallproben wurden orientiert und auf die Größen  $1,0 \times 1,0 \times 2,0 \text{ mm}^3$  und  $1,5 \times 1,5 \times 2,0 \text{ mm}^3$  abgeschliffen \*.

Um das Auftreten möglicher Oberflächeneffekte (Luftspalte, Restladungen) zu vermeiden, wurden die Endflächen der Kristallquader mit einer Silberschicht versehen, die bei etwa  $500^\circ\text{C}$  eingearbeitet wurde (Degussa-Leitsilber).

#### IV. Theorie

Infrarot- und kernmagnetische Resonanz-Messungen an wasserhaltigen Beryll-Einkristallen haben gezeigt<sup>9-15</sup>, daß die  $a$ -Molekülachse vom Wasser-Typ I nach Wood und Nassau<sup>9, 10</sup> parallel zur  $C_6$ -Achse des Kristall-Gitters liegt.

Hingegen konnten diese Messungen keine eindeutigen Aussagen über die rotatorische Beweglichkeit der Wasser-Dipole im Kristallgitter liefern. Darauf blieb die Frage offen, ob das Wassermolekül um seine  $a$ -Achse rotieren oder nur kleine Torsionsschwingungen um eine Gleichgewichtslage ausführen könnte.

\* Herrn Reimann, Firma Steeg & Reuter/Frankfurt-Niedereschbach, gilt mein besonderer Dank für die sorgfältige Anfertigung der Meßkristalle.

Dielektrische Untersuchungen zeigen jedoch (s. Kap. V), daß Wassermoleküle vom Typ I um ihre  $a$ -Achse rotieren können. Bei Zimmertemperatur ist diese Rotation nahezu „frei“ und geht bei tiefen Temperaturen in eine schwach behinderte Rotation über.

Um die  $c$ - und  $b$ -Achse des Wassermoleküls ist innerhalb des Beryll-Gitters keine vollständige Rotation möglich, das Wassermolekül kann um diese Achsen nur kleine Librationsschwingungen ausführen.

Man hat daher das Bild eines Momentenvektors, der seine Richtung nur in der (0001)-Ebene ändern kann, also einen ebenen Rotator vorliegen, der ein paraelektrisches Zentrum vom Typ I (s. Kap. I) darstellt.

Das Modell sieht damit für Wasser vom Typ I folgendermaßen aus:

- Das Wassermolekül besitzt aufgrund der hexagonalen Kristallachse des Beryll 6 äquivalente Potentialminima, denen 6 verschiedene Gleichgewichtslagen (klassisches Bild) des Momentenvektors  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  in der (0001)-Ebene entsprechen.
- Das Wassermolekül kann um die  $a$ -Achse rotieren, d. h., zwischen den 6 Gleichgewichtslagen sind Übergänge möglich.
- Die Potentialwälle zwischen den Minima seien wesentlich höher als die Energie des Librator-Grundzustandes des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls.
- Die Atome im Silikat-Ring, die das Kristallfeld am Orte des Wasser-Dipols erzeugen, sollen an ihre Gleichgewichtslagen fixiert sein, d. h., die Potentialmulden sind zeitlich konstant.

Quantenmechanisch gesehen existiert danach ein 6-Zustand-System, das durch die Basisvektoren  $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_6\rangle$  beschrieben werden kann.

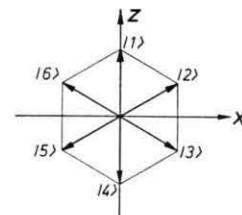


Abb. 6. Die 6 Gleichgewichtslagen des Wasser-Dipols in der (0001)-Ebene.

##### A) Nullfeldaufspaltung

Die  $|\varphi_i\rangle$  seien reell, vollständig und normiert, aber wegen Punkt b) nicht orthogonal. Damit wird

die Überlappung der Basisfunktionen berücksichtigt und man wird somit eine teilweise Aufspaltung (Tunnelaufspaltung) und Verschiebung des entarteten Grundzustandes erwarten.

Im vorliegenden Modell wird nur die Überlappung der Basisvektoren benachbarter Zustände berücksichtigt, die Überlappung der Basisvektoren nichtbenachbarter Zustände sei vernachlässigbar klein.

Mit den Hamilton-Matrixelementen  $H_{i,i\pm 1} = \Delta$  und dem Überlappungsintegral  $S_{i,i\pm 1} = S_{12}$  führt dies unter Ausnutzung der Symmetrie-Bedingung  $H_{ii} = H_{11}$  auf die folgende Gestalt der Hamilton-Matrix

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} H_{11} & \Delta & 0 & 0 & 0 & \Delta \\ \Delta & H_{11} & \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & H_{11} & \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & H_{11} & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta & H_{11} & \Delta \\ \Delta & 0 & 0 & 0 & \Delta & H_{11} \end{pmatrix} \quad (1)$$

mit den zugehörigen Eigenfunktionen

$$\begin{aligned} |E_{1g}^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4(1+S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle - |\varphi_4\rangle - |\varphi_5\rangle\}, \\ |E_{1g}^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12(1+S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle - 2|\varphi_3\rangle - |\varphi_4\rangle + |\varphi_5\rangle + 2|\varphi_6\rangle\}, \\ |E_{2u}^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4(1-S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle + |\varphi_4\rangle - |\varphi_5\rangle\}, \\ |E_{2u}^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{12(1-S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle - 2|\varphi_3\rangle + |\varphi_4\rangle + |\varphi_5\rangle - 2|\varphi_6\rangle\}, \\ |A_{2u}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6(1+2S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle + |\varphi_3\rangle + |\varphi_4\rangle + |\varphi_5\rangle + |\varphi_6\rangle\}, \\ |B_{2g}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6(1-2S_{12})}} \{|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle + |\varphi_3\rangle - |\varphi_4\rangle + |\varphi_5\rangle - |\varphi_6\rangle\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Die Niveaus  $E_{1g}$  und  $E_{2u}$  sind also zweifach entartet.

### B) Elektrisches Zusatzfeld

Wird dem Kristallfeld ein äußeres elektrisches Zusatzfeld  $\mathbf{F}$  überlagert, so muß die Hamilton-Matrix (1) um die Störmatrix  $H_F$  erweitert werden

$$\hat{H}_{ij} = H_{ij} + H_F. \quad (6)$$

Für ein elektrisches Gleichfeld in  $z$ -Richtung nach Abb. 6, d.h. in [10̄10]-Kristallrichtung, hat die Störmatrix  $H_{Fz}$  folgende Gestalt:

$$H_{Fz} = \mu F_z \begin{pmatrix} -1 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1/2 & +1 & +1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

sowie der Überlappungsmatrix

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & 0 & 0 & 0 & S_{12} \\ S_{12} & 1 & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_{12} & 1 & S_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{12} & 1 & S_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{12} & 1 & S_{12} \\ S_{12} & 0 & 0 & 0 & S_{12} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Die Energieeigenwerte  $E_k$  folgen unmittelbar als Lösung der Säkulargleichung

$$\det |H_{ij} - E_k S_{ij}| = 0 \quad (3)$$

zu

$$\begin{aligned} E_1 &= E_{1g} = \frac{H_{11} + \Delta}{1 + S_{12}} \approx H_{11} + \Delta, \\ E_2 &= E_{2u} = \frac{H_{11} - \Delta}{1 - S_{12}} \approx H_{11} - \Delta, \\ E_3 &= A_{2u} = \frac{H_{11} + 2\Delta}{1 + 2S_{12}} \approx H_{11} + 2\Delta, \\ E_4 &= B_{2g} = \frac{H_{11} - 2\Delta}{1 - 2S_{12}} \approx H_{11} - 2\Delta \end{aligned} \quad (4)$$

Durch das Zusatzfeld  $F_z$  wird die ursprüngliche  $D_{6h}$ -Punkt-Symmetrie aufgehoben und die Dipole unterliegen einer neuen Symmetrie ( $C_{2v}$ ). Die Darstellungen  $E_{1g}$  und  $E_{2u}$  der Gruppe  $D_{6h}$  reduzieren sich damit zu den Darstellungen  $A_1$  und  $B_1$  der Gruppe  $C_{2v}$ . Es liegen somit nur noch eindimensionale, irreduzible Darstellungen vor, die ursprünglich sechsfache Entartung ist vollständig aufgehoben.

$H_{ij}$  kann mit der Transformation

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

teilweise vereinfacht, d. h. auf Blockdiagonalform gebracht werden:

$$\left( \begin{array}{cccc|cc} H_{11}-\mu F & 2/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2/\sqrt{2} & H_{11}-1/2 \mu F & \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & H_{11}+1/2 \mu F & \Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2/\sqrt{2} & H_{11}+\mu F & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & H_{11}-1/2 \mu F & \Delta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta & H_{11}+1/2 \mu F \end{array} \right). \quad (9)$$

Mit  $H_{11}=E_0$ ,  $\hat{S}_{ij}=\delta_{ij}$  und  $F_z \equiv F$  folgen aus der Bedingung

$$\det [\hat{H}_{ij} - E_k \hat{S}_{ij}] = 0 \quad (10)$$

die neuen Eigenwerte  $E_k$  zu

$$\begin{aligned} E(1A_1) &= E_0 - \sqrt{\frac{5}{8} \mu^2 F^2 + \frac{5}{2} \Delta^2} + \sqrt{(\frac{3}{8} \mu^2 F^2 + \frac{3}{2} \Delta^2)^2 + 3 \Delta^2 \mu^2 F^2}, \\ E(2A_1) &= E_0 - \sqrt{\frac{5}{8} \mu^2 F^2 + \frac{5}{2} \Delta^2} - \sqrt{(\frac{3}{8} \mu^2 F^2 + \frac{3}{2} \Delta^2)^2 + 3 \Delta^2 \mu^2 F^2}, \\ E(3A_1) &= E_0 + \sqrt{\frac{5}{8} \mu^2 F^2 + \frac{5}{2} \Delta^2} - \sqrt{(\frac{3}{8} \mu^2 F^2 + \frac{3}{2} \Delta^2)^2 + 3 \Delta^2 \mu^2 F^2}, \\ E(4A_1) &= E_0 + \sqrt{\frac{5}{8} \mu^2 F^2 + \frac{5}{2} \Delta^2} + \sqrt{(\frac{3}{8} \mu^2 F^2 + \frac{3}{2} \Delta^2)^2 + 3 \Delta^2 \mu^2 F^2}, \\ E(1B_1) &= E_0 - \sqrt{\Delta^2 + \frac{1}{4} \mu^2 F^2}, \\ E(2B_1) &= E_0 + \sqrt{\Delta^2 + \frac{1}{4} \mu^2 F^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Bei dieser Rechnung wurden die Nichtdiagonal-Elemente  $\langle \varphi_i | \mu F | \varphi_j \rangle$  gegenüber  $\langle \varphi_i | \mathbf{H} | \varphi_j \rangle = \Delta$  vernachlässigt und für  $\langle \varphi_i | \mu | \varphi_i \rangle$  das klassische Dipolmoment  $\mu$  gesetzt.

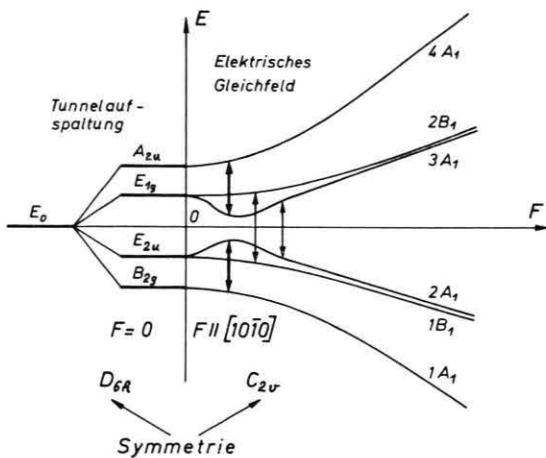


Abb. 7. Tunnel- und Stark-Aufspaltung des sechsfach entarteten Librator-Grundzustandes  $E_0$ .

Abbildung 7 zeigt die Termaufspaltung bei Symmetrierniedrigung, während die Abb. 8 das exakt berechnete Termchema in Einheiten der Nullfeldaufspaltung bei  $C_{2v}$ -Symmetrie für beliebige Feldstärken  $F$  wiedergibt.

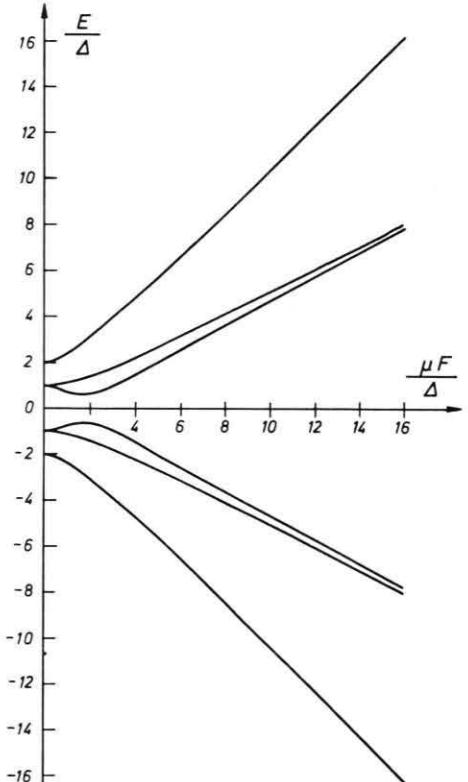


Abb. 8. Stark-Niveaus von Wasser-Dipolen in Beryll in Abhängigkeit vom Stark-Feld in Einheiten von  $\mu F/\Delta$ . Das äußere Feld liegt parallel zur  $[10\bar{1}0]$ -Kristallrichtung.

Die Eigenfunktionen lassen sich in geschlossener Form nicht mehr aufnotieren, nehmen aber für die Hochfeldnäherung  $\Delta \ll \mu F$  eine übersichtliche Form an

$$\begin{aligned}
 |1A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{1+8\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ |\varphi_1\rangle - \frac{2\Delta}{\mu F} |\varphi_2\rangle - \frac{2\Delta}{\mu F} |\varphi_6\rangle \right\}, \\
 |2A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2+18\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ \frac{4\Delta}{\mu F} |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle - \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_3\rangle - \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_5\rangle + |\varphi_6\rangle \right\}, \\
 |3A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2+18\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_2\rangle + |\varphi_3\rangle - \frac{4\Delta}{\mu F} |\varphi_4\rangle + |\varphi_5\rangle + \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_6\rangle \right\}, \\
 |4A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{1+8\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ \frac{2\Delta}{\mu F} |\varphi_3\rangle + |\varphi_4\rangle + \frac{2\Delta}{\mu F} |\varphi_5\rangle \right\}, \\
 |1B_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2+2\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ -|\varphi_2\rangle + \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_3\rangle - \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_5\rangle + |\varphi_6\rangle \right\}, \\
 |2B_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2+2\left(\frac{\Delta}{\mu F}\right)^2}} \left\{ -\frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_2\rangle - |\varphi_3\rangle + |\varphi_5\rangle + \frac{\Delta}{\mu F} |\varphi_6\rangle \right\}
 \end{aligned} \tag{12}$$

und die Energieeigenwerte  $E_k$  vereinfachen sich in dieser Näherung zu

$$\begin{aligned}
 E(1A_1) &= E_0 - \mu F - 4\Delta^2/\mu F, \\
 E(2A_1) &= E_0 - \mu F/2 + 3\Delta^2/\mu F, \\
 E(3A_1) &= E_0 + \mu F/2 - 3\Delta^2/\mu F, \\
 E(4A_1) &= E_0 + \mu F + 4\Delta^2/\mu F, \\
 E(1B_1) &= E_0 - \mu F/2 - \Delta^2/\mu F, \\
 E(2B_1) &= E_0 + \mu F/2 + \Delta^2/\mu F.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Mit den Eigenfunktionen (12) lassen sich die elektrischen Dipolübergangs-Matrixelemente in Hochfeldnäherung berechnen. Sie lauten für ein Hochfrequenzfeld  $F_{\text{Hf}} \parallel F \parallel [10\bar{1}0]$

$$\begin{aligned}
 \langle 1B_1 | \mu | 2B_1 \rangle &= \Delta/F, \\
 \langle 2A_1 | \mu | 3A_1 \rangle &= \Delta/F, \\
 \langle 3A_1 | \mu | 4A_1 \rangle &= \sqrt{2} \cdot \Delta/F, \\
 \langle 1A_1 | \mu | 2A_1 \rangle &= \sqrt{2} \cdot \Delta/F.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Das Intensitätsverhältnis der Übergänge beträgt

$$I_{1B_1 \rightarrow 2B_1} : I_{3A_1 \rightarrow 4A_1} = I_{2A_1 \rightarrow 3A_1} : I_{1A_1 \rightarrow 2A_1} = 1 : 2.$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten nehmen also mit zunehmender elektrischer Gleichfeldstärke entsprechend  $(F_{\text{Hf}}/F)^2$  ab. Das äußere elektrische Feld

führt daher zu einer Lokalisierung der Dipole in den Potentialmulden. Bei starken äußeren Feldern, d. h.  $\mu F \gg \Delta$ , kann der Dipol überhaupt nicht mehr in der  $x$ - $z$ -Ebene (s. Abb. 6) tunnen, sondern nur noch in der dazu senkrechten  $x$ - $y$ -Ebene. Die Energieeigenwerte streben für starke äußere Felder den potentiellen Energien  $+\mu F$ ,  $+1/2 \mu F$ ,  $-1/2 \mu F$  und  $-\mu F$  zu (quasiklassischer Grenzfall). Sowohl aus den Gln. (12) und (13) als auch aus der Abb. 8 folgt die besondere Situation, daß starke äußere Felder wieder eine teilweise Entartung bedingen, d. h., die Niveaus  $1B_1$  und  $2A_1$  sowie  $2B_1$  und  $3A_1$  fallen in der Hochfeldnäherung zusammen.

## V. Ergebnisse und Diskussion

### A) Dielektrische Dispersion

Für paraelektrische Resonanzexperimente sind genaue Kenntnisse über die Beweglichkeit und Orientierung der Wassermoleküle im Beryllgitter nötig. Aus diesem Grunde wurde die komplexe Dielektrizitätskonstante (DK) von wasserhaltigem und wasserfreiem Beryll bei verschiedenen Temperaturen, Meßfrequenzen und Orientierungen untersucht. Die Messungen zeigten, daß keine einheitliche DK von

Beryll existiert, sondern in Abhängigkeit vom Fundort die DK bis zu 10% schwanken kann. Verantwortlich dafür ist die unterschiedliche Kristallgüte, der Wassergehalt sowie der Anteil an Verunreinigungen.

Eingehendere Messungen von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  in Abhängigkeit von der Temperatur und der Orientierung der Kristallachse zum elektrischen Hochfrequenzfeld ergaben Verläufe, wie sie durch die Abb. 9, 10, 11 und 12 wiedergegeben werden. Interessant ist hierbei die starke Temperaturabhängigkeit der DK nur für  $F_{\text{HF}} \perp [0001]$ . Es bedeutet, daß ein polares Molekül im Kristall vorliegt, dessen Momenten-Vektor  $\mu$  nur in der (0001)-Ebene umlaufen kann.

Es liegt nahe, die temperaturabhängige elektrische Polarisation den in den Beryllkäfigen eingeschlossenen Wassermolekülen zuzuschreiben, da synthetischer, aus der Schmelze gezogener, wasserfreier Beryll keine Temperatur- und Richtungsabhängigkeit zeigt (womit auch gleichzeitig eine merk-

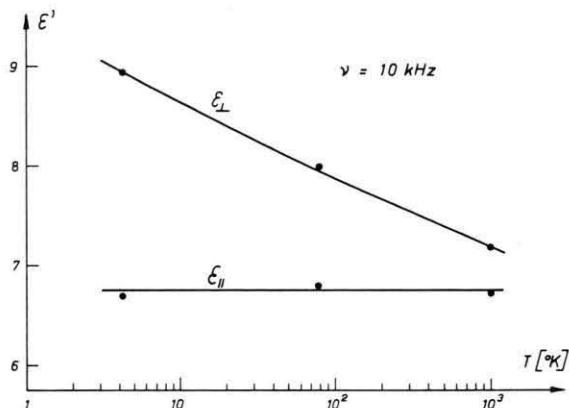


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon'$  bei Probe 2.

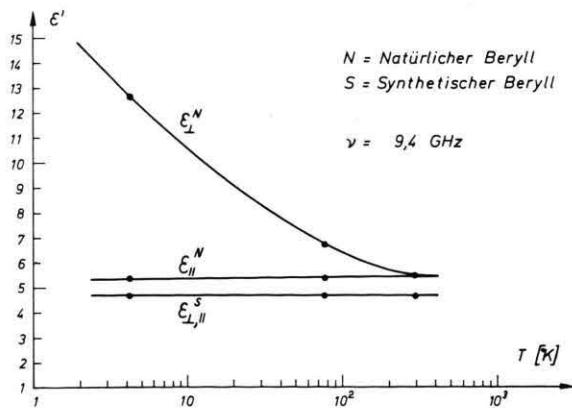


Abb. 10.  $\epsilon'(T)$  von Probe 4 und 5 bei 9,4 GHz.

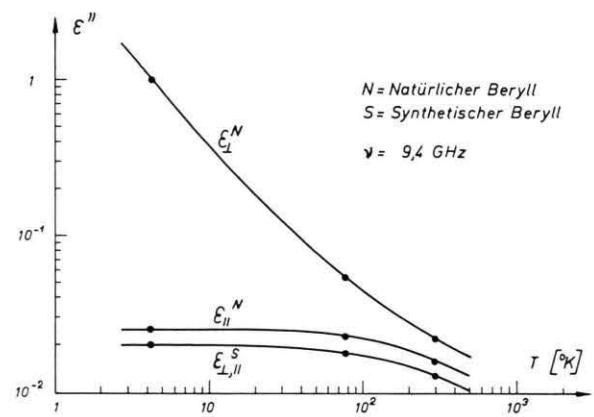


Abb. 11.  $\epsilon''(T)$  von Probe 4 und 5 bei 9,4 GHz.

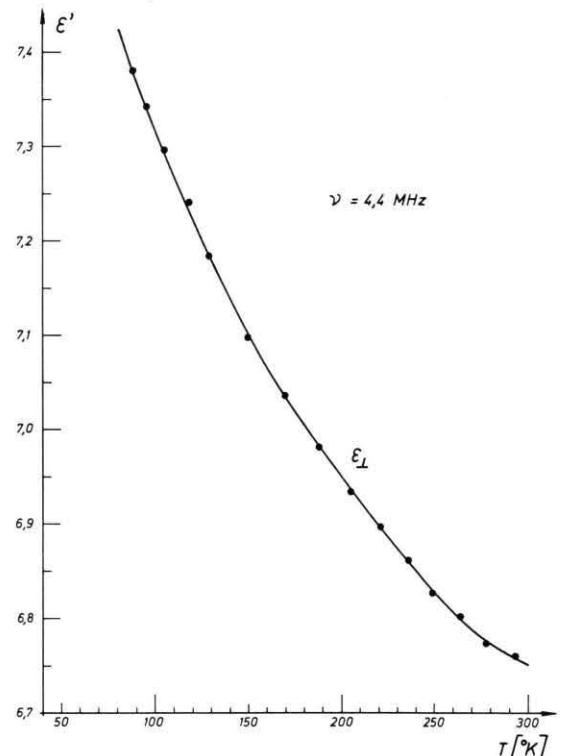


Abb. 12.  $\epsilon'_\perp(T)$  von Probe 2 bei 4,4 MHz.

liche, temperaturabhängige, elektrische Polarisation des Kristallgitters ausgeschlossen werden kann).

Zwar beginnen die Wassermoleküle bei einer Erwärmung über 900 °C den Kristall zu verlassen, aber bereits ab etwa 600 °C beginnt die mechanische Zerstörung des Kristalls durch Bildung von Rissen und Spalten. Natürlicher Beryll läßt daher leider keine Variation des Wassergehaltes durch schrittweises Ausheizen zu. Andererseits ließ sich auch

kein synthetischer Beryll mit abgestuftem Wasser gehalt beziehen, wodurch ein direkter Beweis über die Wassernatur der paraelektrischen Zentren möglich gewesen wäre. Die Auswertung der paraelektrischen Resonanz-Messungen weiter unten wird jedoch die Annahme stützen, daß die paraelektrischen Zentren ihren Ursprung in den Wasserdipolen haben.

Nach Debye<sup>16</sup> läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Dipolanteils an der DK des Berylls für nicht zu tiefe Temperaturen und bei Annahme eines Lorentz-Feldes durch die Beziehung

$$\frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} - \frac{\epsilon^G - 1}{\epsilon^G + 2} - \frac{\epsilon^V - 1}{\epsilon^V + 2} = \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{2kT} \quad (15)$$

beschreiben, wobei  $\epsilon^V$  den Verschiebungssanteil der DK des Wassers und  $\epsilon^G$  die DK des reinen Beryllgitters darstellen. Auf der rechten Seite der Gleichung mußte allerdings die Größe  $3kT$  durch  $2kT$  ersetzt werden, da beim Modell des ebenen Rotators ein Freiheitsgrad gegenüber dem freien, sphärischen Rotator genommen wird. Unter Zugrundelegung der Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon_{\perp}'$  entsprechend Abb. 12 ergab sich gemäß Gl. (15) ein linearer Zusammenhang zwischen  $(\epsilon' - 1)/(\epsilon' + 2)$  und  $1/T$ . Das Ergebnis wird durch die Abb. 13 wiedergegeben.

Aus dem Anstieg der Geraden ergab sich damit für Probe 2 eine Dipolkonzentration von etwa  $N = 10^{20}$  Dipole/cm<sup>3</sup> oder entsprechend 0,1 Gew.-% Wasser.

Andererseits kann man der Tab. 1 entnehmen, daß die Probe 2 einen Gesamtwassergehalt von 2,2 Gew.% besitzt. Damit sind also nur etwa 4,5% Wasser vom Gesamtwassergehalt der Probe in der Lage, einen Beitrag zur Orientierungspolarisation zu liefern. Dies läßt sich nur so deuten, daß der restliche Teil im betrachteten Temperaturbereich durch die elektrischen Felder der bereits erwähnten Nachbar-Fremdionen in seiner Beweglichkeit vollständig blockiert ist. Dies stimmt überein mit der Vorstellung von Wood und Nassau<sup>9, 10</sup>, die ihre Infrarot-Untersuchungen an Beryll durch die Annahme von 2 verschiedenen Typen Wassers deuteten. Danach war mit Typ I der beweglichere und mit Typ II der durch Alkali-Ionen in seiner Beweglichkeit blockierte Wasseranteil in Beryll bezeichnet worden.

Allerdings müssen ihre Vorstellungen von der Beweglichkeit des Wasser-Typs I korrigiert werden: die Temperaturabhängigkeit der DK für verschiedene Orientierungen zeigt eindeutig, daß nur eine Rotation um die *a*-Achse des Wassermoleküls vom Typ I bei Temperaturen  $T \leq 300$  °K möglich ist, während Wood und Nassau auf eine Rotation (oder Libration) um die *c*-Molekülachse schlossen.

Aus den Abb. 10 und 11 ersieht man, daß der Real- und Imaginärteil der DK  $\epsilon_{\perp}'$  von Beryll bei einer Meßfrequenz von  $\nu = 9,4$  GHz noch unterhalb von 4,2 °K zunimmt, die dielektrische Relaxationszeit  $\tau$  des Wassers in Beryll bei 4,2 °K also kleiner als  $1/2\pi \cdot \nu$  sein muß, d. h.  $\tau < 1,7 \cdot 10^{-11}$  sec.

Auch die später noch zu diskutierende Feldabhängigkeit von  $\epsilon''$  wird dies bekräftigen.

Damit liegt also die dielektrische Relaxationszeit vom Wasser-Typ I bei 4,2 °K in der Größenordnung der des flüssigen Wassers, sie wird bei Zimmertemperatur um Größenordnungen kleiner sein, womit auch die Bezeichnung „vaporlike water“ nach Lyon und Kinsey<sup>17</sup> ihre Rechtfertigung findet. Hingegen kann die Annahme von Boutin, Brask und Safford<sup>18</sup> nicht bestätigt werden, daß das Wassermolekül nur Torsionsschwingungen um die *a*-Achse ausführen könnte. Im Gegenteil, noch bei 4,2 °K ist Wasser vom Typ I in der Lage, quasifrei um seine *a*-Achse zu rotieren.

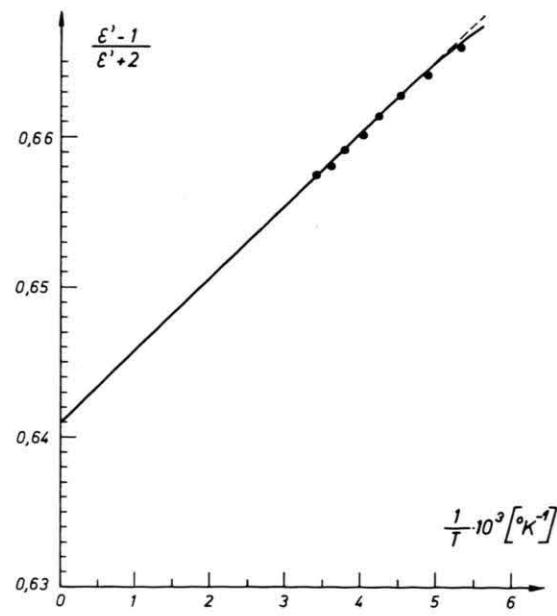


Abb. 13.  $(\epsilon' - 1) / (\epsilon' + 2)$  aufgetragen gegen  $1/T$  (Probe 2).

### B) Paraelektrische Resonanz

Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen zeigen, daß sich das Beryll-Wasser (Typ I) durch eine außerordentlich große rotatorische Beweglichkeit auszeichnet. Es war daher zu erwarten, daß paraelektrische Resonanzen der Dipole nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtbar sein würden, wenn also die paraelektrische Relaxationszeit  $T$  in die Größenordnung  $T \sim 1/\nu$  ( $\nu$  = Meßfrequenz) gelangt.

Versuchsweise Messungen bei  $77^{\circ}\text{K}$  fielen negativ aus, es wurden weder Resonanzlinien noch irgendwelche Abhängigkeiten der DK vom äußeren Gleichfeld  $F$  beobachtet.

Messungen bei  $4,2^{\circ}\text{K}$  zeigten die ersten Resonanzeffekte, die auch bei der erwarteten Größenordnung des äußeren Feldes  $F$  auftraten, wenn die Bedingung  $F_{\text{Hf}} \parallel F \parallel [10\bar{1}0]$  erfüllt war. Für  $F_{\text{Hf}} \parallel F \parallel [0001]$  wurden bei keiner Probe Resonanzeffekte oder Feldabhängigkeiten beobachtet. Dies bestätigt gerade die Aussage der dielektrischen Messungen, wonach der Momentenvektor  $\mu$  der Wasserdipole nur in der (0001)-Ebene umlaufen kann.

Synthetischer, wasserfreier Beryll zeigte keine Resonanzeffekte oder Feldabhängigkeit zwischen  $4,2$  und  $300^{\circ}\text{K}$ .

Die Abbildungen 14 – 19 geben die Meßergebnisse für 4 verschiedene Berylle und den Fall  $F_{\text{Hf}} \parallel F \parallel [10\bar{1}0]$  wieder.

Bei der Aufnahme der paraelektrischen Resonanzspektren von Beryll wurde bis auf eine Ausnahme immer die gleiche charakteristische Form der Feldabhängigkeit von  $(\partial\epsilon''/\partial F)_T$  beobachtet: für kleine

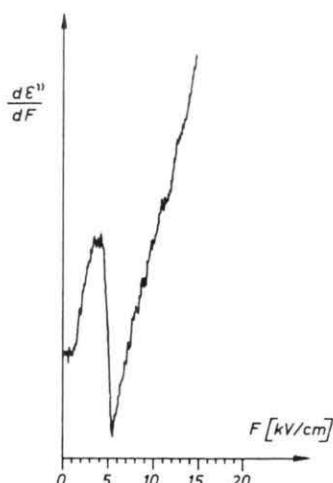


Abb. 14. PER-Spektrum von Probe 1.

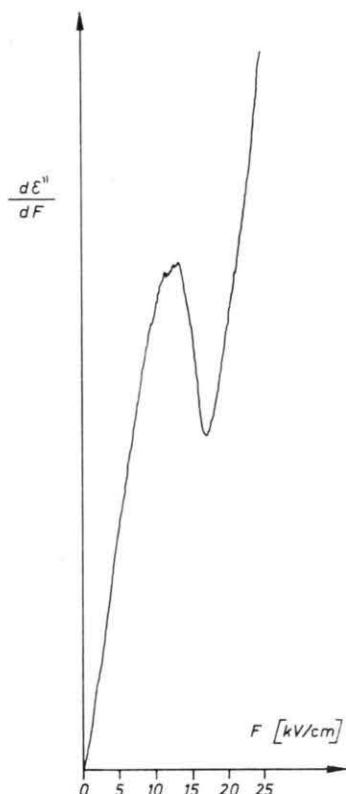


Abb. 15. PER-Spektrum von Probe 2.

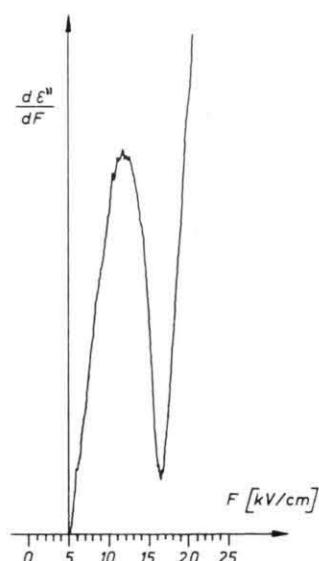


Abb. 16. PER-Spektrum von Probe 2 (Spektrenausschnitt).

elektrische Gleichfeldstärken  $F$  ergab sich stets ein linearer Zusammenhang zwischen  $(\partial\epsilon''/\partial F)_T$  und  $F$ , gefolgt vom eigentlichen Resonanzspektrum und an-

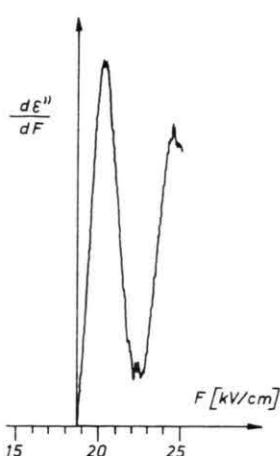


Abb. 17. PER-Spektrum von Probe 3 (Spektrenausschnitt).

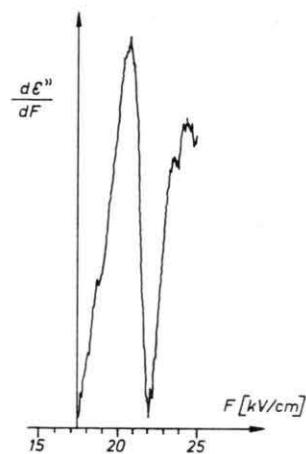
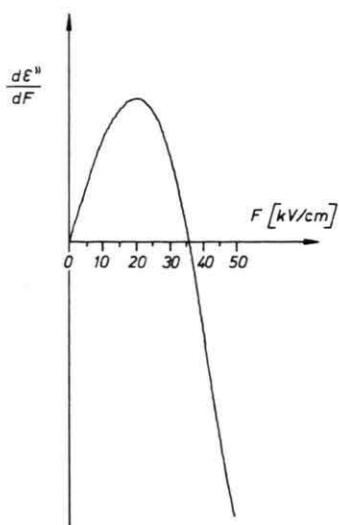


Abb. 18. PER-Spektrum von Probe 3 (Spektrenausschnitt).

Abb. 19. Feldabhängigkeit von  $(\partial\epsilon''/\partial F)_T$  bei Probe 4.

schließend wieder linearer Feldabhängigkeit des Probensignals bis etwa 10 kV/cm.

Weiterhin ist aus den Spektren ersichtlich, daß für alle Proben stets  $(\partial\epsilon''/\partial F)_{F=0} > 0$  war. Außerdem zeigten die Proben auch ohne äußeres elektrisches Feld dielektrische Verluste, was bereits eingehend erörtert wurde.

Der Verlauf von  $(\partial\epsilon''/\partial F)_T$  beschreibt also die Überlagerung einer feldabhängigen, dielektrischen Absorption und einer paraelektrischen Resonanzabsorption.

Die Resonanzspektren der Proben 1, 2 und 3 (Abb. 14–18) zeigen nur eine deutliche Resonanzlinie. Sie wird den Übergängen  $1 A_1 \rightarrow 2 A_1$  und  $3 A_1 \rightarrow 4 A_1$  zugeordnet, da diese beiden Übergänge die größten Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen. Andererseits sind aus Symmetriegründen die Energiedifferenzen beider Übergänge gleich, so daß beide Linien zusammenfallen und das Intensitätsverhältnis zu den anderen möglichen Übergängen 4:1 beträgt.

Es erklärt vielleicht auch, warum die Übergänge  $1 B_1 \rightarrow 2 B_1$  und  $2 A_1 \rightarrow 3 A_1$  nicht aufgelöst werden konnten. Denkbar ist außerdem auch eine starke Verbreiterung der Terme  $1 B_1$ ,  $2 B_1$ ,  $2 A_1$  und  $3 A_1$  oder einer der Terme.

Für einen Übergang  $1 A_1 \rightarrow 2 A_1$  bzw.  $3 A_1 \rightarrow 4 A_1$  ergibt sich unter Verwendung der Energieeigenwerte nach Gl. (13) in der Hochfeldnäherung die folgende Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h \nu_0 = \mu F_i / 2 + 7 \Delta^2 / \mu F_i. \quad (16)$$

Die Auswertung des Spektrums von Probe 1 (Abb. 14) liefert dann unter Zugrundelegung der Gl. (16) eine Nullfeldaufspaltung von

$$\Delta/h = (2.0 \pm 0.4) \text{ GHz},$$

wenn man für  $\mu$  das „Gasmoment“ des Wassers und für das innere Feld am Ort des Dipols das Lorentz-Feld einsetzt.

Probe 2 und 3 zeigen qualitativ das gleiche Resonanzverhalten wie Probe 1, die Resonanzfeldstärken sind jedoch zu größeren Werten hin verschoben. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß entweder die inneren Feldstärken  $F_i$ , bedingt durch die Abschirmungseffekte der umgebenden Fremdionen, niedriger als die aus dem äußeren Feld  $F_a$  berechneten Lorentz-Felder oder aber die Termabstände (s. Abb. 7) durch innere Spannungen des Kristalls verschoben sind. Oberflächeneffekte müssen ausgeschlossen werden, da Proben mit eingebrannten Silberelektroden den gleichen Effekt aufwiesen.

Probe 4, die wasserärmste Probe, zeigte überhaupt keine Resonanzeffekte, sondern nur die reine Feldabhängigkeit der dielektrischen Verluste. Sie eignete sich damit sehr gut zur weiteren Auswertung der Felddispersion, besonders zur Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes vom Wassertyp I. Dazu sollen folgende Überlegungen angestellt werden: wenn man sehr vereinfachend annimmt, daß die dielektrische Dispersion des Systems Beryll-Wasser nur durch eine dielektrische Relaxationszeit  $\tau$  bestimmt ist, so kann nach Debye<sup>16</sup> die Frequenzdispersion ganz allgemein durch die folgenden Ausdrücke beschrieben werden

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (17)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \omega \tau}{1 - \omega^2 \tau^2}, \quad (18)$$

$\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  = Real- und Imaginärteil der komplexen DK,  
 $\epsilon_0$  = statischer Wert des Realteils der DK,  
 $\epsilon_\infty$  = optischer Wert des Realteils der DK.

Nach Eyring, Frank und Kauzmann<sup>19-21</sup> kann andererseits die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Relaxationszeit in Form einer Arrhenius-Gleichung wiedergegeben werden

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\{\Delta W/kT\}. \quad (19)$$

Hierbei ist  $\Delta W$  die sogenannte „Aktivierungsenergie“ für die dielektrische Relaxation und  $v = (1/2 \pi) \tau_0$  die „attempt frequency“.  $\Delta W$  ist offenbar die Energie, die vom Dipol aufgebracht werden muß, um einen rotatorischen Platzwechsel im Kristallgitter ausführen zu können.

Legt man nun in [1010]-Kristallrichtung des Berylls ein Gleichfeld  $F$  an, so kann man unter der Voraussetzung, daß sich die Besetzung der 6 Dipolzustände durch Anlegen des Feldes nicht wesentlich geändert hat, zeigen, daß sich  $\Delta W$  im Mittel um  $\mu F$  vergrößert. Damit erhält man die feldabhängige Relaxationszeit

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\{(\Delta W + \mu F)/kT\}. \quad (20)$$

Einsetzen von Gl. (20) in Gl. (18) und Differentiation nach  $F$  liefert

$$\left( \frac{\partial \epsilon''}{\partial F} \right)_{T, \omega} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \frac{\omega \tau \mu}{k T} \left\{ \frac{1 - \omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right\} \quad (21)$$

$\epsilon''$  besitzt also ein Maximum bei  $\omega \tau_1 = 1$  und zwei Wendepunkte bei

$$\omega \tau_{2,3} = 3 \pm \sqrt{8}. \quad (22)$$

Damit läßt sich das Dipolmoment  $\mu$  bestimmen, wenn man die Feldstärke für das Maximum und einen der Wendepunkte von  $\epsilon''$  kennt, also z. B.

$$\tau_1/\tau_2 = 2,4142 = \exp\{\mu(F_1 - F_2)/kT\}. \quad (23)$$

oder

$$\mu = 0,8814 kT/(F_1 - F_2). \quad (24)$$

Die Auswertung der Feldabhängigkeit von Probe 4 ergab unter der Annahme  $\omega \tau \ll 1$  für  $F=0$  (s. Kap. V) für  $\mu$  den Wert

$$\mu = (1,9 \pm 0,2) \text{ D}.$$

Damit besitzt  $\mu$  etwa die Größe des „Gasmomentes“ von Wasser. Dies spricht wiederum für ein „vapor-like water“ nach Lyon und Kinsey<sup>17</sup> für Beryll-Wasser vom Typ I.

Die feldabhängige Relaxationszeit nach Gl. (20) erklärt auch, warum stets eine Zunahme von  $(\partial \epsilon'' / \partial F)$  mit zunehmender elektrischer Gleichfeldstärke  $F$  (die Resonanzstellen ausgenommen) beobachtet wurde, die für kleine Feldstärken stets proportional zu  $F$  verlief. Denn für kleine Feldstärken  $F$  und wegen  $\omega^2 \tau^2 \ll 1$  folgt unmittelbar aus Gl. (21)

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial \epsilon''}{\partial F} \right)_{T, \omega} \\ &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cdot \omega \tau_0 \exp\left\{\frac{\Delta W}{kT}\right\} \left( \frac{\mu}{kT} + \frac{\mu^2}{k^2 T^2} \cdot F \right). \end{aligned} \quad (25)$$

Es soll nun noch einmal näher auf die Beobachtung eingegangen werden, daß Probe 4 keine paraelektrische Resonanz zeigte. Resonanzübergänge, auch wenn sie erlaubt sind, lassen sich ja nur beobachten, solange die Terme, zwischen denen Übergänge stattfinden sollen, nicht so stark verbreitert sind, daß ihre Breite in die Größenordnung der Termabstände  $\Delta E$  gerät. Nimmt man an, daß die Termbreite im wesentlichen durch die dielektrische Relaxationszeit  $\tau$  (bei der jeweiligen Feldstärke  $F$ ) bestimmt ist, so muß also stets  $1/\tau \ll \Delta E/\hbar$  gelten. Diese Bedingung ist aber gerade für Probe 4 nicht erfüllt:

$$1/\tau \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}, \quad \Delta E/\hbar \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}.$$

Bei Probe 4 konnte in der Tat im X-Band keine Resonanzlinie aufgelöst werden.

Da die anderen wasserhaltigen Proben aber sowohl PER-Linien als auch starke dielektrische Verluste im X-Band (und stärker noch im Q-Band)

aufwiesen, muß man davon ausgehen, daß das Beryll-Wasser vom Typ I nochmals in zwei Gruppen unterschiedlicher dielektrischer Relaxationszeiten  $\tau_{\text{TD}}$  bzw.  $\tau_{\text{PER}}$  zerfällt (ausgenommen Probe 4).

Aus den Linienbreiten der PER-Spektren der Proben 1 – 3 folgt, daß der für die paraelektrische Resonanz verantwortliche Wasseranteil mit einer Zeitkonstanten  $\tau_{\text{PER}} > 2 \cdot 10^{-11}$  sec relaxiert.

Die dielektrischen Relaxationszeiten der beiden Wasseranteile vom Typ I lassen sich somit unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Temperaturdispersion (TD) nach Kap. VA folgendermaßen charakterisieren:

$$\tau_{\text{TD}}^{\text{I}} < 2 \cdot 10^{-11} \text{ sec} < \tau_{\text{PER}}^{\text{I}}.$$

## VI. Zusammenfassung

Das in den Beryllkanälen eingeschlossene Wasser zeigt kein einheitliches Verhalten. Ein kleiner Anteil des Gesamtwassers (Typ I) besitzt noch bei 4,2 °K eine außerordentlich große rotatorische Beweglichkeit um seine  $a$ -Molekül-Achse, die im zeitlichen Mittel parallel zur  $C_6$ -Achse des Beryllgitters liegt, während der restliche Anteil (Wassertyp II) praktisch räumlich und zeitlich fixiert ist. Dies folgt unmittelbar aus der Temperaturabhängigkeit der komplexen DK von Beryll für verschiedene Orientierungen des Meßfeldes relativ zur optischen Achse des Kristalls.

- <sup>1</sup> H. S. Sack u. M. C. Moriarty, Solid State Comm. **3**, 93 [1965].
- <sup>2</sup> U. Kuhn u. F. Lüty, Solid State Comm. **2**, 281 [1964].
- <sup>3</sup> G. Feher u. I. Shepherd, Bull. Am. Phys. Soc. **10**, 735 [1965].
- <sup>4</sup> R. W. Dreyfus u. W. E. Bron, Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 73 [1966].
- <sup>5</sup> G. Feher, I. W. Shepherd u. H. B. Shore, Phys. Rev. Letters **16**(12), 500 [1966].
- <sup>6</sup> R. A. Herendeen u. R. H. Silsbee, Phys. Review **188**(2), 645 [1969].
- <sup>7</sup> D. Blumenstock, R. Osswald u. H. C. Wolf, Z. Physik **231**, 333 [1970].
- <sup>8</sup> W. L. Bragg u. J. West, Proc. Roy. Soc. A, **111**, 691 [1926].
- <sup>9</sup> D. L. Wood u. K. Nassau, Amer. Mineral. **53**, 777 [1968].
- <sup>10</sup> D. L. Wood u. K. Nassau, J. Chem. Phys. **47**(7), 2220 [1967].

Aufgrund der DK- und PER-Messungen muß angenommen werden, daß der Wassertyp I noch einmal in zwei Untergruppen verschiedener Beweglichkeit zerfällt: der für die paraelektrische Resonanz im X-Band verantwortliche Teil besitzt danach eine dielektrische Relaxationszeit  $\tau_{\text{PER}}^{\text{I}} > 2 \cdot 10^{-11}$  sec, der für die Temperaturdispersion bei 9,4 GHz verantwortliche Wasseranteil hingegen eine dielektrische Relaxationszeit von  $\tau_{\text{TD}}^{\text{I}} < 2 \cdot 10^{-11}$  sec.

Mit natürlichem Beryll konnte ein neuer Festkörper gefunden werden, der bei 4,2 °K ausgeprägte paraelektrische Resonanzen zwischen 5 und 20 kV/cm im X-Band aufwies.

Paraelektrische Resonanzen wurden jedoch in Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell nur unter der Bedingung  $F \parallel F_{\text{Hf}} \parallel [10\bar{1}\bar{0}]$  beobachtet. Als paraelektrische Zentren werden daher die Wasserdipole angenommen, deren Momentenvektoren in der (0001)-Kristallebene umlaufen können (Wassertyp I) und deren Relaxationszeit mehr als  $2 \cdot 10^{-11}$  sec beträgt. Die Annahme, daß es sich bei den paraelektrischen Zentren um Wasserdipole handelt, konnte zusätzlich durch die experimentelle Bestimmung eines Dipolmomentes von 1,9 D gestützt werden.

Die Nullfeldaufspaltung wurde zu  $A/h = (2,0 \pm 0,4)$  GHz abgeschätzt.

Herrn Prof. Dr. A. Redhardt danke ich für die Unterstützung und Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit, Herrn Prof. Dr. D. Wagner für anregende Diskussionen.

- <sup>11</sup> H.-J. Rehm, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1973.
- <sup>12</sup> K. A. Wickersheim u. R. A. Buchanan, Amer. Mineral. **44**, 440 [1959].
- <sup>13</sup> X. Paré u. P. Ducros, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. **97**, 429 [1964].
- <sup>14</sup> Y. Sugitani, K. Nagashima u. S. Fujiwara, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 672 [1966].
- <sup>15</sup> K. A. Wickersheim u. R. A. Buchanan, J. Chem. Phys. **42**, 1468 [1965].
- <sup>16</sup> P. Debye, Polare Moleküle, S. Hirzel, Leipzig 1929.
- <sup>17</sup> W. Lyon u. E. Kinsey, Phys. Rev. **61**, 482 [1942].
- <sup>18</sup> H. Boutin, H. Prask u. G. J. Safford, J. Chem. Phys. **42**(2), 1469 [1965].
- <sup>19</sup> H. Eyring, J. Chem. Phys. **4**, 283 [1936].
- <sup>20</sup> F. C. Frank, Trans. Faraday Soc. **32**, 1634 [1936].
- <sup>21</sup> W. Kauzmann, Rev. Mod. Physics **14**, 12 [1942].