

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

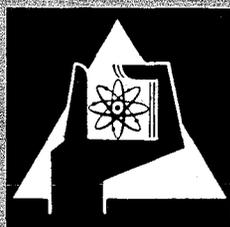
Oktober 1971

KFK 1497

Institut für Angewandte Kernphysik

Gitterdynamik von  $D_2O$ -Eis Ih

B. Renker



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

**Als Manuskript vervielfältigt**

**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Oktober 1971

KFK 1497

Institut für Angewandte Kernphysik

Gitterdynamik von  $D_2O$  - Eis Ih <sup>1]</sup>

von

Burkhard Renker

<sup>1]</sup> Von der Fakultät für Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## ABSTRACT

Phonon dispersion curves for hexagonal  $D_2O$  - ice have been measured by inelastic neutron scattering at  $90^\circ K$  along the  $[11\bar{2}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$  and  $[0001]$  directions. A Born v. Kármán - and a valence force model are fitted to the measured data. The Born v. Kármán model employs 5 and the valence force model 2, 4 or 5 independent force constants. For the most common case the bonds parallel and oblique to the c-axis and the corresponding angles are assumed to be independent and an isotropic averaged dipol-dipol interaction up to the second neighbours is taken into account. A completely reduced form of the dynamical matrix is presented. In addition to the fitted values of the force constants the results of the model calculations using the measured elastic constants of Mitzdorf and Helmreich [ $D_2O$ ], Proctor and Dantl [both  $H_2O$ ] are presented. Except the measurements of Dantl considerable differences between the force constants of the bonds parallel and oblique to the c-axis are found in all other calculations. These results are discussed together with Dantls hypothesis of a polar structure of hexagonal ice which depends on the age of the crystals.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Phononendispersion im hexagonalen  $D_2O$  - Eis wurde durch inelastische Neutronenstreuung entlang der  $[11\bar{2}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$  und  $[0001]$  Symmetrierichtungen bei  $90^\circ K$  gemessen. Ein Born v. Kármán - und ein Valenzkraftmodell werden an die gemessenen Daten angepaßt. Die Rechnung mit dem Born v. Kármán Modell benutzt 5 und die mit dem Valenzkraftmodell wahlweise 2, 4 oder 5 unabhängige Kraftkonstanten. Im allgemeinsten Fall werden dabei Bindungen parallel und schräg zur c-Achse und die zugehörigen Valenzwinkel als unabhängig voneinander angenommen, und eine isotrope, gemittelte Dipol - Dipol Wechselwirkung wird bis zu den zweiten Nachbarn berücksichtigt. Die algebraischen Ausdrücke für die Elemente der dynamischen Matrix in einer vollständig reduzierten Form werden im Anhang angegeben. Neben den angepaßten Kraftkonstanten werden die aus den von Mitzdorf und Helmreich [ $D_2O$ ], Proctor und Dantl [beide  $H_2O$ ] gemessenen elastischen Konstanten berechneten Kraftkonstanten angegeben. Mit Ausnahme der Dantl'schen Messungen werden in allen anderen Rechnungen beträchtliche Unterschiede zwischen den Kraftkonstanten für die Bindungen parallel und schräg zur c-Achse gefunden. Diese Ergebnisse werden zusammen mit Dantls Hypothese einer vom Alter der Eiskristalle abhängigen polaren Struktur diskutiert.



<u>Inhalt:</u>	Seite
I. Einführung	1
II. Struktur und Bindungsenergie des hexagonalen Eis I	4
2.1. Die Struktur von $D_2O$ Eis I h	4
2.2. Die Wasserstoffbrückenbindung im Eis	8
III. Die Messung von Phononen mit inelastischer Neutronenstreuung	9
3.1. Die inelastische Neutronenstreuung in der 1-Phononen Näherung	9
3.2. Prinzip der Messung	11
3.3. Die Bedeutung des Strukturfaktors für die Messung	14
3.4. Fokussierung der gestreuten Neutronengruppen	14
3.5. Die Energiebestimmung der gestreuten Neutronen mit der Flugzeitmethode	16
3.6. Der experimentelle Aufbau	18
3.7. Ergebnisse der Phononen Messung am $D_2O$ - Eis I h.	21
3.8. Die Zustandsdichte der Phononen	25
IV. Modellrechnungen für hexagonales Eis	28
4.1. Grundlagen der Gitterdynamik - dynamische Matrix	28
4.2. Überblick über bisherige Arbeiten	29
4.3. Benutzte Näherungen für die Modellrechnungen	30
4.4. Anpassung mit einem Born von Kármán-Modell	31
4.4.1. Kräftetensoren und dynamische Matrix	31
4.4.2. Polarisierung der Gitterschwingungen	36
4.4.3. Bestimmung der Kraftkonstanten	38
4.4.4. Zusammenhang der Kraftkonstanten mit den elastischen Konstanten	39
4.5. Die Beschreibung mit einem Valenzkraftmodell	40
V. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse	45
5.1. Ergebnisse der Born von Kármán Rechnung	45
5.2. Ergebnisse der Beschreibung mit dem Valenzkraftmodell	47
5.3. Diskussion der Ergebnisse	50
VI. Zusammenfassung	60
VII. Anhang	62
VIII. Literaturverzeichnis	71



## I. Einführung

$H_2O$  gehört zu den einfachsten Molekülen. Die physikalischen Eigenschaften des kondensierten Eises weisen jedoch so viele Besonderheiten auf, daß sie teilweise auch heute noch nicht in allen Einzelheiten verstanden werden.

Das Phasendiagramm von Eis enthält 9 bis heute bekannte Modifikationen. Nur in den Phasen II, VIII und IX sind die Protonen geordnet. In allen übrigen sind sie überwiegend statistisch auf die möglichen Plätze verteilt. Bei den elektrischen Eigenschaften fällt besonders die große protonische Leitfähigkeit auf, die vergleichbar ist mit derjenigen von Elektronen in Halbleitern. Das dynamische Verhalten ist gekennzeichnet durch die Translations- und Torsionsschwingungen und innere Schwingungen der Moleküle. Einen Überblick über die Eigenschaften von Wasser und Eis geben u.a. Fletcher [1970] und Eisenberg und Kauzmann [1969]. Zahlreiche Arbeiten zu den einzelnen Sachgebieten sind in dem Konferenzbericht Riehl, Bullemer und Engelhard [1969] zu finden.

Die Gitterdynamik des bei Normaldruck stabilen hexagonalen  $D_2O$ -Eis I ist Thema dieser Arbeit. Da das hexagonale Eis zu den Phasen mit Orientierungsunordnung gehört, ist eine Beschreibung durch Normalschwingungen kompliziert. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Schwerpunkte der Moleküle nahezu auf Gitterplätzen liegen, daß aber die Orientierung der Moleküle relativ zum Gitter irregulär ist.

Leichter zu lösen ist dieses Problem für die translatorischen Gitterschwingungen. Da die Abweichungen der Molekülschwerpunkte von den Gitterpunkten klein sind, können diese Gitterschwingungen in guter Näherung wie die eines idealen Kristalls behandelt werden. In diesem Fall läßt sich für das hexagonale Eis eine Einheitszelle angeben, die 4 Moleküle enthält. Wir erwarten dann eine Dispersion der Gitterschwingungen, wobei sich die einzelnen Schwingungen auf 3 akustische und 9 optische Zweige verteilen. Phononen als einzelne Quanten dieser Schwingungen können extern angeregt oder vernichtet werden. Ihre Messung gibt direkten Aufschluß über die Kraftkonstanten der Bindungen zwischen den Molekülen, und die Intensität der Streuung enthält Information über die einzelnen Schwingungsamplituden.

Die inelastische Neutronenstreuung ist hier die leistungsfähigste experimentelle Methode, da Anregungen mit beliebigem Impuls  $\vec{q}$  erzeugt oder vernichtet werden können und so  $\hbar\omega[\vec{q}]$  direkt gemessen wird. Optische Experimente geben sehr viel weniger Information, da sie normalerweise nur Anregungen mit  $q \approx 0$  gestatten. Bei Kristallen mit Orientierungsunordnung können zwar ebenfalls alle Frequenzen [auch  $q \neq 0$ ] angeregt werden, aber der Zusammenhang des gemessenen Spektrums mit der Zustandsdichte ist kompliziert und kann bisher nur grob durch einen Intensitätsfaktor  $I[\omega] \sim \omega^{-2}$  beschrieben werden [Whalley 1967].

Untersuchungen am hexagonalen Eis wurden bisher mit Raman [R]- und Infrarot [IR]-Spektroskopie / 1 - 5 / und an polykristallinen Proben mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung [N] / 6 - 11 / durchgeführt.

Zusätzlich wurde versucht, die gemessenen Spektren durch dynamische Modelle zu erklären / 12 - 22 /. Die Modelle / 12 - 15 / benutzen alle Kräftetensoren, die zuerst von Penny für die hexagonale Symmetrie angegeben wurden. In anderen Modellrechnungen / 17 - 20 / werden interne Koordinaten und insgesamt zwei Kraftkonstanten für eine Elongation in Richtung der Bindung und eine Deformation des Valenzwinkels benutzt. Die Werte dieser Kraftkonstanten werden aus der Zuordnung von berechneten und gemessenen IR- und R-Frequenzen an den kritischen Punkten bestimmt. Dabei konnten Schwingungen oberhalb ca.  $230 \text{ cm}^{-1}$  nicht erklärt werden. Die Arbeiten / 21 - 22 / beschreiben die dem Eisgitter sehr ähnliche Wurzitstruktur und geben Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten und den Frequenzen bei  $q = 0$  an. Für einen in c-Richtung geordneten Eis-Kristall konnte Faure / 23 / die Linien im R-Spektrum den nach / 22 / berechneten Frequenzen zuordnen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal der größte Teil der Dispersionskurven für die Hauptsymmetrierichtungen gemessen.

- 
1. Faure [1969], R
  2. Taylor und Whalley [1964], R
  3. Bertie und Whalley [1964], [1967], IR
  4. Bertie, Labbé und Whalley [1969], IR
  5. Ockman [1958] Zusammenfassung aller früheren R- und IR-Daten

Zusätzlich wurde versucht, die gemessenen Kurven mit verschiedenen Modellen durch angepaßte Kraftkonstanten zu beschreiben. Das geschieht in Kap. 4.4. und 5.1. mit einem Born von Kármán-Modell mit Hilfe der von Penny angegebenen Kräftetensoren und in Kap. 4.5. und 5.2. mit einem in 3 Schritten erweiterten Valenzkraftmodell. Die erste Rechnung benutzt das Modell von Kahane mit 2 Kraftkonstanten. Dieses wird in einer zweiten Rechnung auf 4 Kraftkonstanten erweitert, indem die Bindungen parallel und schräg zur c-Achse und die entsprechenden Valenzwinkel als unabhängig angenommen werden. In einem dritten Schritt wird dieses Modell durch eine langreichweitige Wechselwirkung ergänzt. Berücksichtigt werden in dieser Modellrechnung alle 1. und 2. Nachbarn.

- 
6. Larson und Dahlborg [1962], N
  7. Golikov, Zukovskaja, Sapiro, Skatula und Janik [1964], N
  8. Harling [1968], N
  9. Burgman [1968], N
  10. Prask, Boutin und Yip [1968], N
  11. Renker und v. Blanckenhagen [1968], N
  12. Penny [1948]
  13. Forslind [1954]
  14. Nakahara [1968]
  15. Renker und v. Blanckenhagen [1968]
  16. Kahane [1962]
  17. Faure und Kahane [1967], [1968]
  18. Faure [1969]
  19. Bertie und Whalley [1967]
  20. Kyogoku [1960]
  21. Tsuboi [1964]
  22. Nusimovici und Balkanski [1970]
  23. Faure [1970]

## II. Struktur und Bindungsenergie des hexagonalen Eis I

### 2.1 Die Struktur von $D_2O$ - Eis Ih

Seit den ersten Untersuchungen mit Röntgenstrahlen von Rinne [1917] und Bragg [1922] gibt es eine große Anzahl von Arbeiten über die Gitterstruktur des Eises. Die Ergebnisse dieser Arbeiten wurden von Lonsdale [1958] und Owston [1958] zusammengefaßt. Danach hat Eis bis  $273^{\circ}K$  und Atmosphärendruck eine hexagonale Struktur. Unter  $193^{\circ}K$  kann eine kubische Form mit Diamantstruktur und unterhalb von ca.  $113^{\circ}K$  eine amorphe Form erzeugt werden. Die oberhalb  $193^{\circ}K$  stabile hexagonale Form wird aber auch beim Abkühlen auf Stickstofftemperatur beibehalten [Ziegler 1962]. Bei höheren Drucken sind insgesamt 9 stabile Phasen bekannt. Die Abb. 1 zeigt Einzelheiten des Phasendiagramms.

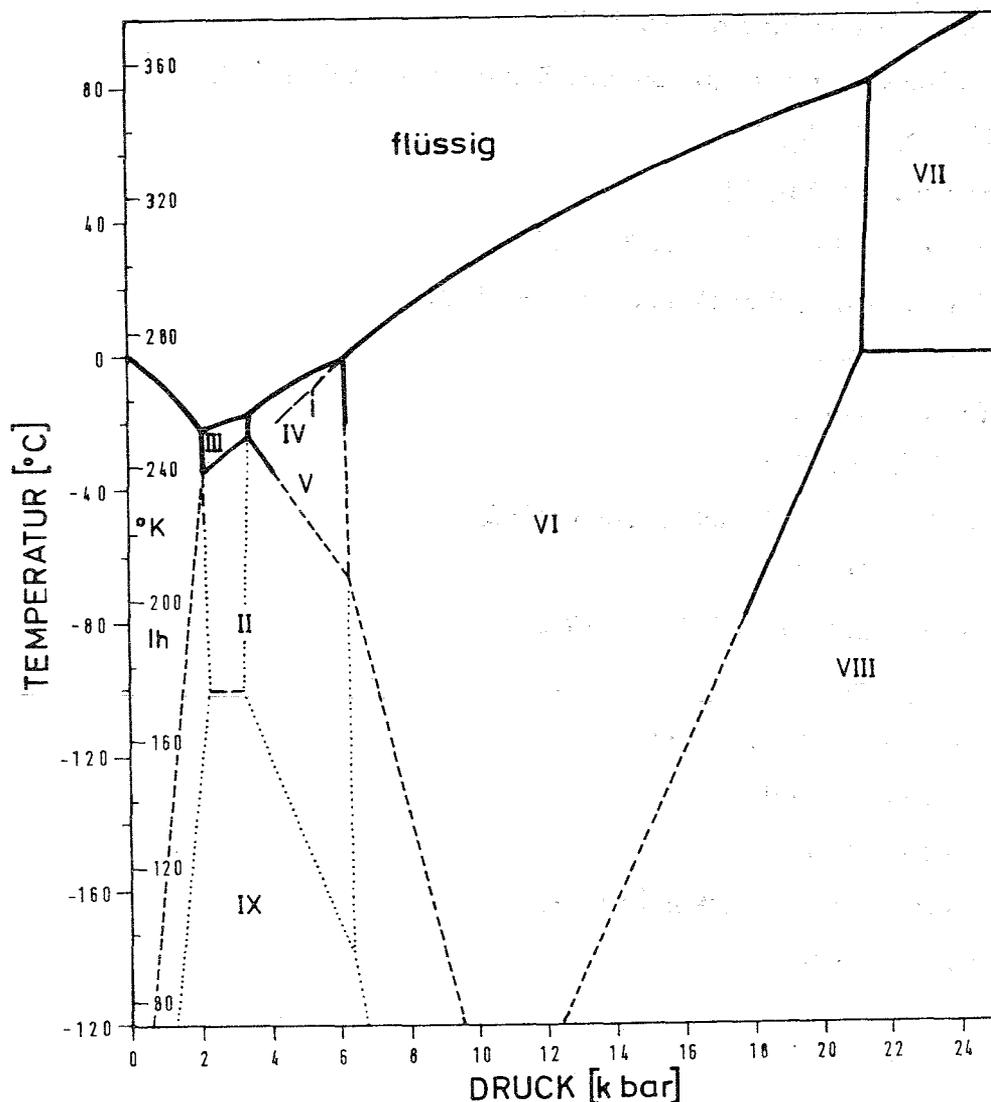


Abb. 1: Phasendiagramm von Eis (nach E. Whalley 1969)

Im hexagonalen Eis sitzt jedes O-Atom im Zentrum eines Tetraeders, das durch die 4 nächsten O-Nachbarn gebildet wird [Abb.2]. Das Verhältnis  $c/a$  weicht nach Peterson und Levy [1956] bei 223°K für  $D_2O$  ca. 0.2% von 1.633 [ideales Tetraeder] ab. Die Symmetriegruppe für die O-Atome ist  $D_{6h}^4$ .

Für die Anordnung der Protonen bzw. Deuteronen wurden eine Reihe von Modellen diskutiert. Bei Barnes [1929] sitzt je ein Proton auf der Mitte einer O-O Verbindungslinie. Wesentliche Voraussetzung für eine Vereinbarkeit mit experimentellen Ergebnissen ist jedoch die Erfüllung der Bernal Fowler-Regeln. Danach bleiben beim Bilden der Brückenbindungen die individuellen Wassermoleküle erhalten. Auf jeder O-O Verbindungslinie gibt es zwei stabile Lagen für ein Proton, wobei aber immer nur eine besetzt ist. Bernal und Fowler [1933] nehmen noch eine geordnete Struktur für die Protonen an. Wegen seiner guten Übereinstimmung mit den meisten Experimenten wird heute das statistische Modell von Pauling [1935] allgemein akzeptiert. In diesem Modell sind die Bernal Fowler Regeln erfüllt, die Protonen aber insgesamt statistisch auf die möglichen Gitterplätze verteilt. Bestätigt wurde dieses Modell durch Paulings Erfolg bei der Berechnung der Nullpunksentropie:

Ein Eiskristall mit  $N$  Molekülen enthält  $2N$  O-H...O Bindungen.

Entsprechend der beiden Möglichkeiten der Protonenanordnung innerhalb einer Bindung ergeben sich  $2^{2N}$  Konfigurationen. Da nur 6 der 16 möglichen Anordnungen von 4 Protonen um ein O-Atom " $H_2O$ " ergeben, ergibt sich die Gesamtzahl der Konfigurationen zu

$$W = 2^{2N} \cdot \left[\frac{6}{16}\right]^N = \left[\frac{3}{2}\right]^N$$

Pauling nahm nun an, daß sich diese Konfigurationen bezüglich ihrer Energie nur wenig unterscheiden, so daß bei hohen Temperaturen alle Anordnungen fast gleich wahrscheinlich sind. Beim Abkühlen werden die Änderungen in der Orientierung eines Moleküls immer seltener, so daß der bei höheren Temperaturen ungeordnete Zustand "einfriert". Damit folgt für die Nullpunksentropie:

$$S_0 = k \ln W = 0.805 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$$

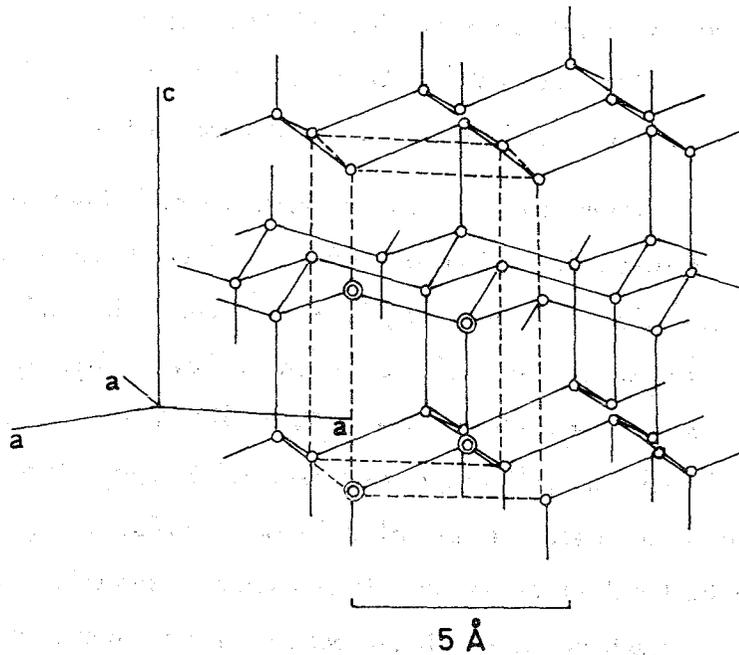


Abb. 2a: Anordnung der O-Atome in Eis Ih. Die Einheitszelle (gestrichelt) enthält 4 Moleküle (nach Owston 1958).

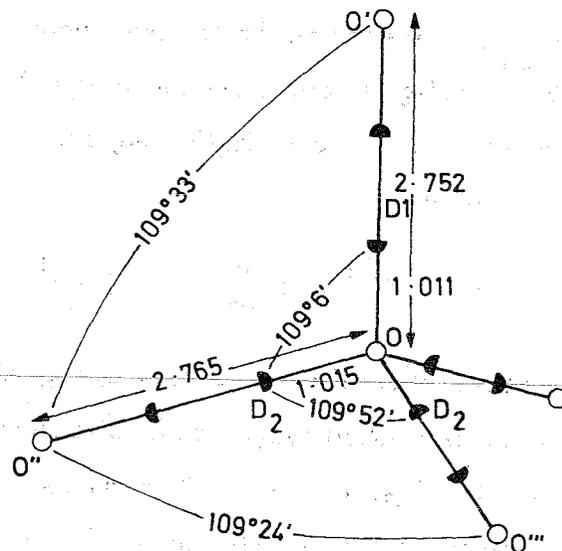


Abb. 2b: Abstände zwischen den Atomen in D<sub>2</sub>O-Eis Ih bei -50°C (nach Peterson und Levy 1957).

Der Wert stimmt mit dem experimentellen Wert für  $\text{H}_2\text{O}$  :  $0.82 \pm 0.15$  [Giauque und Stout 1936] und dem für  $\text{D}_2\text{O}$  :  $0.77 \pm 0.1 \text{ cal. Mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$  [Long und Kemp 1936] gut überein. Onsager und Dupuis [1960] wiesen als erste darauf hin, daß dieser Wert nur eine untere Grenze für den richtigen Wert sein kann, und Nagle [1966] berechnete  $S_0$  zu  $0.8145 \pm 0.0002 \text{ cal. Mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ .

Die folgenden Experimente bestätigen das statistische Modell in seinen wesentlichen Punkten: Elektronenbeugung [Shimaoka 1960], IR- und Ramanspektroskopie, der hohe Wert der statischen DK im hexagonalen Eis und die Neutronenbeugung am  $\text{D}_2\text{O}$ -Eis von Peterson und Levy [1957]. Sie finden das statistische Modell bestätigt, lassen aber als Unsicherheit einen geordneten Zustand in c-Richtung für maximal 20% der Deuteronen zu. Während die von Rundle [1955] vorgeschlagene polare Struktur eindeutig den von ihnen gemessenen Intensitäten widerspricht, ist eine von Gränicher [1956] diskutierte Struktur polarer Bereiche, die im Mittel gleich häufig parallel und antiparallel zur c-Achse orientiert sind, mit ihren Messungen vereinbar. Die am  $\text{H}_2\text{O}$  - und  $\text{D}_2\text{O}$  - Eis gemessene Nullpunksentropie ist deshalb das bisher stärkste Argument für das statistische Modell. Ein Ordnungs- Unordnungsübergang bei tiefen Temperaturen kann nach Whalley [1968, 1969] auf Grund der Messungen von  $\epsilon_\infty$  im Eis Ih ausgeschlossen werden.

Andererseits gibt es Experimente, die darauf hindeuten, daß das statistische Modell möglicherweise doch nur eine im groben richtige Beschreibung liefert. Anomalien im Temperaturbereich von  $90 - 120^\circ\text{K}$ , die auf einen Zustand teilweiser Protonenordnung hinweisen, wurden gemessen von:

Giauque und Stout [1936], Pick [1968] in der spezifischen Wärme, von Helmreich und Bullemer [1968] in den elastischen Konstanten, von Bishop und Glen [1968], Mascarenhas [1968] und Glockmann [1968] beim Einfrieren elektrischer Ladung und Polarisation, von Kahane [1962] in der Doppelbrechung und von Dengel et al. [1964] in der statischen Dielektrizitätskonstante.

Ein wichtiges Ergebnis ist die bei Dichtemessungen festgestellte Alterung von Eis [Dantl und Gregora 1968]. Die zuerst von Dantl [1967] benutzte Hypothese, daß "junges Eis" nach der Zucht eine polare Struktur besitzt, die erst durch einen

Alterungsprozeß in die statistische Konfiguration übergeführt wird, kann widersprüchliche experimentelle Ergebnisse beim piezoelektrischen Verhalten und bei den elastischen Konstanten erklären. Die Dantlsche Hypothese wird im Kap. 5.3 der vorliegenden Arbeit noch genauer diskutiert.

## 2.2. Die Wasserstoffbrückenbindung im Eis

Der wesentliche Teil der Bindungsenergie im Eis beruht auf der H-Brückenbindung zwischen benachbarten Molekülen. Eine in sich geschlossene, quantitative Beschreibung dieser Bindung ist bis heute noch nicht möglich. Ansätze zu ihrer Beschreibung lassen sich in 5 Gruppen einteilen:

- 1 Elektrostatische Theorien [z.B. Lennard-Jones und Pople 1951]
- 2 "Valence bond" - Theorie [Coulson 1957]
- 3 "Charge transfer" - Theorien [z.B. Bartoz 1965]
- 4 "Molecular Orbit" - Theorien [z.B. Murthy und Rao 1968]
- 5 Empirische Potentiale [z.B. Lippincott, Schröder 1955]

Die erste theoretische Arbeit von Pauling [1928] basierte auf der Idee, daß das Proton mit einem  $1s$  Elektron nur eine kovalente Bindung eingehen kann. Damit wurde die O-H...O Bindung auf eine rein elektrostatische Wechselwirkung zurückgeführt. Die elektrostatischen Modelle setzen aber voraus, daß die Ladungsverteilung der Komponenten O-H und O durch die Bindung nicht beeinflußt werden. Die Tatsache, daß der Abstand O-O kleiner ist als die Summe der van der Waalsradien [Pimentel und Mac Clellan [1969]] zeigt, daß eine zusätzliche Kraft vorhanden sein muß, die der daraus resultierenden Abstoßung entgegen wirkt. Die Modelle 2 - 5 berücksichtigen daher alle einen kovalenten Anteil bei der Bindung. Die folgenden vier Arten der Wechselwirkung sind beim Bilden der O-H...O Bindung von Bedeutung: [Die in Klammer angegebenen Werte der Wechselwirkungsenergien in Kcal/Mol wurden von Coulson [1957] für Eis berechnet]:

- a. Elektrostatische Kräfte [ + 6 ]
  - b. Kurzreichweitige Abstoßung [ -8.4 ]
  - c. Ladungstransfer [ + 8 ]
  - d. Polarisationskräfte [ + 3 ]
- [Summe = + 8.6, experimentell : 6.1]

Die Theorien 2 - 4 geben zwar ein gutes qualitatives Bild, aber eine befriedigende quantitative Beschreibung der H-Brückenbildung ist bisher nur mit empirischen Potentialen möglich. Lippincott und Schröder [1955] gelang es, die insgesamt 10 Konstanten in ihrer Potentialformel so zu bestimmen, daß experimentelle Werte wie die Abhängigkeit des O-H- Abstandes, der Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_{OH}$  und der Bindungsenergie vom O-O Abstand gut wiedergegeben werden.

### III. Die Messung von Phononen mit inelastischer Neutronenstreuung

#### 3.1. Die inelastische Neutronenstreuung in der 1-Phononen-Näherung

Die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Gitterschwingungen wird durch die Erzeugung oder Vernichtung einer Anzahl von Phononen beschrieben. Nach Sjölander [1958] kann der doppelt differentielle Streuquerschnitt durch eine Entwicklung nach solchen Phononenprozessen dargestellt werden. Werden in dieser Entwicklung die Mehrphononenprozesse vernachlässigt, so lautet der Streuquerschnitt für die kohärente 1-Phononen-Streuung [vergl. z.B. Gurevich und Tarasov [1968]]

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right|_{\text{coh}}^{\text{1-Phonon}} = \frac{[2\pi]^3 k}{V k_o} \left\{ \frac{\hbar}{2ZN_1} \sum_{\vec{q}_s} \frac{1}{\omega_{\vec{q}_s}} \left| \sum_i \frac{b_{\text{coh}}}{\sqrt{M_i}} e^{-W_i} [\vec{\kappa} \cdot \vec{p}_i^{\vec{q}_s}] e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \right\}$$

$$\left[ n[\omega_{\vec{q}_s}] + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right] \cdot \delta [E \pm \hbar \omega_{\vec{q}_s}] \cdot \delta [\vec{\kappa} \pm \vec{q} - \vec{G}] \quad [3.1]$$

Dabei bedeuten:

- $\vec{k}_0, \vec{k}$  : Impuls der ein-, ausfallenden Neutronen
- $\vec{\kappa}$  : Impulsübertrag bei der Streuung :  $\vec{\kappa} = \vec{k}_0 - \vec{k}$
- $\vec{q}$  : Wellenzahlvektor des Phonons
- $\vec{G}$  : reziproker Gittervektor
- $\vec{P}$  : Polarisationsvektor des Phonons
- $\vec{r}$  : Ortsvektor für ein Atom in der Einheitszelle
- $s$  : Index für einen Zweig in der Dispersion
- $M_i$  : Masse der Atome
- $Z$  : Anzahl der Atome in der Einheitszelle
- $N_1$  : Anzahl der Einheitszellen
- $b_{\text{coh}}$  : kohärente Streulänge
- $W_i$  : Debye-Waller Faktor
- $n[\omega_{\vec{q}s}]$  : Besetzungsfaktor

Das positive Vorzeichen in Gl. [3.1] gilt für die Erzeugung von Phononen.

Man sieht an dem Auftreten der  $\delta$ -Funktionen, daß bei der Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons Energie- und Impulssatz erfüllt sind. Die Intensität der gestreuten Neutronen hängt dabei im wesentlichen von dem Ausdruck in der geschweiften Klammer - dem Betragsquadrat des Strukturfaktors - ab. Darin beschreibt die Summe über die Phasenfaktoren anschaulich die Interferenz der von den einzelnen Gitterbausteinen ausgehenden Streuwellen, und das Skalarprodukt  $[\vec{\kappa} \cdot \vec{p}]$  drückt aus, daß nur solche Gitterschwingungen angeregt werden können, bei denen der Vektor der Schwingungsamplitude nicht senkrecht auf  $\vec{\kappa}$  steht.

Die Kenntnis des Strukturfaktors wird, wie in Kap. 3.3. gezeigt wird, für die Phononenmessung an Kristallen mit mehreren Atomen in der Einheitszelle benötigt.

### 3.2. Prinzip der Messung

Die Gl. [3.1] zeigt, daß bei Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons die Erhaltungssätze für Energie und Impuls erfüllt sind:

$$E = E_0 - E_1 = \pm \hbar \omega_{\vec{q}_s} \quad [3.2]$$

$$\hbar \vec{\kappa} = \hbar [\vec{k}_0 - \vec{k}_1] = \vec{G} \pm \vec{q} \quad [3.3]$$

Im Experiment werden Neutronen der Energie  $E_0$  auf die Streuprobe geschossen, und die Energie der gestreuten Neutronen  $E_1$  wird gemessen. Ist die Streuprobe ein Einkristall, so liegt die Richtung des übertragenen Impulses  $\vec{\kappa}$  bezüglich der Gitterebenen fest und die Gl. [3.2, 3.3] sind nur für wenige durch die Dispersionsbeziehung  $\omega = \omega[\vec{q}]$  erlaubte  $\omega_{\vec{q}_s}$  erfüllbar. Aus dem Auftreten einer Streuung kann dann eindeutig auf Frequenz und Wellenvektor des angeregten Phonons geschlossen werden.

Übersichtlich ist eine Darstellung der Streuprozesse im reziproken Gitter. In der Abb. 3a ist das reziproke Gitter für einen HCP Kristall für die Ebene senkrecht zur c-Achse  $[\vec{b}_1 \vec{b}_2]$  und eine dazu senkrechte Ebene  $[\vec{b}_2 \vec{b}_3]$  zusammen mit der Brillouinzone [Abb. 3b] gezeichnet. Die Abb. 4 zeigt als Beispiel die Messung eines longitudinalen akustischen Phonons in der  $[11\bar{2}0]$  Richtung mit  $q/q_{\max} = 0.79$  und  $\omega = 2.52 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$ . Gemessen wurde am  $[22\bar{4}0]$  Punkt des reziproken Gitters. Aus der Modellrechnung, auf die in Kap. 4.4. näher eingegangen wird, war der ungefähre Wert von  $\hbar \omega_{\vec{q}_s}$  bekannt, so daß zum bekannten  $k_0 = 4.501 \text{\AA}^{-1}$  nach Gl. [3.2]  $k_1 = 3.503 \text{\AA}^{-1}$  berechnet wurde. Nach dem Einzeichnen von  $\vec{q}$  können die Einstellwinkel, bei denen Gl. [3.3] erfüllt ist, relativ zu dem ebenfalls eingezeichneten  $[22\bar{4}0]$  Braggreflex bestimmt werden.

Da in einem Winkelbereich von  $5.4^\circ$  mit einem Abstand von  $0.9^\circ$  gemessen wurde, kann bei der Auswertung dasjenige Phonon bestimmt werden, das der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung am nächsten liegt, oder der Wert von  $\omega_{\vec{q}_s}$  kann aus dem Schnittpunkt des gemessenen Teils der Streufläche mit der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung bestimmt werden.

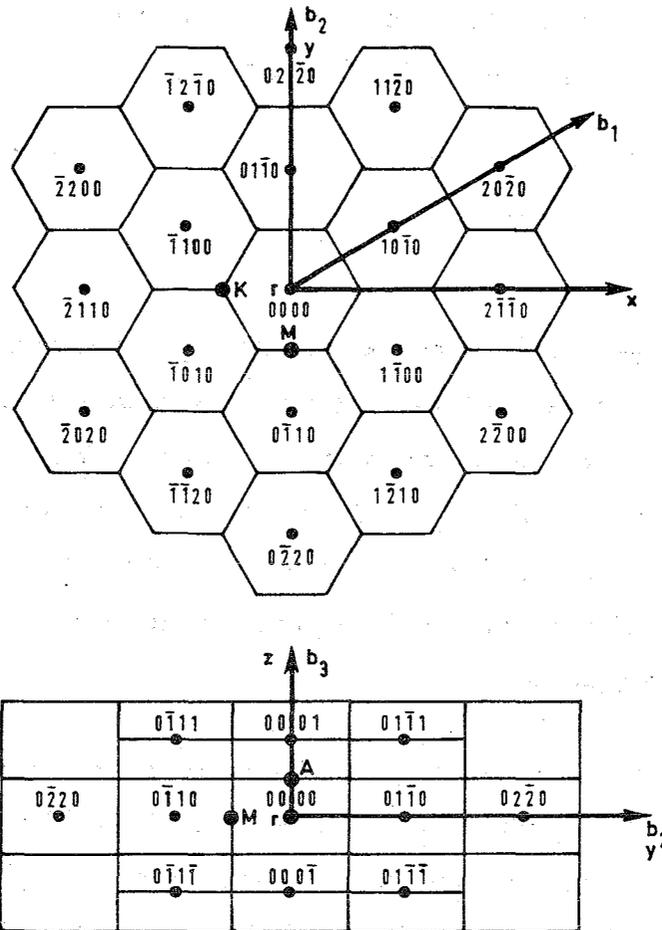


Abb. 3a:  $(b_1, b_2)$  und  $(b_2, b_3)$  Ebenen des reziproken Gitters von Eis Ih

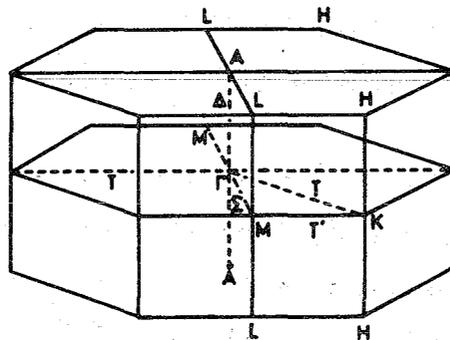


Abb. 3b: Brillouinzone für ein HCP-Gitter mit Symmetrie-Punkten und Richtungen

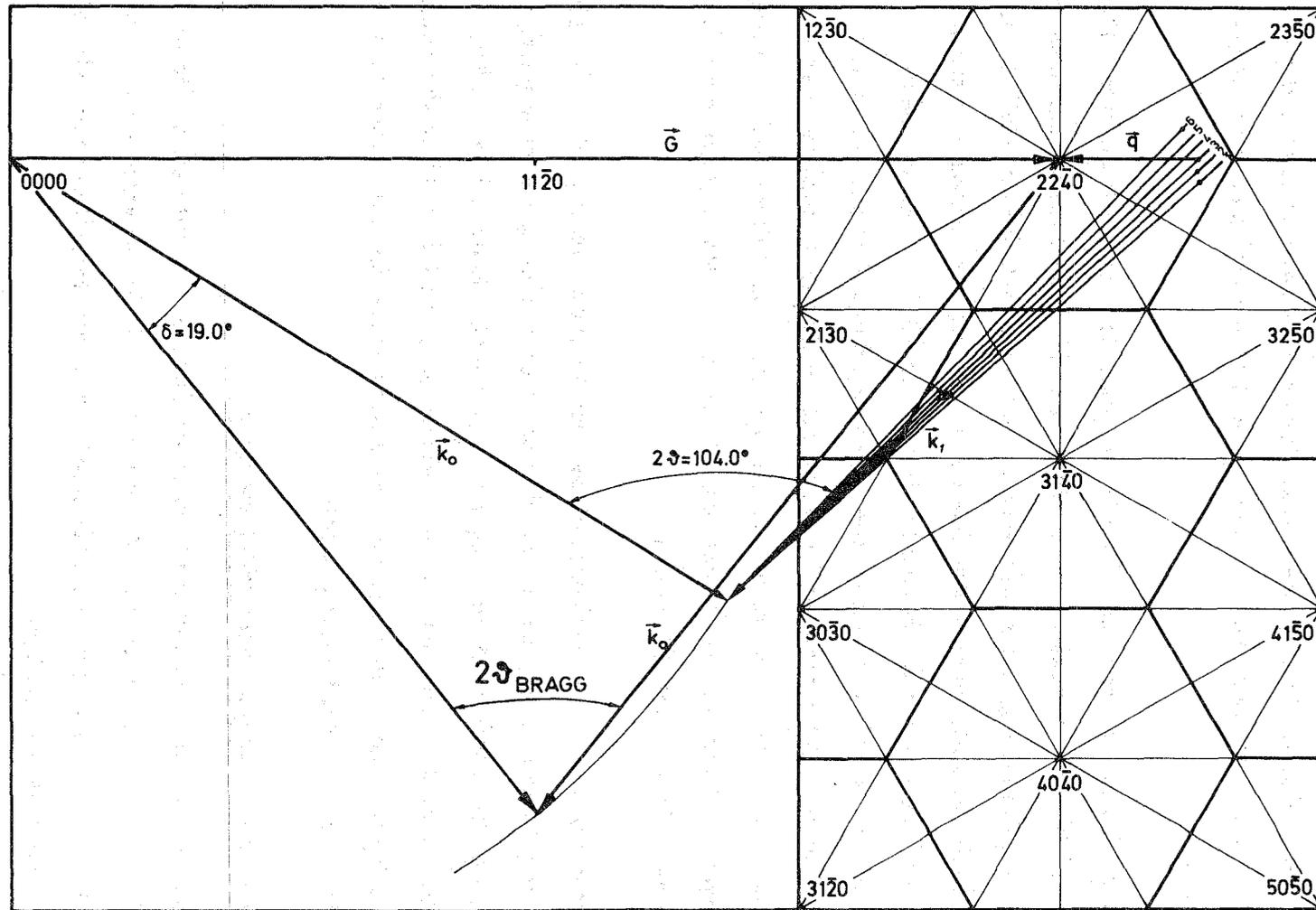


Abb. 4 : Messung eines Phonons ( $q/q_{\text{max}} = 0.79$  und  $\omega = 2.52 \cdot 10^{13} \text{S}^{-1}$ ) in  $[11\bar{2}0]$  Richtung

### 3.3. Die Bedeutung des Strukturfaktors für die Messung

Der in Gl. [3.1] enthaltene Strukturfaktor für die Neutronenstreuung entspricht den Auswahlregeln in einem optischen Experiment. Bei einem Kristall mit mehreren Atomen in der Einheitszelle hängt der Strukturfaktor von dem reziproken Gitterpunkt und für die inelastische Streuung noch außerdem in komplizierter Weise von  $\vec{q}$  und  $s$  ab.

Die Messung wird so vorgenommen, daß der Strukturfaktor und damit die Intensität der gestreuten Neutronen maximal ist. Zusätzlich muß bei der Messung benachbarter Zweige die Einstellung so gewählt werden, daß der Strukturfaktor möglichst nur für einen Zweig groß ist, damit beide Zweige unabhängig voneinander gemessen werden. Bei Messungen mit der Flugzeitmethode [Kap. 3.5] werden oft mehrere Phononen in einer Messung gefunden. Die Zuordnung dieser Phononen kann durch die Berechnung der Strukturfaktoren für die einzelnen Zweige kontrolliert werden. Die Strukturfaktoren hängen vor allem von der Symmetrie des Gitters und nur wenig von den genauen Werten der Kraftkonstanten ab, so daß die Meßergebnisse durch ihre Benutzung nicht beeinflußt werden.

Für die Berechnung des Strukturfaktors bei der inelastischen Streuung ist die Kenntnis der Polarisationsvektoren, die nur durch eine Modellrechnung bestimmt werden können, nötig. Bei der Phononenmessung am  $D_2O$  wurden daher mit dem in Kap. 4.4. beschriebenen Modell Dispersion und Strukturfaktoren [nach Gl. 3.1] für die einzelnen Gitterschwingungen vorausberechnet, und danach wurde die Spektrometereinstellung für ein bestimmtes Phonon gewählt.

### 3.4. Fokussierung der gestreuten Neutronengruppen

Zur Berechnung der Neutronenintensität in einem Streuexperiment muß an Stelle der  $\delta$ -Funktionen in Gl. [3.1] über die Auflösungsfunktion des Spektrometers integriert werden. Nach Waller und Froman [1952] enthält dann der doppelt differentielle Streuquerschnitt den zusätzlichen Term

$$\frac{1}{\left| 1 - \frac{\hbar}{2E_1} \vec{k}_1 \cdot \text{grad } \omega_{\vec{q}s} \right|} = |J_s|^{-1} \quad [3.4]$$

$J_s$  wird als Jacobifaktor bezeichnet.  $|J_s|^{-1}$  ist dann groß, wenn die Streugeometrie so gewählt wird, daß bei einer Änderung von  $\vec{k}_1$  sich  $\vec{q}$  und  $\omega_{\vec{q}s}$  gerade so ändern, daß die Interferenzbedingungen nach Gl. [3.13 , 3.14] erfüllt bleiben. Bei der Messung wurde der Jacobifaktor nicht zur Intensitätsverbesserung ausgenutzt, da eine Unschärfe in  $k_1$  eine Verbreiterung der Phononlinie im Spektrum der gestreuten Neutronen bedeutet. So weit es möglich war, wurde versucht, eine Fokussierung bezüglich  $k_1$  zu erreichen:

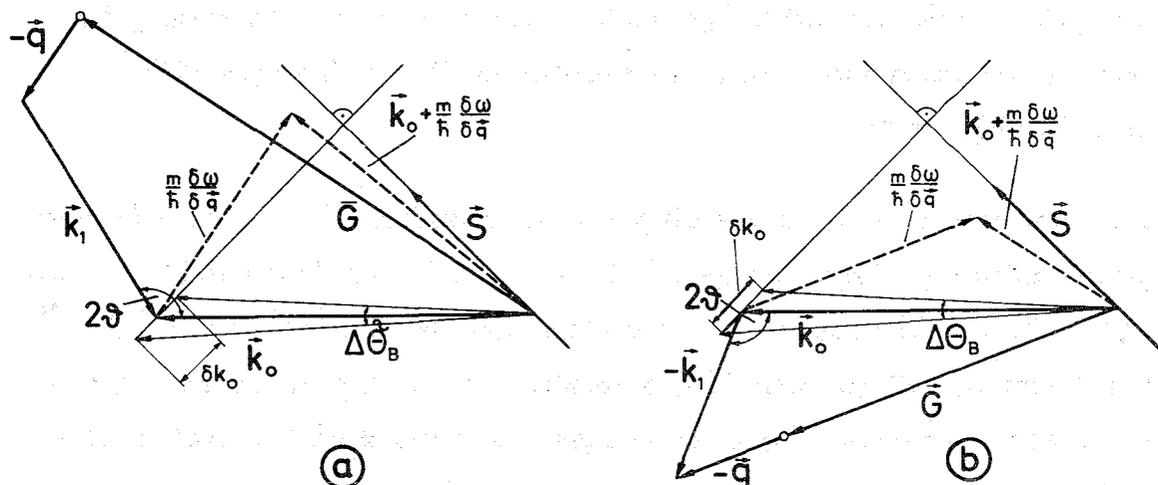


Abb. 5: Fokussierende Einstellung für ein transversales (a)- und ein longitudinales (b) akustisches Phonon

Halten wir  $\vec{k}_1$  konstant, so erfolgt durch Differenzieren der Gl. [3.2 , 3.3]

$$\left[ \frac{\partial \omega}{\partial q} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \right] \cdot \delta \vec{k}_0 = 0 \quad [3.5]$$

Da  $\delta \vec{k}_0$  immer senkrecht zum reziproken Gittervektor  $\vec{S}$  des Monochromatorkristalls ist, muß gelten

$$\left[ \frac{\partial \omega}{\partial q} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \right] // \vec{S} \quad [3.6]$$

Diese Bedingung kann bei Messungen entlang einer bestimmten Symmetrielinie nur angenähert erfüllt werden. Die Abb. 5 zeigt für ein transversales [a] und ein longitudinales [b] akustisches Phonon  $\left[ \frac{\partial \omega}{\partial q} > 0 \right]$  die fokussierende Einstellung.

### 3.5. Die Energiebestimmung der gestreuten Neutronen mit der Flugzeitmethode

Bei der Flugzeitmethode ist es erforderlich, den einfallenden monochromatischen Strahl zu pulsen, um aus der gemessenen Flugzeit der Neutronengruppen deren Energie bestimmen zu können. Dabei mißt man mit jeder Spektrometereinstellung das Spektrum aller vom Kristall gestreuter Neutronengruppen. Zur Pulsung des monochromatischen Strahls wurde ein statistischer Chopper [Beckurts 1966, Gompf 1970] benutzt.

Die Transmissionsfunktion dieses Choppers [Durchlässigkeit 0.5] entspricht einer pseudostatistischen Rechteckfolge mit  $N = 127$  [Zahl der Einheitsschlitze] und  $\Delta t = 32 \mu\text{s}$  [Öffnungszeit für einen Einheitsschlitz bei  $7382 \text{ U} \cdot \text{Min}^{-1}$ ]. Den Nachteil, daß das wahre Flugzeitspektrum erst durch eine Kreuzkorrelation zwischen dem gemessenen Spektrum und der Transmissionsfunktion erhalten wird, steht der Vorteil eines von Untergrund und Art des Flugzeitspektrums abhängigen Gewinns an Meßzeit gegenüber. Der Intensitätsgewinn im Vergleich zu einem konventionellen Flugzeitspektrometer ist in Abb. 6 dargestellt [nach Gläser und Gompf 1969].

Bei der Phononenmessung am  $\text{D}_2\text{O}$  konnten die Vorteile des statistischen Choppers nicht voll genutzt werden: Wegen des hohen Verhältnisses  $b_{\text{inc}} / b_{\text{coh}} = 0.544$  liegt der Mittelwert  $\bar{F}$  des Spektrums relativ zum Kanalinhalt  $F_k$  hoch und der Anteil des unvermeidbaren Untergrundes  $U$  an der Gesamtzählrate ist niedrig. Die erzielbaren Gewinnfaktoren liegen abhängig von  $F_k$  für die optischen Phononen zwischen 1 und 2 [Abb. 7a]; sie können jedoch für die intensiven akustischen Phononen höher liegen [Abb. 7b, 7b]. Durch Aufstellen eines Filters aus pyrolytischem Graphit im sekundären Flugweg [Abb. 8] konnte der Anteil der

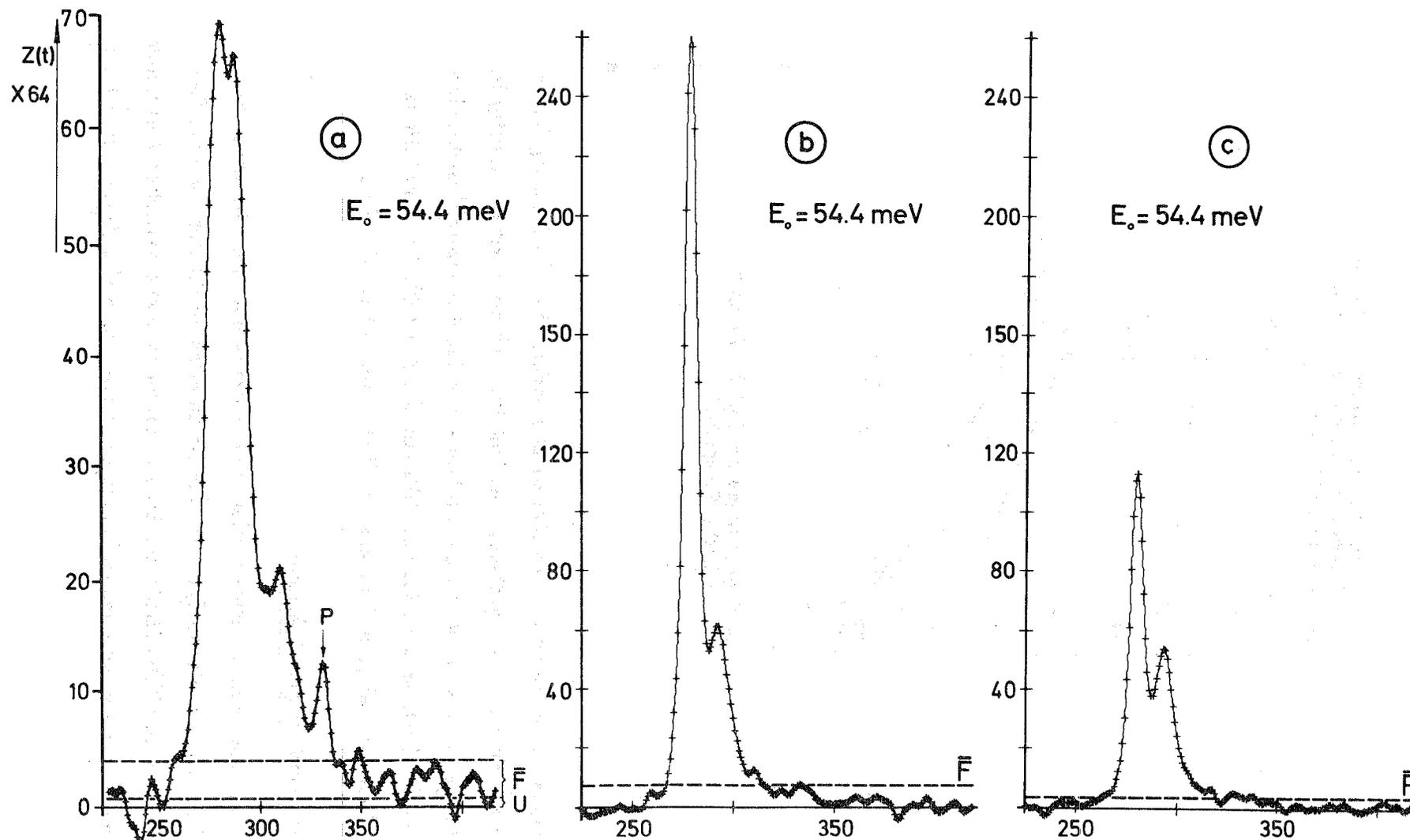


Abb. 7: Ausschnitt aus dem Flugzeitspektrum nach der Kreuzkorrelation

- a: Der Meßzeitgewinn  $G$  für das Phonon P ( $q/q_{\max} = 0.91, \omega = 5.31 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $[11\bar{2}0]$  Richtung) ist 2.1
- b: Für die Messung ( $q/q_{\max} = 0.86, \omega = 2.64 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $[11\bar{2}0]$ , 23 Std.) ohne Filter ist  $G = 3.1$
- c: Für die gleiche Messung mit Filter ist  $G = 6.2$

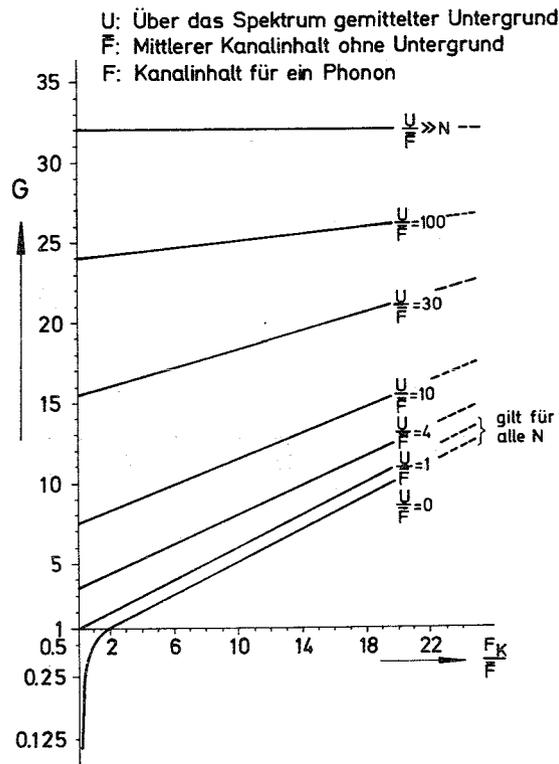


Abb.6: Meßzeitgewinn G für  $N=127$  (nach Gläser u. Gompf 1969)

elastisch gestreuten Neutronen vermindert und dadurch bei der Messung höher-energetischer Phononen ein größerer Gewinnfaktor erzielt werden. Günstig ist eine Einfallenergie von 54.4 meV und eine zum Neutronenstrahl senkrechte Anordnung der Gitterebenen des Graphits [Reichardt 1970]. Der zusätzliche Gewinnfaktor war bei einer Testmessung 2.0 [vergl. Abb. 7b, 7c].

### 3.6. Der experimentelle Aufbau

Die Abb. 8 zeigt den experimentellen Aufbau am Reaktor FR2 in Karlsruhe. Zu sehen ist der statistische Chopper, der im direkten Strahl steht und der Be-Einkristall, dessen [0002] Ebene zur Erzeugung der monoenergetischen Neutronen benutzt wurde. Die Neutronen fallen auf die erste Streuprobe [ $D_2O$ -Einkristall],

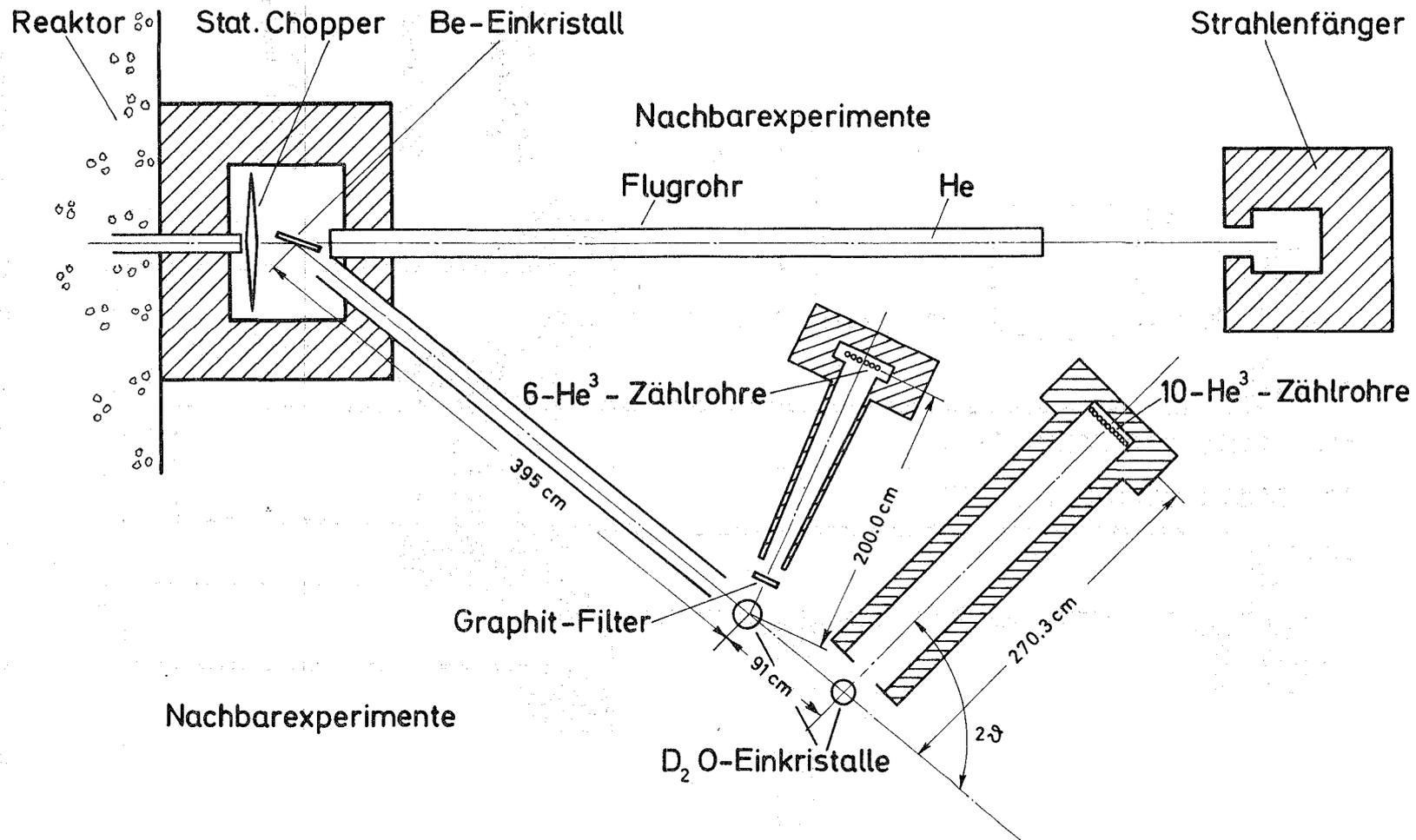


Abb. 8: Schema des experimentellen Aufbaus

### N<sub>2</sub> - Vorratsgefäß

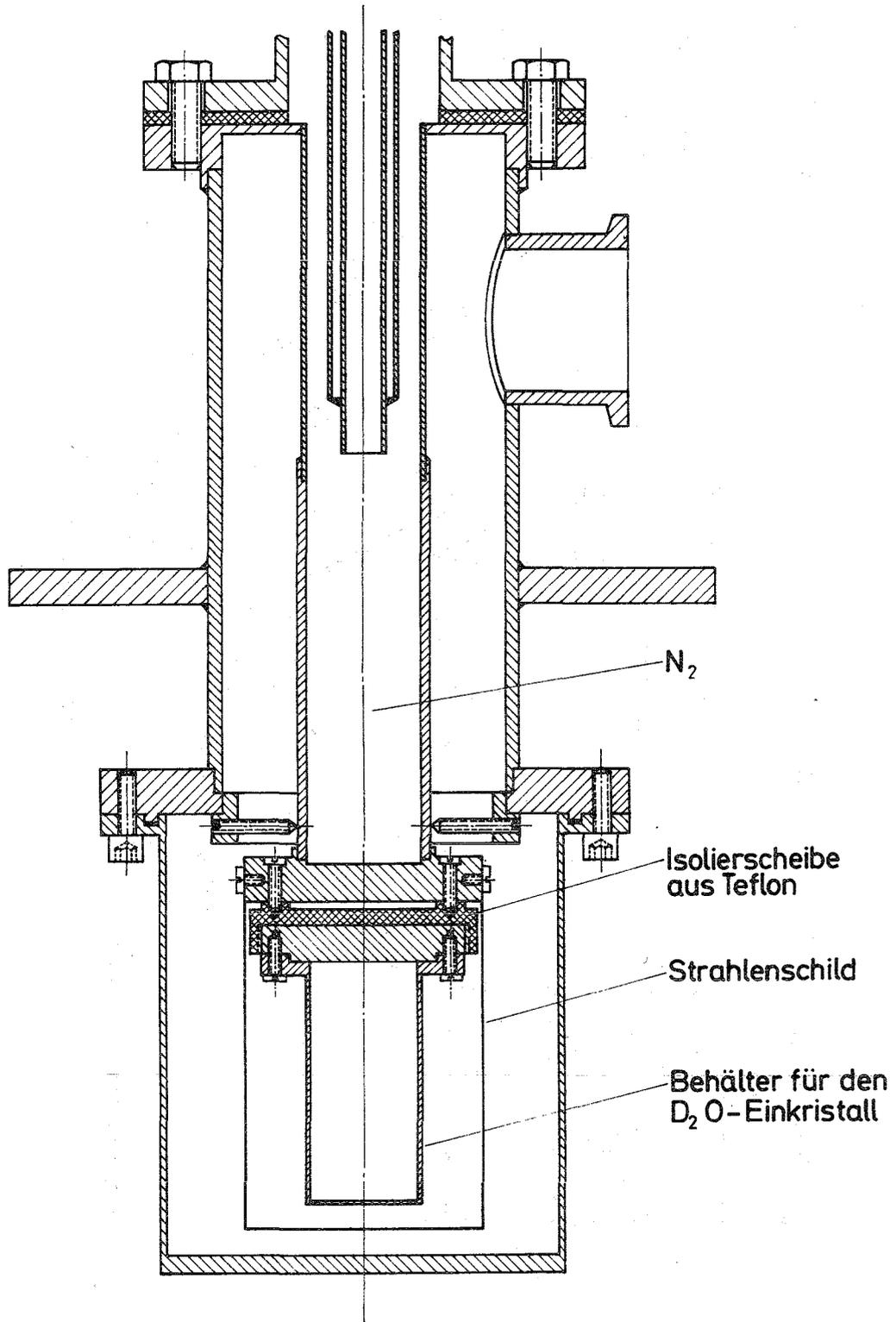


Abb. 9: Kryostat zur Kühlung des D<sub>2</sub>O-Einkristalls

und die unter dem Winkel  $2\theta$  gestreuten Neutronen werden in 6  $\text{He}^3$ -Detektoren am Ende der 200,0 cm Flugstrecke nachgewiesen. Da  $\text{D}_2\text{O}$  nahezu keine Neutronen absorbiert [ $\sigma_{\text{abs}} = 7 \cdot 10^{-4}$  b], konnte der monochromatische Strahl noch für ein weiteres Experiment [270,3 cm Flugweg, 10  $\text{He}^3$ -Zählrohre] mit einer 2.  $\text{D}_2\text{O}$ -Probe benutzt werden.

Die  $\text{D}_2\text{O}$ -Einkristalle wurden im Physik-Department der TH-München nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren [vergl. Engelhard und Riehl 1965] von Frl. Sesselmann und Herrn Schenk gezogen und bearbeitet. Die Kristalle waren zylindrisch mit 2,5 cm Durchmesser und 5 cm Höhe. Sie wurden während der gesamten Meßzeit in einem einfachen Badkryostaten [Abb. 9] auf  $90^\circ\text{K}$  gehalten. Durch die eingefügte Teflon-Isolierschicht wurde erreicht, daß die Kristalle nach dem Einfüllen von flüssigem Stickstoff langsam [ca. 3 Std.] auf die Endtemperatur von  $90^\circ\text{K}$  abgekühlt wurden.

Gemessen wurde mit den Neutroneneinflussenergien 42,1 und 54,4 meV. Die primäre Energieauflösung betrug 1,8%. Da bei der verwendeten Chopperscheibe die Umfangsgeschwindigkeit auf maximal ca.  $200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  begrenzt war, mußte ein Kompromiß zwischen Strahlbreite und Zeitauflösung gewählt werden. Die Zeitauflösung für die elastische Linie betrug 7,3 %. Die gemessenen Daten wurden in einem mit der Chopperscheibe synchronisiertem Flugzeitanalysator in ein Spektrum von 512 Zeitkanälen mit  $7,5 \mu\text{s}$  Breite einsortiert und nach Kodierung und Zwischenspeicherung in einer zentralen Rechenmaschine [CDC 160A] gesammelt. An dieser Rechenmaschine konnte auch eine erste Kreuzkorrelation mit einer "0,1"-Signalfunktion [Gompf 1970] durchgeführt werden, um ein entfaltetes Flugzeitspektrum zu erhalten.

### 3.7. Ergebnisse der Phononenmessung am $\text{D}_2\text{O}$ -Eis Ih

Für die Messung wurden zwei Kristalle benutzt, deren Zylinderachsen parallel bzw. senkrecht zur optischen Achse waren. Die Mosaikbreite dieser Kristalle betrug  $10'$ . Zur genauen Orientierung der Kristalle wurde der Kryostat so geneigt,

daß bei Rotationen um  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  die Intensität für einen Braggreflex ungefähr konstant bleibt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{K}$  ausgeführt.

Die Abb. 10 zeigt die Ergebnisse der Phononenmessung zusammen mit ausgezogenen Kurven, die mit dem in Kap. 4.4. beschriebenen Born von Kármán-Modell durch Anpassen von 5 Kraftkonstanten erhalten werden. Die angegebenen Fehler sind aus einem Fehler für die Winkeleinstellung und einem geschätzten Fehler für die Kanalunsicherheit berechnet worden. Wegen der ebenfalls auftretenden inkohärent-elastischen Streuung werden die Phononen unterhalb von  $\omega = 1.5 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$  auf der Flanke einer "elastischen" Linie gemessen. Die so bedingte Kanalunsicherheit bewirkt einen größeren relativen Fehler.

Alle Phononen wurden aus Intensitätsgründen bei möglichst großen Streuwinkeln [zwischen  $90^\circ$  und  $140^\circ$ ] gemessen. Häufig benutzt wurden die reziproken Gitterpunkte  $[23\bar{5}0]$ ,  $[31\bar{4}0]$  und  $[0008]$ . Nach Gl. [3.1] ist die Intensität für die Streuung beim 1-Phononen-Prozeß  $\sim \omega^{-1}$ . Weiter zeigt die Abb. 4, daß bei großen  $\omega$  und hier durch kleinem  $\vec{k}_1$  [Impuls der gestreuten Neutronen] der gesamte Impulsübertrag  $\vec{k}_0 + \vec{k}_1$ , der quadratisch in die Gl. [3.1] eingeht, ebenfalls klein bleibt. Das hat zur Folge, daß der Streuquerschnitt für den 1-Phononen Prozeß mit wachsendem  $\omega$  stark abnimmt. Deshalb konnten im Bereich der hohen optischen Phononen nicht alle Zweige der Dispersion gemessen werden.

Unterstützt wird die Zuordnung der Phononen durch die Berechnung des Struktur-faktors. Für die Meßpunkte oberhalb von  $\omega = 5 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$  war die berechnete Intensität im Widerspruch zu den Messungen [vergl. Abb. 7] klein. Diese Abweichung wird in Kap. 5.3. zusammen mit anderen Ergebnissen diskutiert.

Die durch die Modellrechnung für  $q = 0$  extrapolierten Frequenzen können mit Raman [R] - und Infrarot [IR] - Spektren verglichen werden:

Zusätzlich zu den erlaubten Übergängen sind auch alle übrigen Frequenzen mit beliebigen Wellenvektoren wegen der ungeordneten Lage der Moleküle im Eisgitter R- und IR aktiv. Nach Whalley und Bertie [1967] sind die gestreute Raman-

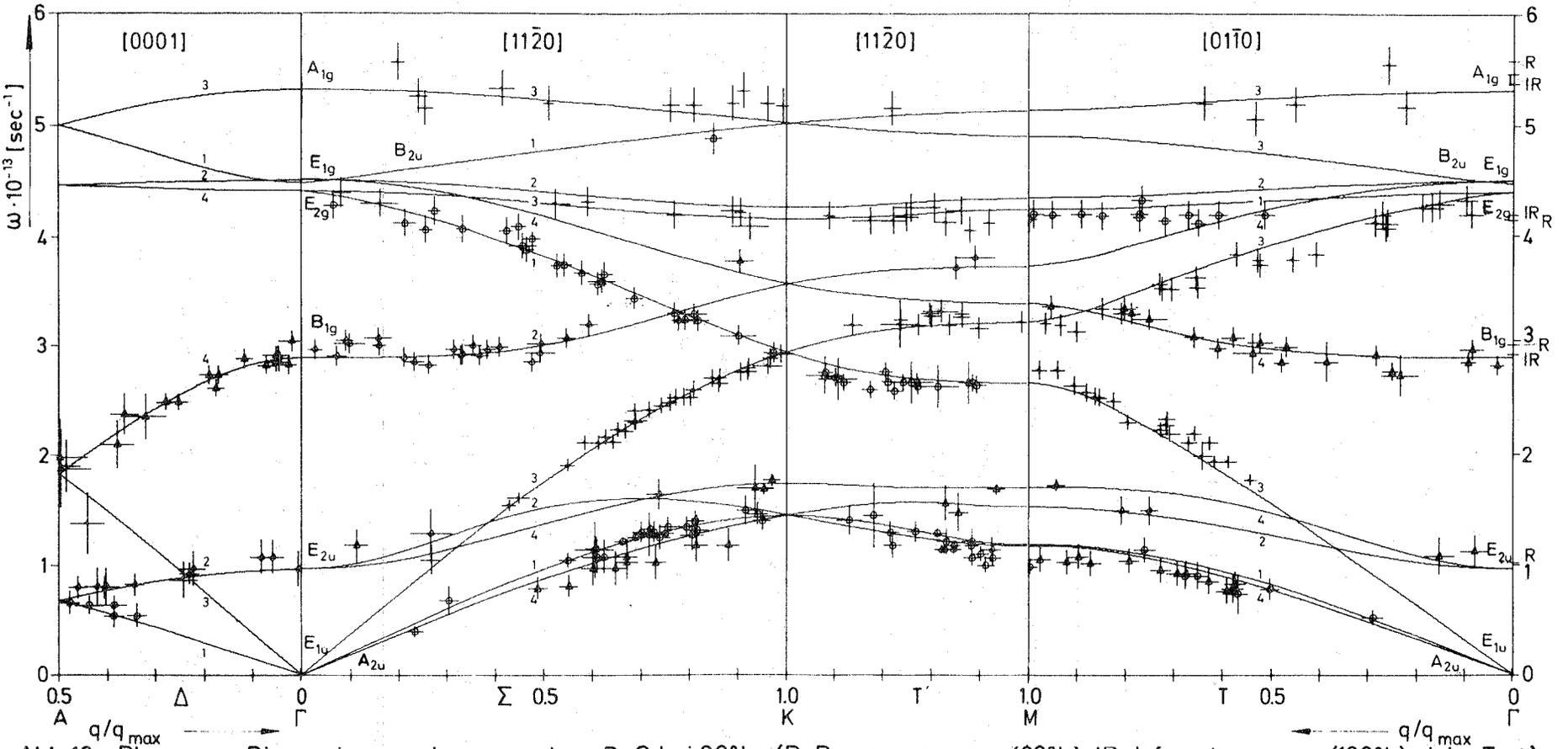


Abb.10: Phononen Dispersion von hexagonalem D<sub>2</sub> O bei 90°k (R: Ramanmessung (80°k), IR: Infrarotmessung (100°k), siehe Text)

Intensität und die Funktion  $\lg [I_0 / I] \cdot \omega^2 [I_0]$ ,  $I$ : optische Intensität vor bzw. hinter der Probe] im IR-Spektrum ungefähr proportional der Zustandsdichte. Den Maxima in diesen Spektren entsprechen daher Phononenfrequenzen an den kritischen Punkten, da hier wegen des flachen Verlaufs der Dispersionszweige die Zahl der Zustände in einem Intervall  $\delta\omega$  sehr groß wird.

Die Lage der Zweige in Abb. 10 stimmt mit den R-Messungen am  $H_2O$  von Faure [1969] und den IR-Spektren am  $D_2O$  von Bertie und Whalley [1967] gut überein. Die intensivste Linie in diesen Spektren liegt bei  $230\text{cm}^{-1}$  [R,  $80^\circ\text{K}$ ,  $H_2O$ ] bzw.  $221.7\text{cm}^{-1}$  [IR,  $100^\circ\text{K}$ ,  $D_2O$ ] und entspricht den dicht benachbarten Zweigen bei  $\omega = 4.4$  und  $4.5 \cdot 10^{13}\text{s}^{-1}$ . Die Lage des obersten Zweiges entspricht der von Faure bei  $310\text{cm}^{-1}$  gemessenen R-Linie, die im IR-Spektrum als Schulter zwischen  $285 - 290\text{cm}^{-1}$  angedeutet ist. Die unter Berücksichtigung des Massenverhältnisses für  $D_2O$  umgerechneten R-Werte und die IR-Werte sind in Abb. 10 auch für die weniger ausgeprägten Linien eingetragen.

Die Polarisation der Zweige hängt von  $\vec{q}$  ab und stimmt für  $q \neq 0$  gewöhnlich nicht mehr mit einer Symmetrierichtung überein. Die für  $q = 0$  in Kap. 4.4. berechneten Polarisationen sind in der Abb. 10 eingetragen. Die Zuordnung der Symbole  $T_1 - T_{12}$  und der äquivalenten spektroskopischen Bezeichnungen [ $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  usw.] zu den Schwingungsrichtungen der Moleküle in der Einheitszelle wird dort an Hand der Tab. 4.1 und der Abb. 13 erklärt.

Für die Symmetriegruppe  $D_{6h}^4$  sind die Schwingungen  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  und  $E_{2g}$  Raman aktiv. Zusätzlich tragen auch alle übrigen Anregungen zur gestreuten Intensität bei, da wegen der "elektrischen" Unordnung des Kristalls keine strengen Auswahlregeln gelten. Die relativen Anteile der Intensitäten sind jedoch unbekannt, so daß eine Zuordnung zwischen dem gemessenen Spektrum und den einzelnen Zweigen der Dispersion schwierig und nicht eindeutig ist. Die intensivste Linie im R-Spektrum bei  $230\text{cm}^{-1}$  enthält nach Kahane [1962] und Faure [1969] Anteile mit einer Polarisation in x-, y- und z-Richtung. Kahane [1962], Kahane und

Faure [1969] und Bertie und Whalley [1967] [ assignment 2 ] haben dem Maximum der intensiven Linie die Schwingung  $E_{2g}$  und die Schwingungen  $A_{1g}$  und  $E_{1g}$  einer nicht aufgelösten um ca. 6% höheren Linie zugeordnet. Die Polarisation der Zweige bei dieser Frequenz ist nach der Modellrechnung mit den angepaßten Kraftkonstanten  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  und  $B_{2u}$ . Die Schwingung  $A_{1g}$  liegt bei  $\omega = 5.3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [ $283 \text{ cm}^{-1}$ ]. Die bei dieser Frequenz im R-Spektrum gefundene Linie hat nach Faure [1971] ca.  $\frac{1}{3}$  der Intensität der Linie bei  $230 \text{ cm}^{-1}$  und ist ebenfalls zu einem großen Anteil in z-Richtung polarisiert, so daß diese Zuordnung der R-Messung nicht widerspricht. Die Schwingungen  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  und  $A_{1g}$  sind nicht aktiv für die IR-Absorption, so daß bei dieser Zuordnung der große Intensitätsunterschied zwischen R- und IR-Spektrum bei dieser Linie erklärt würde.

Die einzelnen Zweige sind in Abb. 10 mit Nummern versehen, die denen der Säkulardeterminanten in Tab. A1 - deren Lösungen sie sind - entsprechen. Geordnet nach diesen Nummern und nach den Symmetrierichtungen sind die numerischen Werte der gemessenen Phononen im Anhang in der Tab. A3 aufgeführt.

### 3.8. Die Zustandsdichte der Phononen

Mit Hilfe der in den Symmetrierichtungen angepaßten Modellparameter können Phononenfrequenzen für jeden beliebigen Punkt der Brillouinzone berechnet werden. Die Summation über die Zustände  $\omega_{\vec{q}_s}$  im irreduziblen Teil der Brillouinzone liefert dann die Zustandsdichte  $g[\omega]$  der Phononen.

Eine solche Rechnung wurde für Eis durchgeführt.  $g[\omega]$  kann dann mit der am  $\text{H}_2\text{O}$  Polykristall durch inelastische Neutronenstreuung gemessenen effektiven Zustandsdichte  $g_{\text{eff}}[\omega]$  verglichen werden.  $g_{\text{eff}}[\omega]$  hängt mit  $g[\omega]$  über einen Gewichtungsfaktor zusammen, der die Schwingungsamplituden der Moleküle enthält:

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{inc}} = \frac{k \cdot b_{\text{inc}}^2}{k_o} \frac{\hbar^2 \chi^2}{2MN} e^{-2W} \sum_i \sum_{\vec{q}_s} \frac{|\vec{\chi} \cdot \vec{p}_i|_{\vec{q}_s}^2}{\chi^2} \delta[\omega - \omega_{\vec{q}_s}] \frac{\{n[\omega_{\vec{q}_s}]\}}{\omega_{\vec{q}_s}}$$

$$= \frac{k \cdot b_{\text{inc}}^2}{k_o} \frac{\hbar^2 \chi^2}{6MN} e^{-2W} \frac{\{n[\omega]\}}{\omega} \cdot g_{\text{eff}}[\omega] \quad [3.7]$$

Die Zustandsdichte  $g[\omega]$  ist definiert durch

$$g[\omega] = \sum_{\vec{q}_s} \delta[\omega - \omega_{\vec{q}_s}] \quad [3.8]$$

Für kubische Bravaisgitter gilt  $g_{\text{eff}}[\omega] = g[\omega]$ .

Über die Modellrechnung kann dieser Zusammenhang auch für das hexagonale Eisgitter geprüft werden, da hier der Ausdruck  $|\vec{\kappa} \cdot \vec{p}_{\vec{q}}^s|^2 \cdot \kappa^{-2}$  berechnet werden kann. Dabei zeigt sich, daß diese Korrektur  $g[\omega]$  nicht wesentlich beeinflußt; also daß  $g[\omega]$  und  $g_{\text{eff}}[\omega]$  nahezu gleich sind.

Die Abb. 11 zeigt die mit der von Gilat und Dolling [1964] verbesserten "root-sampling"-Methode berechnete Zustandsdichte. Die dieser Kurve überlagerten kleinen Schwankungen sind zufällig. Sie sind dadurch bedingt, daß die Zahl der Stützstellen im irreduziblen Teil der Brillouinzone aus Gründen der Rechenzeit nicht sehr groß gewählt werden kann. Zum Vergleich sind die Kurven  $\lg [I_0 / I] \cdot \omega^{-2}$  aus dem IR-Spektrum von Bertie und Whalley [1967] und die am H<sub>2</sub>O-Eis gemessene Zustandsdichte [Renker, v. Blanckenhagen 1968] mit eingetragen.

Da die gemessene Zustandsdichte für Vielfachstreuung und Vielphononenprozesse korrigiert wurde, sollte sie also der wahren Zustandsdichte  $g[\omega]$  entsprechen. Der Vergleich mit der gestrichelten Kurve in Abb. 11, die durch Faltung der berechneten Kurve  $g[\omega]$  mit der energieabhängigen Auflösungsfunktion des Spektrometers erhalten wurde, zeigt eine relativ gute Übereinstimmung. Daß das erste ausgeprägte Maximum der mit Neutronen gemessenen Zustandsdichte  $[\omega = 1.15 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}]$  etwas tiefer liegt, ist wahrscheinlich eine Folge der wesentlich höheren Meßtemperatur [261°K]. Bei 100°K wurde  $\omega = 1.28 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  gemessen [Prask, Boutin 1968]. Auffällig ist, daß die aus der inkohärenten Neutronenstreuung abgeleitete Zustandsdichte bezogen auf  $g[\omega]$  zu wesentlich höheren Frequenzen reicht. Nach übereinstimmenden Aussagen aus R- und IR-Messungen und der Modellrechnung reicht aber das Spektrum der translatorischen Gitterschwingungen nicht über  $\omega = 6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  hinaus.

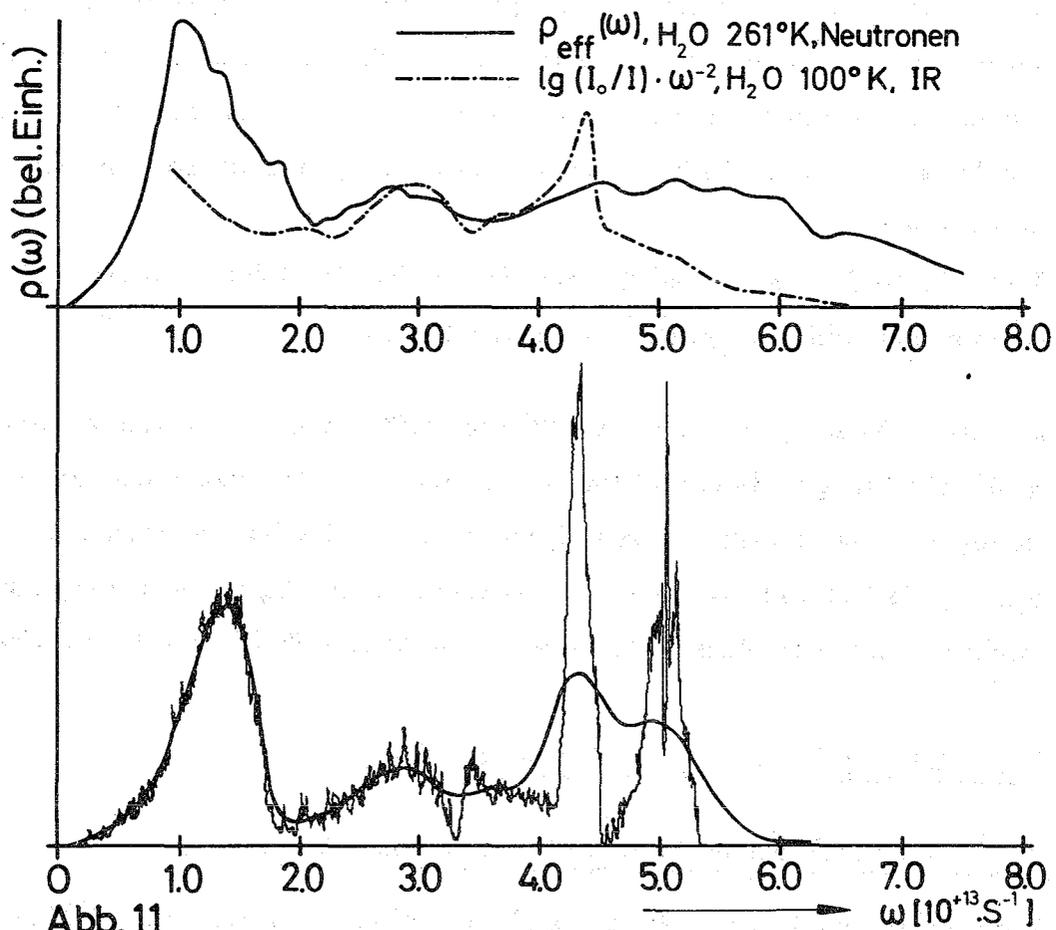


Abb. 11

Berechnete Zustandsdichte für  $D_2O$ -Eis (-) gefaltet mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers (—) zum Vergleich mit  $\rho_{\text{eff}}(\omega)$ ; (-·-·-) IR-Messung

Mögliche Ursachen dieser Abweichung sind:

- a] Bei der Auswertung des gemessenen Streuquerschnittes nach Gl. [3.7] ist es nötig, die Gitterschwingungen von den Librationen zu trennen, da diese wegen der viel kleineren effektiven Masse [ $H_2O$  : 2.32, Nelkin 1960] rund 7.8 mal mehr zur gestreuten Intensität beitragen. Da beide Anteile im Neu-

tronen-Spektrum nicht völlig separiert sind, ist dieses nur näherungsweise möglich.

b] Bei der Neutronenstreuung ist ein großer Energieübertrag zwangsläufig auch mit einem großen Impulsübertrag verbunden. Deshalb ist in diesem Bereich der Beitrag der Vielphononenprozesse groß. Das folgt ebenfalls aus einem Vergleich mit dem IR-Spektrum, wo die Bereiche der Translation und Libration wesentlich besser separiert sind.

Fehler in der Berechnung des Korrekturfaktors für die Vielphononenprozesse könnten ebenfalls eine erhöhte Zustandsdichte bewirken.

Die der IR-Messung von Bertie und Whalley [1967] entnommene Kurve zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung, so daß die Voraussetzung der Orientierungsunordnung auch hier bestätigt wird. Der wirkliche Zusammenhang mit  $g[\omega]$  ist jedoch so kompliziert, daß es vorerst nicht möglich sein wird,  $g[\omega]$  direkt aus IR- oder Raman-Messungen zu erhalten [Whalley und Bertie 1967].

#### IV. Modellrechnungen für das hexagonale Eis

##### 4.1. Grundlagen der Gitterdynamik - dynamische Matrix

Wir beschreiben die potentielle Energie des Gitters in harmonischer Näherung durch

$$2V = \sum_{\substack{k, k' \\ l, l'}} [\vec{u}_k^l]^+ D_{kk'}^{l-l'} \vec{u}_{k'}^{l'} \quad [4.1]$$

wobei die Kraftkonstanten in der Matrix  $D_{kk'}^{l-l'}$  durch die Ableitung des Potentials nach den Auslenkungen  $u_k^l$  und  $u_{k'}^{l'}$  erhalten werden.  $\sum_l$  läuft dabei über die Einheitszellen des Kristalls und  $\sum_k$  über die Atome in der Einheitszelle. Die Bewegungsgleichungen für das Gitter lauten dann

$$M \ddot{u}_k^l \Big|_\alpha = - \frac{\partial V}{\partial u_k^l \Big|_\alpha} = - \sum_{\substack{l' k' \\ \beta}} D_{kk'}^{l-l'} \Big|_{\alpha\beta} u_{k'}^{l'} \Big|_\beta \quad [4.2]$$

und der Lösungsansatz 
$$\vec{u}_k^l = \frac{1}{\sqrt{M}} \vec{p}_k e^{-i\omega t} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_k^l} \quad [4.3]$$

führt direkt auf die dynamische Gleichung:

$$M \cdot \omega^2 \vec{p}_k = \sum_{l', k'} [D_{kk'}^{l-l'} \cdot e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_{k'}^{l'} - \vec{r}_k^l]}] \cdot \vec{p}_{k'} \quad [4.4]$$

Der darin enthaltene Ausdruck

$$C_{kk'}[\vec{q}] = \sum_{l-l'} D_{kk'}^{l-l'} \cdot e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_{k'}^{l'} - \vec{r}_k^l]} \cdot \frac{1}{M} \quad [4.5]$$

wird als dynamische Matrix bezeichnet.  $q = \frac{2\pi}{\lambda}$  ist der zu einer Schwingung mit  $\omega_{\vec{q}}$  gehörige Wellenzahlvektor und  $\vec{r}_k^l$  ist der Ortsvektor zu dem mit  $k, l$  bezeichneten Atom.

#### 4.2. Überblick über bisherige Arbeiten

Im Kap. 1 wurden Arbeiten aufgezählt, die die Gitterdynamik von hexagonalem Eis beschreiben. In der grundlegenden Arbeit von Penny [1948] werden allgemeine Kraftkonstanten aus der  $D_{6h}^4$  Symmetrie des Gitters abgeleitet. Penny berücksichtigt nur Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn und beschreibt diese allgemein mit 7 Kraftkonstanten. Das ist dadurch möglich, daß für die Anordnung der Protonen dieselbe Symmetrie angenommen wird [Modell von Barns]. In einer Vereinfachung [ideales Tetraëder] genügen 2 Kraftkonstanten, deren Zusammenhang mit den elastischen Konstanten  $c_{ik}$  angegeben wird. Forslind berechnet den Zusammenhang der ursprünglichen 7 Konstanten mit den  $c_{ik}$ , wobei die Moleküle durch Punktmassen auf den Plätzen der O-Atome ersetzt werden.

Kahane [1962] hat als erster die Gitterdynamik anschaulich mit insgesamt 2 Kraftkonstanten für eine Elongation der Bindung und eine Deformation des Valenzwinkels beschrieben. Die Werte dieser Kraftkonstanten können aus der Zuordnung der gemessenen Spektren an den kritischen Punkten bestimmt werden. Mit diesem Modell kann jedoch der oberste Bereich der Gitterschwingungen nicht er-

klärt werden [verg]. Abb. 16, Modell 1].

In der vorliegenden Arbeit wird ein Born von Kármán Modell beschrieben, in dem die Kräftetensoren von Penny benutzt und wie bei Forslind die Moleküle durch Punktmassen ersetzt werden. Zusätzlich wird das Modell von Kahane durch Berücksichtigung einer Anisotropie der Bindungen und einer zusätzlichen langreichweitigen Wechselwirkung erweitert und den Messungen angepaßt.

#### 4.3. Benutzte Näherungen für die Modellrechnungen

Bei der Bestimmung der Kräftetensoren für das hexagonale Eisgitter werden die folgenden Näherungen gemacht:

1. Es werden nur die translatorischen Gitterschwingungen betrachtet. Torsionsschwingungen der Moleküle und ihre Kopplung mit den translatorischen Gitterschwingungen werden nicht berücksichtigt.
2. An Stelle des aus  $D_2O$ -Molekülen aufgebauten Kristalls wird ein Gitter betrachtet, das auf den Plätzen der O-Atome Punktmassen der Masse 20 enthält. Diese Vereinfachung ist nötig, wenn die  $D_{6h}^4$  Symmetrie zugrundegelegt werden soll. Hierbei werden Unterschiede zwischen den Bindungen, die aus den unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle zueinander folgen, vernachlässigt. Da über eine Nahordnung hinaus Korrelationen zwischen den Orientierungen der Moleküle verloren gehen und im Mittel alle mit den Bernal Fowler Regeln verträglichen Konfigurationen gleich wahrscheinlich sind, ist zu erwarten, daß diese Näherung von geringem Einfluß auf die Gitterdynamik ist.

Zusätzlich werden hier Kopplungen zwischen den Normalschwingungen im Modell vernachlässigt, die dadurch entstehen, daß in Wirklichkeit die Schwerpunkte der Moleküle nicht genau auf den Gitterpunkten liegen.

3. Die Rechnung mit dem Born von Kármán Modell berücksichtigt nur Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn. Im Kap. 4.5 wird ein Modellpotential für die Wechselwirkung benutzt. Hier werden Wechselwirkungen bis zu den zweiten Nachbarn berücksichtigt.

#### 4.4. Anpassung mit einem Born von Kármán Modell:

##### 4.4.1. Kräftetensoren und dynamische Matrix

Die Abb. 12 zeigt die vier Moleküle in der Einheitszelle mit ihren nächsten Nachbarn. Für die Bindungen schräg [z.B. 1-4] und parallel zur c-Achse [z.B. 1-5] wird zunächst je ein allgemeiner Kräftetensor  $D$  angenommen. Aus der Abb. 12 folgt, daß der Tensor  $D_{14}$  gegenüber einer Spiegelung an der Ebene  $x = 0$  invariant sein muß. Er muß also die Form haben:

$$D_{14} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & d_{23} \\ 0 & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} -4\alpha & 0 & 0 \\ 0 & -4\beta & -2\delta \\ 0 & -2\Theta & -\Upsilon \end{pmatrix} \quad [4.6]$$

Man sieht weiter, daß - werden nur die Moleküle 1 und 4 und ihre nächsten Nachbarn betrachtet - das Gitter bei Inversion an  $P$  in sich übergeht. Diese Operation läßt aber  $D_{14}$  unverändert. Es folgt also:

$$D_{14} = D_{41} = D_{14}^T \quad \text{oder} \quad \delta = \Theta \quad [4.7]$$

Der Tensor  $D_{14}$  muß also symmetrisch sein. Die übrigen Tensoren - z.B.  $D_{16}$  - werden durch  $120^\circ$  Rotation um die zur c-Richtung parallele z-Achse erzeugt. Die Transformationsmatrix für eine solche Symmetrieoperation lautet

$$T = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad [4.8]$$

Der Tensor  $D_{15}$  muß gegenüber Spiegelung an den Ebenen  $x = 0$  und  $y = 0$  invariant sein.

$$D_{15} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix} \quad [4.9]$$

Er muß ebenfalls invariant sein gegenüber einer Rotation um die  $z$ -Achse, z.B. gegenüber der Transformation  $T^T D_{15} T$ . Es folgt dann  $d_{11} = d_{22}$  oder

$$D_{15} = \begin{pmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & -\kappa \end{pmatrix} = D_{34} \quad [4.10]$$

Die Bezeichnung der Tensoren bietet rechentechnische Vorteile und wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Penny und Forslind gewählt.

Insgesamt werden also 6 intermolekulare Kraftkonstanten benötigt. Benutzt man die Invarianz der potentiellen Energie gegenüber einer Rotation des Gitters, so folgt als zusätzliche Beziehung zwischen den Kraftkonstanten [siehe Penny 1948, Forslind 1954]

$$2[\alpha + \beta] - \epsilon = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{a}{c} \Theta \quad [4.11]$$

so daß 5 voneinander unabhängige Kraftkonstanten benötigt werden.

Die Tensoren sind bis auf die Eigenschaft  $\delta = \Theta$ , die von diesen Autoren nicht ausgenutzt wurde, mit den dort angegebenen identisch. Die weitere Rechnung ist jedoch unterschiedlich zu der von Forslind, der die Eigenwerte der Gl. [4.4] für die  $y$ - und  $z$ -Richtung angeben konnte. Insbesondere zeigt sich, daß die Eigenwerte für  $q_y \neq 0$  wegen der von Forslind benutzten vereinfachenden Näherung

sich erheblich unterscheiden. Für die z-Richtung stimmen die Eigenwerte überein.

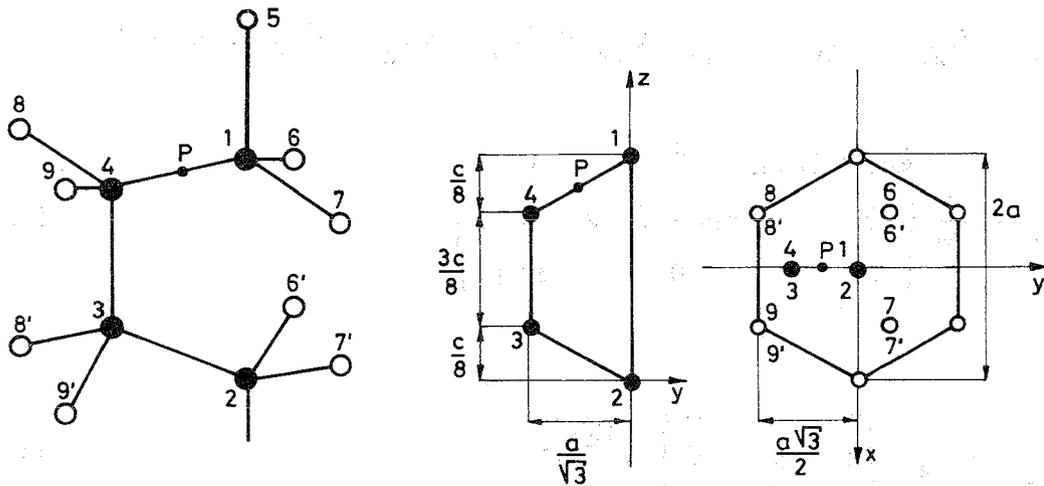


Abb. 12 : Lage der  $D_2O$ -Moleküle im hexagonalen Eisgitter. Die Moleküle 1-4 füllen eine Einheitszelle. (Bezeichnungen nach Forslind)

Mit Hilfe der Kräftetensoren wird die dynamische Matrix nach Gl. [4.5] gebildet, wobei die Lage der einzelnen Moleküle, über die summiert wird, aus Abb. 12 hervorgeht. Die so gebildete Matrix ist komplex und von der Form:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 & C_{14} \\ C_{12}^{\dagger} & C_{22} & C_{23} & 0 \\ 0 & C_{23}^{\dagger} & C_{33} & C_{34} \\ C_{14}^{\dagger} & 0 & C_{34}^{\dagger} & C_{44} \end{pmatrix} \quad [4.12]$$

Die  $C_{ik}$  sind Untermatrizen vom Rang 3 und beschreiben die Wechselwirkung zwischen den Molekülen  $i$  und  $k$ . In unserem Fall gelten die folgenden Beziehungen:

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} = C_{44}, C_{12} = C_{34}, C_{23} = C_{14} [z \rightarrow -z], \quad [4.13]$$

$$C_{11} = \frac{1}{M} \begin{pmatrix} 6[\alpha + \beta] + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 6[\alpha + \beta] + \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 3\gamma + \kappa \end{pmatrix} \quad [4.14]$$

$$C_{12} = -\frac{1}{M} \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \kappa \end{pmatrix} e^{i\vec{q}\vec{r}_{15}} \quad [4.15]$$

$$C_{14} = -\frac{1}{M} \begin{pmatrix} 4\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 4\beta & 2\Theta \\ 0 & 2\Theta & \gamma \end{pmatrix} e^{i\vec{q}\vec{r}_{14}} - \frac{1}{M} \begin{pmatrix} \alpha + 3\beta & \sqrt{3}[\beta - \alpha] & -\sqrt{3}\Theta \\ \sqrt{3}[\beta - \alpha] & 3\alpha + \beta & -\Theta \\ -\sqrt{3}\Theta & -\Theta & \gamma \end{pmatrix} e^{i\vec{q}\vec{r}_{17}} \quad [4.16]$$

$$-\frac{1}{M} \begin{pmatrix} \alpha + 3\beta & -\sqrt{3}[\beta - \alpha] & \sqrt{3}\Theta \\ -\sqrt{3}[\beta - \alpha] & 3\alpha + \beta & -\Theta \\ \sqrt{3}\Theta & -\Theta & \gamma \end{pmatrix} e^{i\vec{q}\vec{r}_{16}} \quad [4.17]$$

Mit der Matrix

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [4.18]$$

wird die dynamische Matrix [4.12] durch unitäre Transformation in die reelle symmetrische Matrix übergeführt

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} + \frac{1}{2} [C_{14} + C_{14}^*], & -\frac{i}{2} [C_{14} - C_{14}^*], & \frac{i}{2} [C_{12} - C_{12}^*], & \frac{1}{2} [C_{12} + C_{12}^*] \\ & C_{11} - \frac{1}{2} [C_{14} + C_{14}^*], & \frac{1}{2} [C_{12} + C_{12}^*], & -\frac{i}{2} [C_{12} - C_{12}^*] \\ & & C_{11} - \frac{1}{2} [C_{23} + C_{23}^*], & -\frac{i}{2} [C_{23} - C_{23}^*] \\ & & & C_{11} + \frac{1}{2} [C_{23} + C_{23}^*] \end{pmatrix} \quad [4.19]$$

Die Eigenwerte der Determinanten der dynamischen Matrix könnten nun numerisch berechnet werden. Da sich aber in den Hauptsymmetrierichtungen die 12 Zweige der Dispersion mehrfach kreuzen, geht bei Anwendung des Jacobiverfahrens die wichtige Zuordnung zwischen den Zweigen der Dispersion und den berechneten Eigenwerten verloren.

In der Gruppentheorie wird gezeigt, daß beim Vorhandensein einer Symmetrie die Säkulargleichung faktorisiert wird, wenn Symmetriekoordinaten benutzt werden [siehe z.B. Knox und Gold 1964]. Für die Symmetrierichtungen kann also die Determinante der dynamischen Matrix durch Umordnen und Bilden von Linearkombinationen einzelner Zeilen oder Spalten in ein Produkt von Unterdeterminanten zerlegt werden. Für die maximale Reduzierung gilt, daß die Zweige der Lösungen sich innerhalb einer Unterdeterminante nicht kreuzen. In diesem Fall bleibt auch bei Anwendung des Jacobiverfahrens die Zuordnung zwischen Eigenwerten und Dispersionszweigen erhalten. Diese Voraussetzung muß erfüllt sein, wenn die in Kap. 4.4.3. beschriebene Anpassungsrechnung angewendet werden soll.

Für die Determinante  $\Delta$  der maximal reduzierten dynamischen Matrix wurde die folgende Darstellung gefunden: In x-Richtung zerfällt  $\Delta$  in 4[3x3] Unterdeterminanten in y-Richtung in 2[2x2] und 2[4x4] Unterdeterminanten und in z-Richtung in 6[2x2] Unterdeterminanten. Die algebraischen Ausdrücke für die Elemente der Unterdeterminanten sind im Anhang in der Tab. A1 angegeben.

#### 4.4.2. Polarisation der Gitterschwingungen

Gewöhnlich stimmt die Polarisation der einzelnen Zweige nicht mit einer ausgezeichneten Richtung im Kristall überein, da  $\vec{p}$  von  $\vec{q}$  abhängt.

Für den Fall  $q = 0$  wird die dynamische Matrix wegen der hohen Symmetrie im Zentrum der Brillouinzone so stark vereinfacht, daß hier Eigenwerte und Polarisation der Zweige leicht angegeben werden können [Tab. 4.1 und Abb. 13]. Benutzt wurden die in der Molekülspektroskopie üblichen Bezeichnungen [Vergl. Herzberg [1966], Sahní und Venkataraman [1970]].

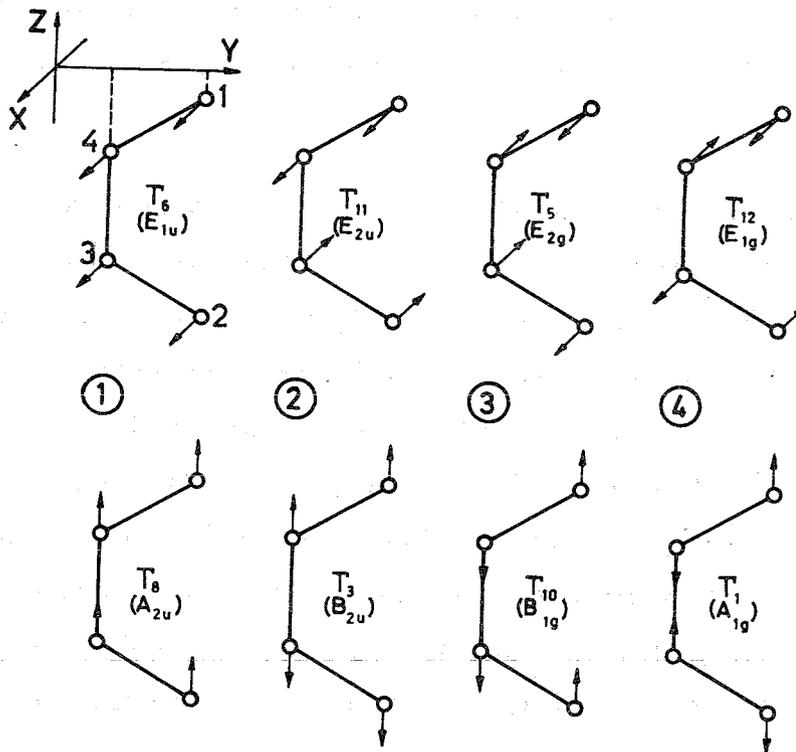


Abb.13: Schwingungsrichtungen der 4 Moleküle in der Einheitszelle bei  $q=0$  (vergl. Tab.4.1)

Tab. 4.1

x : Richtung [ q = 0 ]				
Frequenz	Auslenkung der Moleküle			
	1	2	3	4
1. $M\omega_1^2 = 0$	x	x	x	x
2. $M\omega_2^2 = 2\varepsilon$	x	-x	-x	x
3. $M\omega_3^2 = 12[\alpha + \beta]$	x	x	-x	-x
4. $M\omega_4^2 = 12[\alpha + \beta] + 2\varepsilon$	x	-x	x	-x
y : Richtung gleiche Ergebnisse wie für die x-Richtung				
z : Richtung [ q = 0 ]				
	1	2	3	4
1. $M\omega_1^2 = 0$	z	z	z	z
2. $M\omega_2^2 = 2\kappa$	z	-z	-z	z
3. $M\omega_3^2 = 6\gamma$	z	z	-z	-z
4. $M\omega_4^2 = 2[3\gamma + \kappa]$	z	-z	z	-z

Polarisationsvektoren zu beliebigen  $\vec{q}$  Werten, wie sie für die Berechnung von Strukturfaktoren benötigt werden, lassen sich nur numerisch bestimmen. Dieses geschah direkt aus Gl. [4.12] und [4.4] mit Hilfe eines auf komplexe Matrizen erweiterten Jacobiverfahrens. Die dynamisch Matrix in der faktorisierten Form von Tab. A1 wurde nicht benutzt, da hier die zugehörigen Eigenvektoren nicht mehr auf das ursprüngliche xyz-Koordinatensystem bezogen sind.

#### 4.4.3. Bestimmung der Kraftkonstanten

Die Kraftkonstanten werden so bestimmt, daß die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung  $Q$  zwischen Meßwerten  $\omega_i$  und berechneten Werten  $\Omega_i$  minimal wird.

$$Q^2 = \frac{1}{N} \sum_i [\Omega_i - \omega_i]^2 \quad [4.20]$$

Mit den ersten beiden Gliedern aus der Entwicklung der  $\Omega_i$  nach den Kraftkonstanten  $X_k$

$$\Omega_i = \Omega_{i0} + \sum_k \frac{\partial \Omega_i}{\partial X_k} \delta X_k \quad [4.21]$$

erhalten wir als Bedingungsgleichung für  $\frac{\partial Q}{\partial X_i} = 0$

$$\sum_k \left[ \sum_i \frac{\partial \Omega_i}{\partial X_j} \frac{\partial \Omega_i}{\partial X_k} \right] \delta X_k = \sum_i [\omega_i - \Omega_i] \frac{\partial \Omega_i}{\partial X_j} \quad [4.22]$$

Jede Anwendung der Gl. [4.22] liefert Korrekturen  $\delta X_k$  für die Kraftkonstanten. Wenn die dynamische Matrix  $C$  [wie in unserem Fall] linear von den  $X_k$  abhängt, konvergiert dieses Verfahren rasch. Nach 10 - 15 Rechenschritten wird gewöhnlich ein minimales  $Q$  erreicht. Die Differentialquotienten in Gl. [4.22] werden vorteilhaft mit Hilfe der Polarisationsvektoren nach

$$\frac{\partial \Omega_i}{\partial X_k} = P_i^T \frac{\partial C}{\partial X_k} P_i \quad [4.23]$$

berechnet.

#### 4.4.4. Zusammenhang der Kraftkonstanten mit den elastischen Konstanten

Ein Zusammenhang der Kraftkonstanten mit den elastischen Konstanten ergibt sich im Grenzfall großer Wellenlängen. Dazu betrachten wir die Elemente  $C_{ik}[\vec{q}]$  der dynamischen Matrix und die Polarisationsvektoren  $\vec{p}_k[\vec{q}]$  im Grenzfall  $q \rightarrow 0$  und entwickeln bis zur zweiten Ordnung:

$$C_{ik}[\vec{q}] = C_{ik}^0 + C_{ik}^1[\vec{q}] + C_{ik}^{(2)}[\vec{q}] \quad [4.24]$$

$$p_k[\vec{q}] = \sqrt{M} p^0 + p_k^1[\vec{q}] + p_k^{(2)}[\vec{q}] \quad [4.25]$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die dynamische Gleichung [4.4] ein, so erhalten wir als Gleichungen für die 0., 1. und die 2. Ordnung:

$$\sum_i C_{ik}^0 \sqrt{M} p^0 = 0 \quad [4.26]$$

$$\sum_i C_{ik}^0 p_i^1 + \sum_i C_{ik}^1 \sqrt{M} p^0 = 0 \quad [4.27]$$

und zusammen mit Gl. [4.26]

$$-M \sum_k \omega^2 p^0 + \sum_{ik} \sqrt{M} C_{ik}^1 p_i^1 + \sum_{ik} C_{ik}^{(2)} M p^0 = 0 \quad [4.28]$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die  $p_i^1$  eliminieren, und man erhält ein Gleichungssystem der Form

$$\omega^2 \vec{p}^0 = C' \vec{p}^0 \quad [4.29]$$

Gleichungen der gleichen Form werden erhalten für elastische Wellen in einem anisotropen Kontinuum. In diesem Fall hängen die Elemente  $C'_{ik}$  von den elastischen Konstanten des Mediums ab. Durch direkten Vergleich folgen dann Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten aus der dynamischen Matrix

und den elastischen Konstanten. Eine allgemeine Beschreibung dieser Methode ist bei Born und Huang [1966] zu finden und speziell angewandt auf das hexagonale Eis bei Penny [1948], Kahane [1962] und Forslind [1954]. Die folgenden Ergebnisse, die in dieser Arbeit benutzt werden, wurden der Arbeit von Forslind entnommen:

$$\frac{c\sqrt{3}}{2} c_{11} = \alpha + 3\beta - \frac{[\beta - \alpha]^2}{\beta + \alpha} - \frac{6\Theta\delta}{3\gamma + \kappa} \quad [4.30]$$

$$\frac{c\sqrt{3}}{2} c_{66} = 3\alpha + \beta - \frac{[\beta - \alpha]^2}{\beta + \alpha} \quad [4.31]$$

$$\frac{c\sqrt{3}}{2} c_{44} = \gamma - \frac{6\Theta\delta}{6[\alpha + \beta] + \epsilon} \quad [4.32]$$

$$\frac{16\alpha^2}{3\sqrt{3}c} c_{33} = \frac{1}{3}[3\kappa + \gamma] - \frac{[\gamma - \kappa]^2}{3\gamma + \kappa} \quad [4.33]$$

$$\frac{4\alpha}{3} \frac{1}{2} [c_{13} + c_{44}] = \delta \left\{ \frac{2}{3} - \frac{2[\alpha + \beta] - \epsilon}{6[\alpha + \beta] + \epsilon} - \frac{\gamma - \kappa}{3\gamma + \kappa} \right\} \quad [4.34]$$

$$c_{44} = \frac{3\sqrt{3}}{16} \frac{c}{\alpha} \left\{ \frac{1}{3} [3\epsilon + 2[\alpha + \beta]] - \frac{[2[\alpha + \beta] - \epsilon]^2}{6[\alpha + \beta] + \epsilon} \right\} \quad [4.35]$$

$$2[\alpha + \beta] - \epsilon = \frac{8}{\sqrt{3}} \frac{a}{c} \Theta \quad [4.36]$$

Dieses Gleichungssystem wurde benutzt, um aus den gemessenen elastischen Konstanten die intermolekularen Kraftkonstanten in Tab. 5.1 [Kap. 5.1] zu berechnen.

#### 4.5. Die Beschreibung mit einem Valenzkraftmodell

Das in Kap. 4.4. beschriebene Born von Kármán-Modell hat den Nachteil, daß ein Zusammenhang dieser Kraftkonstanten mit den Kraftkonstanten der chemischen Bindungen nicht direkt zu erkennen ist. In der Theorie der Molekülschwingungen hat sich ein einfacher Ansatz für die potentielle Energie - die Valenzkraftnäherung - bewährt. Ein besonderer Vorteil dieser Näherung liegt darin, daß

durch die Verwendung von internen Koordinaten die Zahl der Kraftkonstanten gegenüber einem äquivalenten Born von Kármán-Modell wesentlich vermindert wird. Es liegt nahe, für das Eisgitter mit den streng gerichteten Brückenbindungen den gleichen Ansatz zu versuchen:

$$2V = \sum_i [K_i r_i^2 + G'_i \alpha_i^2] \quad [4.37]$$

$K_i$  bedeutet hier eine Kraftkonstante für eine Auslenkung  $r_i$  in Richtung der Bindung  $i$ . Analog ist  $G_i$  eine Kraftkonstante für die Änderung des Valenzwinkels  $i$ . Damit  $G$  ebenfalls die Dimension  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  hat, wird  $G = G'/R_i$  [ $R_i$ : Länge der Bindung] gesetzt. Der Erfolg der Modellrechnungen mit dem Born von Kármán-Modell legt den folgenden Ansatz nahe:

$$2V = \sum_i [K r_i^2 + G R^2 \alpha_i^2] + \sum_j [K_c r_j^2 + G_c R^2 \alpha_j^2] + \sum_l D r_l^2 \quad [4.38]$$

$\sum_i$  berücksichtigt alle Bindungen schräg und  $\sum_j$  die Bindungen parallel zur  $c$ -Achse. Die Kraftkonstante  $D$  wurde eingeführt, um weitreichende Wechselwirkungen beschreiben zu können. Für die Dipol-Dipol Wechselwirkung ist  $D$  gegeben durch  $\frac{\mu^2}{R_l^5} f_l$ . Dabei ist  $\mu$  das Dipolmoment und  $f_l$  enthält die Winkelabhängigkeit der Wechselwirkung. Da im hexagonalen Eis die Orientierung der Dipole nicht festliegt, muß mit einer gemittelten Wechselwirkung gerechnet werden.

Zur Beschreibung der Gitterschwingungen müssen wir von den internen Koordinaten  $\xi_i$  [allgemein für irgendeine Koordinate  $r_i$  oder  $\alpha_i$ ] zu einem gemeinsamen kartesischen System übergehen:

$$\xi_i = \sum_n \vec{S}_{in} \cdot \vec{U}_n \quad \text{mit} \quad \vec{S}_{in} \triangleq [S_{inx}, S_{iny}, S_{inz}] \quad [4.39]$$

Die Matrix  $\vec{S}_{in}$  verknüpft  $\xi_i$  mit den Auslenkungen  $\vec{U}_n$  [ $n$ : Index für ein Molekül] in kartesischen Koordinaten. Die potentielle Energie ist dann in harmonischer Näherung:

$$2V = \sum_{kl} \sum_{k'l'} [\vec{u}_k^{l-l'}]^\dagger \cdot \left\{ \sum_i \vartheta_i [\vec{S}_{ik}^{l-l'}]^\top [\vec{S}_{ik'}^{l-l'}] \right\} \cdot \vec{u}_{k'}^{l-l'} \quad [4.40]$$

Hier wurde lediglich die Summe über  $n$  in eine Summe über  $k$  [Moleküle in der Einheitszelle] und eine Summe  $l$  über die Einheitszellen aufgespalten.  $\vartheta_i$  ist die zu  $\xi_i$  gehörende Kraftkonstante. Ein Vergleich zwischen Gl. [4.1] und Gl. [4.39] gibt die folgende Beziehung für die Kräftetensoren  $D_{kk'}^{l-l'}$ :

$$D_{kk'}^{l-l'} = \sum_i \vartheta_i [\vec{S}_{ik}^{l-l'}]^\top \cdot \vec{S}_{ik'}^{l-l'} \quad [4.41]$$

Zur Berechnung der Tensoren  $D_{kk'}^{l-l'}$  werden zunächst die  $\vec{S}_{ik}^{l-l'}$  nach Gl. [4.40] bestimmt. Wir benutzen wieder die in Kap. 4.3. angegebenen Näherungen und berücksichtigen jetzt Wechselwirkungen bis zu den zweiten Nachbarn. Aus der Abb. 14 gehen dann Lage und kartesische Koordinaten der Moleküle hervor. Man sieht zunächst, welche Moleküle eine herausgegriffene innere Koordinate  $\xi_i$  [Bindung oder Valenzwinkel] beeinflussen, wenn sie ihre Lage ändern. Die  $\vec{S}_{ik}^{l-l'}$  enthalten dann gerade die Koeffizienten, die eine Auslenkung eines solchen Moleküls in  $x$ ,  $y$  oder  $z$ -Richtung mit der Änderung in  $\xi_i$  verknüpfen. An dem einfachen Beispiel der Wechselwirkung der Moleküle 3 und 4 über die Kraftkonstante  $K_c$  soll dieses erläutert werden. Hier gilt [vergl. Abb. 14]:

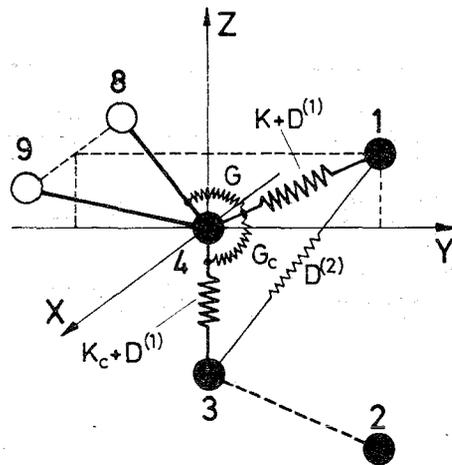
$$\xi_{34} = r_{34} = [0, 0, -1] \vec{u}_3 + [0, 0, 1] \vec{u}_4 \quad [4.42]$$

Für die  $z$ -Komponente des Tensors  $D_{34}$  ergibt sich damit [vergl. Tab. 4.2.]:

$$D_{34} \Big|_z = K_c [0, 0, -1]^\top \cdot [0, 0, 1] \Big|_z = [0, 0, -K_c] \quad [4.43]$$

In der Tab. 4.2 sind die Tensoren  $D_{kk'}$  angegeben, die so unter Benutzung der Gl. [4.41] berechnet wurden. Dabei gilt für Wechselwirkungen, die proportional zu  $R^{-3}$  sind,  $D^{[1]} = 7.11D$ .

Das hier beschriebene Modell mit 5 Kraftkonstanten ist eine Erweiterung des Modells von Kahane [1962] und für den Sonderfall  $K_c = K$ ,  $G_c = G$  und  $D = 0$  sind die Tensoren in Tab. 4.2 mit den von Kahane angegebenen identisch.



Koordinaten der Moleküle

- 1: ( 0, a/√3, a/(2√6) )
- 2: ( 0, a/√3, -2a/√6 )
- 3: ( 0, 0, -3a/(2√6) )
- 4: ( 0, 0, 0 )
- 9: ( a/2, a/(2√3), a/(2√6) )
- 8: ( -a/2, a/(2√3), a/(2√6) )
- c/a = 4/√6 (Tetraeder)
- a, c: Gitterkonstanten

Abb.14: Das dynamische Modell. Die angedeuteten Wechselwirkungen werden berücksichtigt für alle 1. und 2. Nachbarn der Moleküle 1-4.

Wir sind nun in der Lage, die von der Born von Kármán Rechnung her bekannten Rechenschritte zu wiederholen. Beim Bilden der dynamischen Matrix nach Gl. [4.5] werden in der Summe nur Wechselwirkungen bis zu den zweiten Nachbarn berücksichtigt. Die dazu benötigten Tensoren  $D_{kk}$  sind entweder in Tab. 4.2 enthalten, oder sie gehen durch einfache Koordinatentransformation  $[\alpha \rightarrow -\alpha]$  aus diesen hervor. Die Komponenten der ebenfalls benötigten Abstandsvektoren können der Abb. 14 entnommen werden.

Die Reduzierbarkeit der dynamischen Matrix ist eine Eigenschaft der Symmetrie. Deshalb gelingt es auch hier, die gleiche Darstellung zu finden wie in Kap. 4.4.1. Die Ergebnisse für die Elemente der Unterdeterminanten sind wieder im Anhang in der Tab. A2 angegeben.

Tab. 4.2

Kräftetensoren [vergl. Abb. 14]	
$D_{34} = \begin{pmatrix} -4G_c & 0 & 0 \\ 0 & -4G_c & 0 \\ 0 & 0 & -K_c \end{pmatrix}$	$K = K' + D^{(1)}$ $K_c = K'_c + D^{(1)}$
$D_{14} = \begin{pmatrix} -4G & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{8G_c - 4G + 8K}{9} & \frac{10\sqrt{2}G_c - 2\sqrt{2}G - 2\sqrt{2}K}{9} \\ 0 & \frac{10\sqrt{2}G_c - 2\sqrt{2}G - 2\sqrt{2}K}{9} & -\frac{16G_c + 16G + K}{9} \end{pmatrix}$	

$$D_{48} = \begin{pmatrix} -\frac{2G_c + 2G + 2K}{3} & -\frac{2G_c + 10G - 2K}{3\sqrt{3}} & -\frac{5\sqrt{2}G_c + \sqrt{2}G + \sqrt{2}K}{3\sqrt{3}} \\ -\frac{2G_c + 10G - 2K}{3\sqrt{3}} & -\frac{2G_c + 26G + 2K}{9} & -\frac{5\sqrt{2}G_c + \sqrt{2}G + \sqrt{2}K}{9} \\ -\frac{5\sqrt{2}G_c + \sqrt{2}G + \sqrt{2}K}{3\sqrt{3}} & -\frac{5\sqrt{2}G_c + \sqrt{2}G + \sqrt{2}K}{9} & -\frac{16G_c + 16G + K}{9} \end{pmatrix}$$

$$D_{44} = \begin{pmatrix} \frac{13G_c + 15G + 4K + 32D}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{13G_c + 15G + 4K + 32D}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3K_c + 16G_c + 12G + K + 32D}{3} \end{pmatrix}$$

$$D_{31} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{G_c}{3} - \frac{8D}{9} & -\frac{2\sqrt{2}G_c}{3} - \frac{8\sqrt{2}D}{9} \\ 0 & -\frac{8\sqrt{2}D}{9} & -\frac{16D}{9} \end{pmatrix}$$

$$D_{98} = \begin{pmatrix} -\frac{G}{3} - \frac{8D}{3} & \frac{2G}{3\sqrt{3}} & -\frac{G\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \\ -\frac{2G}{3\sqrt{3}} & \frac{4G}{9} & -\frac{2G\sqrt{2}}{9} \\ \frac{\sqrt{2}G}{3\sqrt{3}} & -\frac{2G\sqrt{2}}{9} & \frac{2G}{9} \end{pmatrix}$$

$$D_{18} = \begin{pmatrix} \frac{G}{4} - \frac{2D}{3} & -\frac{15G}{12\sqrt{3}} - \frac{2D}{\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}G}{2\sqrt{3}} \\ \frac{G}{12\sqrt{3}} - \frac{2D}{\sqrt{3}} & -\frac{5G}{36} - 2D & -\frac{G}{9\sqrt{2}} \\ -\frac{\sqrt{2}G}{6\sqrt{3}} & \frac{5G}{9\sqrt{2}} & \frac{2G}{9} \end{pmatrix}$$

$$D_{39} = \begin{pmatrix} \frac{G_c}{4} - \frac{2D}{3} & -\frac{G_c}{4\sqrt{3}} + \frac{2D}{3\sqrt{3}} & -\frac{\sqrt{2}G_c}{\sqrt{3}} - \frac{4\sqrt{2}D}{3\sqrt{3}} \\ -\frac{G_c}{4\sqrt{3}} + \frac{2D}{3\sqrt{3}} & \frac{G_c}{12} - \frac{2D}{9} & \frac{\sqrt{2}G_c}{3} + \frac{4\sqrt{2}D}{9} \\ -\frac{4\sqrt{2}D}{3\sqrt{3}} & +\frac{4\sqrt{2}D}{9} & -\frac{16D}{9} \end{pmatrix}$$

## V. Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

### 5.1. Die Ergebnisse der Born von Kármán Rechnung

Die Abb. 15 zeigt die Ergebnisse der Born von Kármán Modellrechnung mit den angepaßten Kraftkonstanten [ausgezogene Linien] und den aus den elastischen Konstanten  $c_{ik}$  berechneten Kraftkonstanten [unterbrochene Linien]. Dazu wurden die für  $D_2O$  - Eis Ih von Mitzdorf [1969] bis  $143^\circ K$  gemessenen  $c_{ik}$  mit Hilfe der dort angegebenen Ausgleichsparabeln auf  $90^\circ K$  extrapoliert. Die Übereinstimmung ist für niedrige Frequenzen gut und für große  $\omega$  - wie zu erwarten - etwas schlechter. Die mit den angepaßten Kraftkonstanten berechneten Dispersionskurven beschreiben die meisten Meßwerte innerhalb der Fehlergrenzen.

In Abb. 15 ist die in Kap. 4.4.2. für  $q = 0$  berechnete Polarisation der Zweige eingetragen. Die Schwingungsrichtung der Moleküle hängt jedoch von  $\vec{q}$  ab und ändert sich mit wachsendem  $q$  für einen Zweig. Die Polarisationsvektoren der beiden oberen Zweige wurden in der Modellrechnung genauer untersucht. Auch für  $q \neq 0$  überwiegt bei ihnen die  $z$ -Komponente. In Übereinstimmung mit der Strukturfaktorrechnung dürfen diese Phononen daher nur schlecht in der  $[b_1 b_2]$  - Ebene gemessen werden, was schon in Kap. 3.7 erwähnt wurde.

Die Ergebnisse für die Kraftkonstanten sind in der Tabelle 5.1 zusammengestellt. Da bei der Diskussion in Kap. 5.3 die aus den elastischen Konstanten berechneten Kraftkonstanten benutzt werden, sind die mit Hilfe der Gl. [4.29 - 4.35] berechneten Werte mit in der Tabelle aufgeführt. Für diese Rechnungen wurden die bei Lonsdale [1958] angegebenen Gitterkonstanten und die von Mitzdorf und Helmreich [1971] [ $D_2O$  - Eis] Dantl [1968] und Proctor [1966] [beide  $H_2O$ -Eis] gemessenen elastischen Konstanten benutzt.

Die relativ gute Übereinstimmung der angepaßten Kraftkonstanten mit den aus den elastischen Konstanten berechneten Werten in Tab. 5.1 deutet darauf hin,

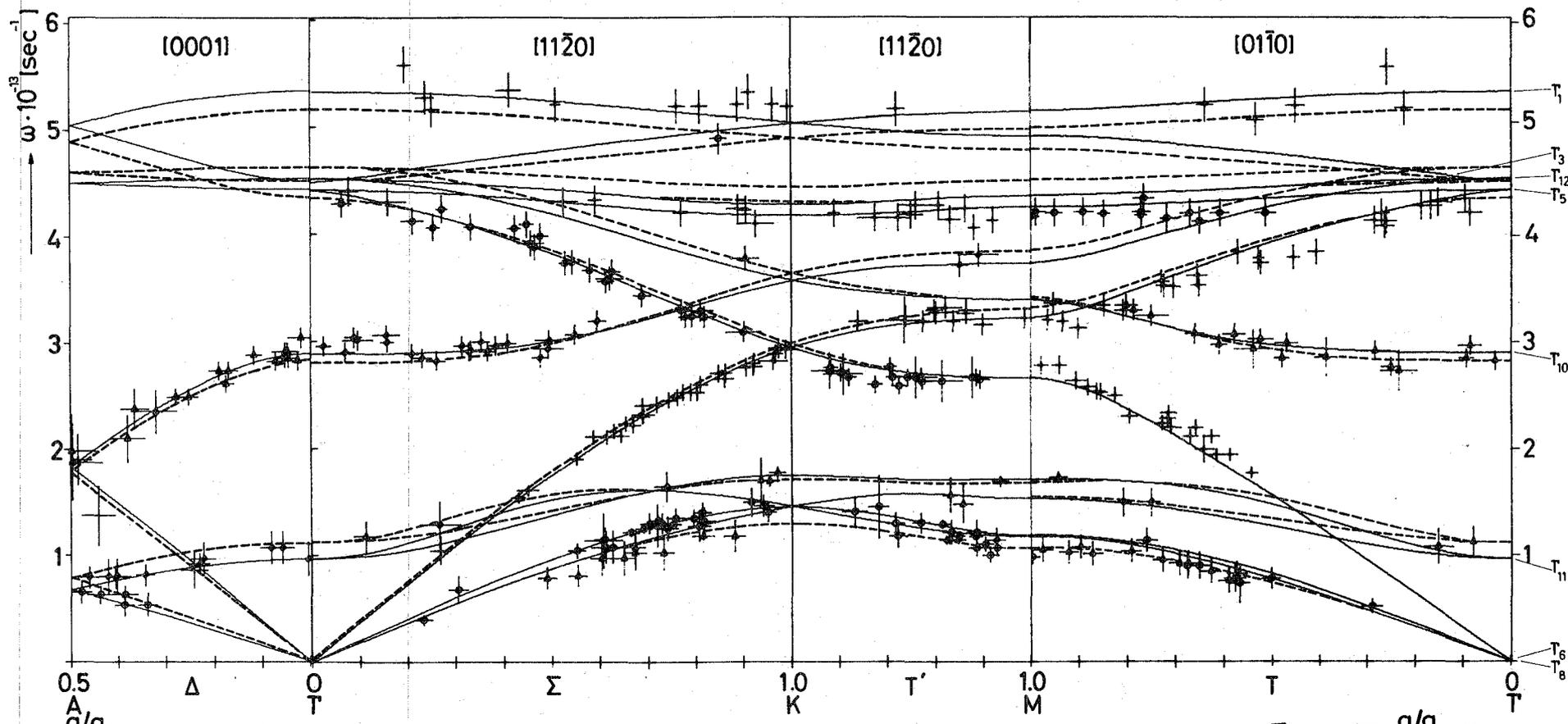


Abb.15: Berechnung der Dispersionskurven mit einem Born von Kármán-Modell aus angepaßten Kraftkonstanten (—) und aus den elastischen Konstanten (---)

daß die Gitterdynamik von Eis zum größten Teil von der Wechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarmolekülen bestimmt wird.

Tab. 5.1

	Kraftkonstanten [ $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]					mittl. quadr. Fehler
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\kappa$	$\epsilon$	$Q^2$ [rel. Einh.]
angepaßt; $\text{D}_2\text{O}$ [ $90^\circ\text{K}$ ]	581	4787	4585	33307	1535	53,6
aus $C_{ik}$ [ $90^\circ\text{K}$ ] $\text{D}_2\text{O}$ <sup>1]</sup>	464	5099	4328	31180	2047	
aus $C_{ik}$ [ $90^\circ\text{K}$ ] $\text{H}_2\text{O}$ <sup>2]</sup>	449	5178	4030	27054	1793	
aus $C_{ik}$ [ $90^\circ\text{K}$ ] $\text{H}_2\text{O}$ <sup>3]</sup>	414	5145	4064	23540	1647	

<sup>1]</sup>Mitzdorf und Helmreich [1971], <sup>2]</sup>Proctor [1966], <sup>3]</sup>Dantl [1968]

## 5.2. Ergebnisse der Beschreibung mit dem Valenzkraftmodell

Das zweite Modell [Valenzkraftnäherung] benutzt als Parameter Kraftkonstanten  $K$  für die Elongation der Brückenbindung und Konstanten  $G$  für die Deformation der Valenzwinkel. Eine langreichweitige Wechselwirkung, die nur vom Betrag des Abstandes zweier Moleküle abhängt [z.B. eine gemittelte Dipol-Dipol WK], wird durch die Konstante  $D$  berücksichtigt. In seiner einfachsten Form, bei der alle Bindungen als gleich angenommen werden und  $D$  vernachlässigt wird, entspricht dieses Modell dem von Kahane [1962].

Für diesen Fall wurden durch eine Anpassungsrechnung an die gemessenen Phononen die gestrichelten Kurven in Abb. 16 ermittelt [Modell I].

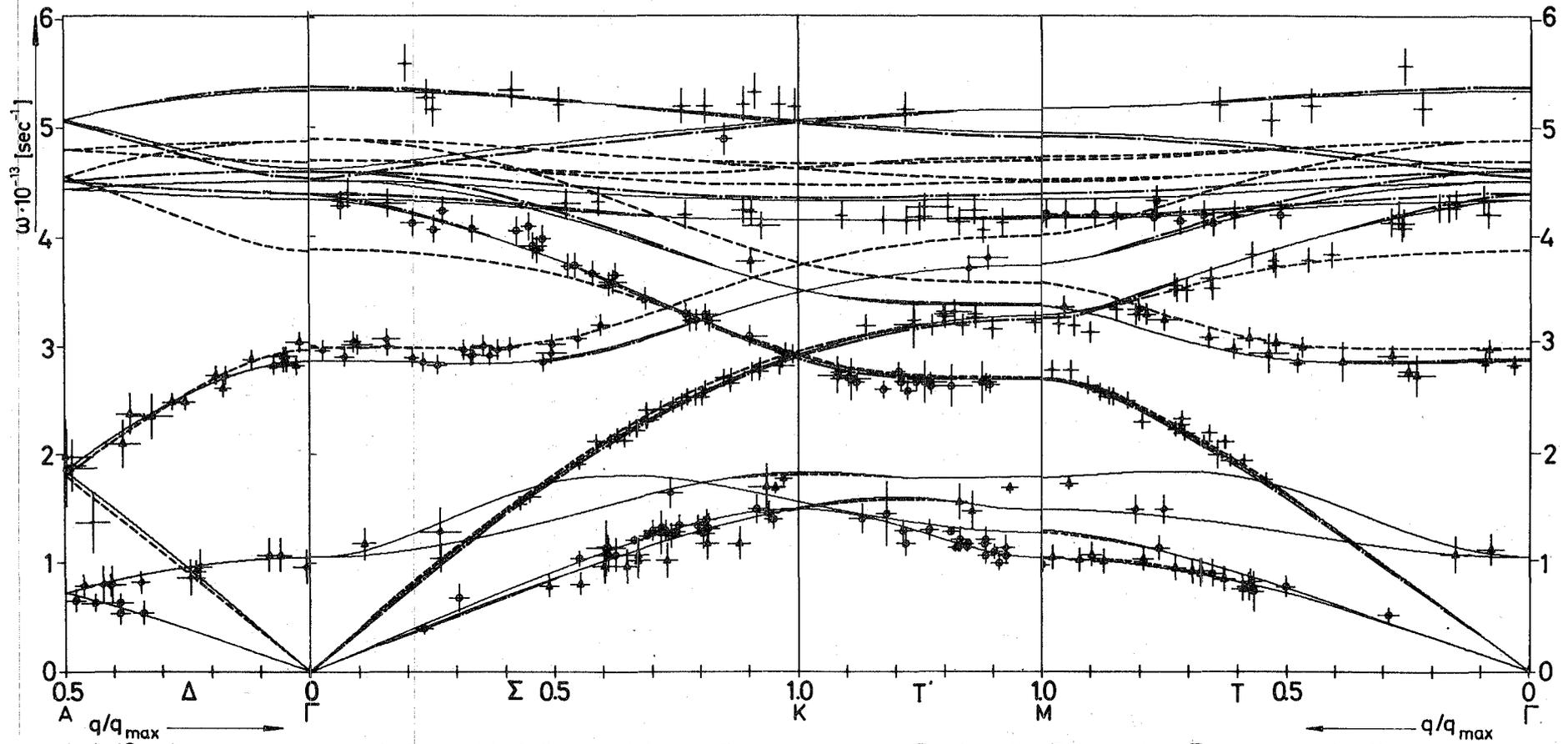


Abb.16: Anpassung verschiedener Modellpotentiale an die gemessenen Punkte der Dispersion, Zuordnung der Kurven:  
 Modell I (---), Modell II (-·-·-), Modell III (—)

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung mit den Meßwerten im Bereich großer  $\omega$  wesentlich schlechter als bei der Born von Kármán Rechnung. Das betrifft besonders den Zweig bei  $q = 0$  und  $\omega \approx 3.8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und allgemein alle Frequenzen oberhalb  $\omega = 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , die von dem einfachen Valenzkraftmodell nicht beschrieben werden können, obwohl in diesem Modell über die Konstante  $G$  auch Wechselwirkungen mit den zweiten Nachbarn berücksichtigt werden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Born von Kármán - und dem einfachen Valenzkraftmodell liegt in der Anisotropie der Bindungen parallel und schräg zur  $c$ -Achse, die zunächst nicht berücksichtigt wurde. Deshalb wurden die den Kraftkonstanten  $K$  und  $G$  entsprechenden Konstanten für die Bindungen parallel zur  $c$ -Achse [ $K_c$  und  $G_c$ ] als verschieden von  $K$  und  $G$  angenommen und eine neue Anpassungsrechnung mit den 4 Kraftkonstanten  $K$ ,  $K_c$ ,  $G$  und  $G_c$  durchgeführt. Die so berechneten Dispersionskurven sind in Abb. 16 eingetragen [Modell II]. Ein Vergleich der mittleren quadratischen Fehler in Tab. 5.1 und Tab. 5.2 zeigt, daß mit diesem Modell eine dem Born von Kármán - Modell vergleichbar gute Anpassung erreicht wird.

Da die  $D_2O$  - Moleküle beim Einbau in das Eisgitter nicht stark verändert werden, liegt es nahe, den Einfluß der Dipol-Dipol Wechselwirkung zu untersuchen [Modell III]. Wegen der statistischen Anordnung der Moleküle liegt die relative Orientierung der Dipolmomente nicht fest. Die Kraftkonstante  $D$  berücksichtigt eine Wechselwirkung zwischen Molekülen, die nur vom Betrag des Abstandes abhängt. Dabei wird angenommen, daß  $D$  proportional zu  $R^{-5}$  ist. Der in der Tab. 5.2 für  $D$  angegebene Wert bezieht sich auf die Wechselwirkung mit den zweiten Nachbarn.

Wie die ausgezogenen Kurven in Abb. 16 [Modell III] und die Tab. 5.2 zeigen, ergibt die zusätzliche Berücksichtigung dieses Terms keine bessere Anpassung. Das ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß vorher große Teile dieser Wechselwirkung in den anderen Kraftkonstanten enthalten waren. Zusätzlich

beschreibt  $D$  auch für Schwingungen in Richtung der Bindung eine Kopplung mit den zweiten Nachbarn.

Die numerischen Werte der Kraftkonstanten für die einzelnen Schritte dieser Modellrechnungen sind in der Tab. 5.2 zusammengefaßt. Dabei zeigt sich, daß die Anisotropie in den Kraftkonstanten  $K$  und  $K_c$  offenbar für die Anpassung von großer Bedeutung ist. Obwohl in den Modellen I - III Wechselwirkungen mit den zweiten Nachbarn berücksichtigt werden, wird keine bessere Anpassung als beim Born von Kármán - Modell erreicht.

Tab. 5.2

Anpassungsrechnung mit	Kraftkonstanten $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$						mittl. quadr. Fehler $Q^2$ [rel. Einh.]
	K	G	$K_c$	$G_c$	D	$K_c/K$	
2 Kraftkonstanten	24876	586	K	G	0	1	91,0
4 Kraftkonstanten	21470	590	34170	623	0	1,6	54,3
5 Kraftkonstanten	20212	495	33945	533	97	1,68	54,0

### 5.3 Diskussion der Ergebnisse

Setzen wir voraus, daß der Einfluß der zweiten Nachbarwechselwirkung klein ist, so sind Born von Kármán - und Valenzkraftmodell miteinander vergleichbar. Der direkte Vergleich der Tensoren  $D_{34}$  und  $D_{14}$  gibt dann die folgenden Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten beider Modelle:

$$\alpha = G \quad [5.1]$$

$$\epsilon = 4G_c \quad [5.2]$$

$$\kappa = K_c \quad [5.3]$$

$$9\beta = 2K + 2G_c - G \quad [5.4]$$

$$9\gamma = K + 16[G_c + G] \quad [5.5]$$

$$9\theta = \sqrt{2} [K + G - 5G_c] \quad [5.6]$$

Der Kraftkonstanten  $K_c$  entspricht also die Konstante  $\kappa$  des Born von Kármán Modells. Nach der Tab. 4.1 hängen deshalb bei  $q = 0$  nur die beiden obersten Zweige von  $\kappa$  bzw.  $K_c$  ab. In der Anpassungsrechnung zeigt sich, daß auch in der übrigen Brillouinzone nur diese Zweige stark von  $K_c$  abhängen.

Im Bereich der beiden obersten Zweige liegen bisher nur wenig Meßpunkte. Da die berechneten Strukturfaktoren hier die Intensitäten der gemessenen Phononen nicht gut beschreiben, ist die Zuordnung dieser Meßpunkte erschwert. Der numerische Wert der Kraftkonstanten  $K_c$  ist deshalb nicht so genau wie die Werte der übrigen Konstanten. Die Zuordnung der in diesem Bereich gemessenen Frequenzen zu den translatorischen Gitterschwingungen ist auch durch die IR-Messungen von Bertie und Whalley [1967] gesichert.

Zusätzliche Information wird aus den gemessenen elastischen Konstanten erhalten. Die einzigen vollständigen Messungen in einem größeren Temperaturbereich sind die Messungen von Mitzdorf und Helmreich [1971] beim  $D_2O$ -Eis und diejenigen von Dantl [1968] und Proctor [1966] beim  $H_2O$  - Eis.

Aus den Konstanten der Tab. 5.1 erhalten wir über die Gleichungen

[ 5.1 - 5.6 ] die in der Tab. 5.3 aufgeführten Kraftkonstanten. Der Wert für die Konstante  $K$  ist dabei ein Mittelwert aus den Gl. [ 5.4 - 5.6 ].

[ Die umgerechneten Konstanten der Tab. 5.3 sind wegen der Näherung beim Vergleich beider Modelle nicht ganz exakt. Die mit beiden Modellen angepaßten Dispersionskurven stimmen aber gut überein.]

Tab. 5.3

Born von Kármán- Modell	Valenzkraftmodell [Konstanten in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]				
	K	G	$K_c$	$G_c$	$K_c/K$
angepaßt $D_2O$ [90 K]	22213	581	33307	384	1.5
aus $c_{ik}$ [90°K] $D_2O$ <sup>1]</sup>	22842	464	31180	512	1.4
aus $c_{ik}$ [90°K] $H_2O$ <sup>2]</sup>	22687	449	27054	448	1.2
aus $c_{ik}$ [90°K] $H_2O$ <sup>3]</sup>	23082	414	23540	412	1.02

<sup>1]</sup>Mitzdorf u. Helmreich [1971], <sup>2]</sup>Proctor [1966], <sup>3]</sup>Dantl [1968]

Mit Ausnahme der Dantischen Messung folgt also aus den elastischen Konstanten ebenfalls eine Anisotropie für  $K_c/K$ . Für  $D_2O$  - Eis ist die Übereinstimmung mit den angepaßten Kraftkonstanten gut.

Wenn die Bindungen parallel und schräg zur c-Achse gleich sind, so bestehen nach Penny [1948] die folgenden Beziehungen zwischen den Kraftkonstanten [vergl. Kap. 4.4.1]:

$$\epsilon = 4\alpha \quad [5.7]$$

$$\kappa = 1/2 [9\beta - \alpha] \quad [5.8]$$

$$\theta = 1/\sqrt{2} [\beta - \alpha] \quad [5.9]$$

$$\gamma = 1/2 [\beta + 7\alpha] \quad [5.10]$$

Setzt man die Konstanten von Tab. 5.1 in diese Beziehungen ein, so zeigt sich, daß diese Gleichungen nur für Dantischen Wert gut erfüllt sind. Ein entsprechender Unterschied besteht ebenfalls im Verhältnis der elastischen Konstanten  $C_{33}/C_{11}$  [ $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{11}$ : Widerstand gegen eine Kontraktion in z-, x-Richtung.] Nach den Messungen von Mitzdorf und Helmreich [1971] und Dantl [1968] erhält man für dieses Verhältnis bei  $90^\circ K$  1.17 bzw. 1.08.

Zunächst soll der Unterschied zwischen den Kraftkonstanten  $K$  und  $K_c$  diskutiert werden.

Lippincott und Schröder [1954] berechneten mit ihrer empirischen Potentialformel den Wert  $K_{o-o}$  für  $H_2O$  - Eis zu  $0.22 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Aus dem gemessenen Verhältnis  $\omega_{D_2O}/\omega_{H_2O} = 0.967$  für die intensivste Linie bei  $229 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum und dem Verhältnis  $M_{D_2O}/M_{H_2O}$  läßt sich abschätzen, daß die Kraftkonstante für  $D_2O$  - Eis um ca. 4% höher [ $0.23 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] sein sollte. Mit der Potentialformel von Lippincott und Schröder berechnet man für  $D_2O$  - Eis die Werte  $K = 0.392 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ , die bezogen auf den Wert für  $H_2O$  - Eis sicher zu hoch liegen. Benutzt wurden die von Lippincott und Schröder angegebenen Werte für die Konstanten zusammen mit  $K_{0-D} = 7.94 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  [Herzberg 1966] und die Atomabstände von Peterson und Levy [1957]. Wenn auch die absoluten Werte der be-

rechneten Kraftkonstanten nicht sehr genau sind, so sollte doch das relative Verhältnis  $K_c/K$  annähernd richtig sein. Mit den hier berechneten Werten erhält man  $K_c/K = 1.022$ . Daß die Bindungen in c-Richtung etwas stärker sind, scheint vernünftig, da diese Bindungen um 0.47 % verkürzt sind.

Die folgende Überlegung spricht ebenfalls gegen einen sehr großen Unterschied in den Kraftkonstanten dieser Bindungen : Betrachten wir die Moleküle im Eisgitter, so zeigt sich ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Bindungen. Die Bindungen in c-Richtung sind spiegelsymmetrisch, diejenigen schräg dazu punktsymmetrisch [Abb. 17].

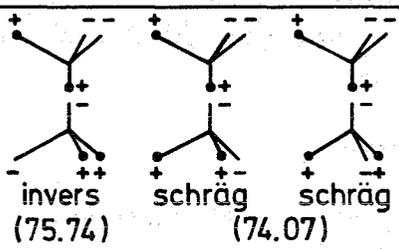
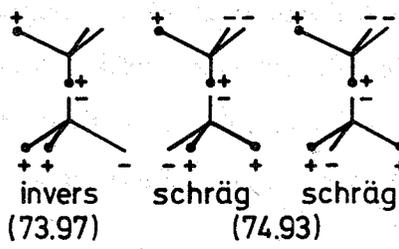
Bindungen		Diff. in %
spiegelsymmetr. (   zur c-Achse)		+ 2.26
punktsymmetr. (schräg zur c-Achse)		- 1.28

Abb. 17: Möglichkeiten für die relative Orientierung zweier Moleküle zusammen mit den elektrostatischen Bindungsenergien in  $10^{-16}$  erg nach Kahane

Abhängig von der relativen Orientierung der Dipole sind die Bindungsenergien verschieden. Der elektrostatische Anteil der Bindungsenergie kann für die einzelnen Konfigurationen in der Abb. 17 berechnet werden. Die Rechnungen von Kahane [1962] und Pitzner und Polissar [1956] zeigen jedoch, daß diese Unterschiede zu gering sind, um ein Verhältnis  $K_c/K \approx 1.6$  zu erklären [vergl. ebenfalls Campbell et al. [1967]].

Es ist daher wahrscheinlich, daß der für  $D_2O$  - Eis gefundene Wert 1.68 nicht dem wahren Unterschied in den Bindungsenergien der Brückenbindungen entspricht.

Das bedeutet, daß die Voraussetzungen für die Modellrechnungen [vergl. Kap. 4.3]

- 1] Vereinfachte Nahordnung
- 2] Vernachlässigung einer Kopplung zwischen Phononen und Librationen der Moleküle
- 3] isotrope Dipol-Dipol Wechselwirkung und Vernachlässigung von Wechselwirkungen, die über die zweiten Nachbarn hinausreichen

nicht in vollem Umfang zutreffen.

Die in Kap. 5.1 diskutierte gute Übereinstimmung der aus den elastischen Konstanten berechneten Dispersionskurven mit den gemessenen Kurven und die Tatsache, daß bereits mit den einfachen 2-Kraftkonstanten Modellen von Penny [1948] und Kahane [1962] die elastischen Konstanten annähernd richtig berechnet werden, deutet darauf hin, daß die erste Voraussetzung recht gut erfüllt ist.

Eine Kopplung der Phononen mit den Librationen der Moleküle würde die obersten Zweige und damit  $K_c$  direkt beeinflussen. Wegen der unterschiedlichen effektiven Massen [ $H_2O$  : 2.32, Nelkin [1960],  $D_2O$  : 4.11, Honeck [1962]] liegen die Librationsfrequenzen im  $D_2O$  - Eis rund um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  tiefer. Die Abb. 18 zeigt ein am  $D_2O$  - Polykristall von v. Blanckenhagen [1970] mit der Methode der inelastischen Neutronenstreuung gemessenes Flugzeitspektrum.

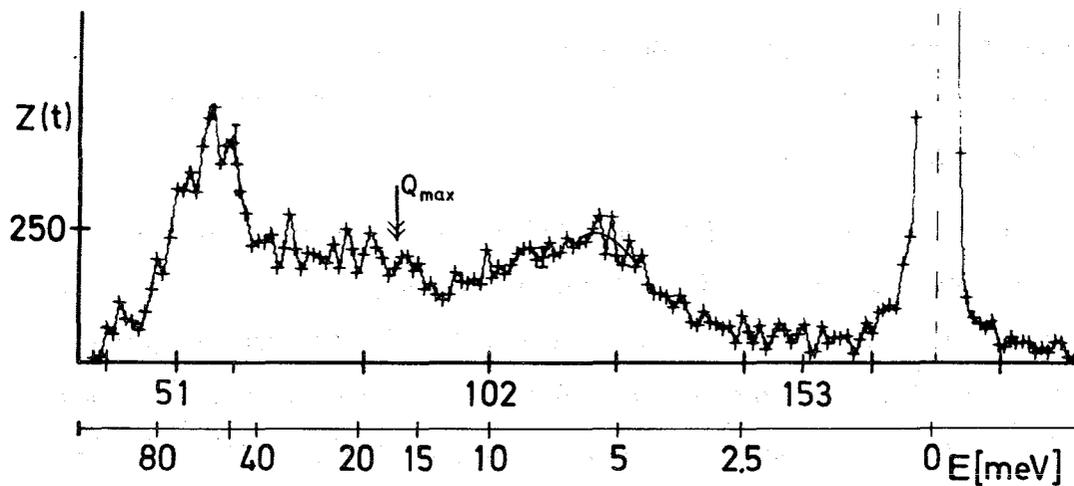


Abb.18: Flugzeitspektrum für  $D_2O$ -Eis Ih ( $268^\circ K$ ),  
 Einfallenergie:  $5\text{ meV}$ , Streuwinkel:  $20^\circ$ ,  $Q_{\text{max}}$  = Lage des  
 1. Maximums des Struktur factors (nach v. Banckenhagen 1970)

Obgleich dieses Spektrum noch einen mit wachsender Energie zunehmenden Anteil von Vielphononenprozessen enthält, zeigt es doch, daß die Bereiche der translatorischen Gitterschwingungen und der Librationen [oberhalb von ca.  $38\text{ meV}$ ] nicht gut getrennt sind, so daß eine gegenseitige Beeinflussung wahrscheinlich ist. Die aus den Messungen von Proctor [ $H_2O$ -Eis] abgeleitete Anisotropie und die Unterschiede zwischen den am  $H_2O$ -Eis gemessenen elastischen Konstanten können aber hierdurch nicht erklärt werden.

Die dritte Voraussetzung sollte für einen Einkristall mit einer statistischen Konfiguration der molekularen Dipole gut erfüllt sein. Bei einer solchen Konfiguration wird im Mittel der Einfluß langreichweitiger Wechselwirkungen gering sein. Nur so ist das gute Zutreffen der einfachen Modelle zu verstehen. Außerdem hat die Rechnung mit dem Valenzkraftmodell [Modell III] den geringen Einfluß einer isotropen Dipol-Dipol Wechselwirkung gezeigt. Eine Berücksichtigung dritter und höherer Nachbarn wird dieses Ergebnis nicht mehr wesentlich beeinflussen, da die Beiträge dieser Moleküle mit wachsendem Abstand rasch abfallen und sich immer gleichmäßiger auf beide Konstanten  $K$  und  $K_c$  auswirken.

Die in den Modellrechnungen im Verhältnis  $K_c/K$  gefundene Anisotropie könnte durch langreichweitige Wechselwirkungen, die verstärkt in c-Richtung wirken, erklärt werden.

Eine solche Anisotropie in den Wechselwirkungen ist nur bei einer polaren Struktur des Eisgitters möglich. Die Hypothese einer polaren Struktur des Eises wurde von Dantl [1967] benutzt, um Unterschiede zwischen den gemessenen elastischen Konstanten verschiedener Autoren, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen, zu erklären. Als zusätzliche Begründung gibt Dantl die von einigen Autoren gefundene Piezoelektrizität [Deubner et al. 1960] und die bei der Alterung abnehmende Dichte des Eises [Dantl und Gregora 1968] an. Nach Dantl hat "junges" Eis unmittelbar nach der Zucht eine polare Struktur, die erst durch einen Alterungsprozeß in die statistische Konfiguration der  $H_2O$ -Dipole umgewandelt wird, wobei die Bernal-Fowler Regeln erhalten bleiben. Das von Workman und Reynolds [1950] in Richtung der c-Achse nachgewiesene und der Segregation von Fremd-Ionen zugeschriebene Wachstumspotential [etwa 100 V in reinem Eis] soll [nach Dantl] eine Orientierung der Wasserdipole in dieser Richtung bewirken. Kombinatorische Überlegungen und die Simulation des Kristallwachstums auf einer Rechenmaschine [Bullemer et al. 1971] zeigen neuerdings, daß selbst bei der Züchtung von "ideal" reinem Eis Wasserdipole parallel zur Wachstumsrichtung bevorzugt auftreten müssen [ $S_0 = R \ln 2$ ]. Die Alterung erfolgt dann durch einen "random walk"-Prozeß von eisspezifischen Fehlern in der Protonenstruktur [Bjerrumfehler, Ionenfehler]; wodurch schließlich eine Gleichverteilung der Molekülrichtungen erzeugt wird [Paulingstruktur].

Der Alterungsprozeß wird durch jede Maßnahme beschleunigt, welche die Zahl oder die Beweglichkeit der Fehler erhöht; z.B. Tempern [Dantl], Dotieren oder Oberflächeninjektion [Bullemer [1971]].

Dantl gibt an, daß für seine Messungen gealtertes Eis benutzt wurde, das längere Zeit auf Schmelztemperatur gehalten wurde.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden Einkristalle, die keinem längeren Alterungsprozeß unterlagen, verwendet. Sie wurden während der gesamten Meßzeit auf einer Temperatur von  $90^\circ K$  gehalten und sollten daher noch eine polare

Struktur aufweisen. Die in der Anpassungsrechnung gefundene Anisotropie im Verhältnis  $K_c/K$  kann so qualitativ erklärt werden. Es ist dann ebenfalls verständlich, daß die Modellrechnung mit den elastischen Konstanten für die Dantischen Werte keine Anisotropie bezüglich  $K_c/K$  liefert. Die Proben von Mitzdorf und Helmreich unterlagen ebenfalls keinem längeren Alterungsprozeß, während die Arbeit von Proctor hierüber keine Angaben enthält.

Auf die Möglichkeit, die am  $H_2O$  - Eis gemessenen Raman-Spektren durch eine polare  $C_{6V}$  Struktur zu erklären, wird ebenfalls von Faure und Kahane [1971] hingewiesen. Diese Arbeit enthält den interessanten Hinweis, daß die im R-Spektrum intensive Linie bei  $310\text{ cm}^{-1}$  im polykristallinen Eis nicht mehr gefunden wird.

Die Hypothese einer teilweisen geordneten Struktur des Eises erfordert eine erneute Diskussion der Nullpunktenergie: Die experimentellen Werte [ $D_2O$  :  $0,77 \pm 0,1$  und  $H_2O$  :  $0,82 \pm 0,15\text{ cal. Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$ ] stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Nagle [1966] für die statistische Konfiguration der  $H_2O$  - Dipole unter Einhaltung der Bernal-Fowler Regeln berechneten Wert von  $0,8145 \pm 0,0002$  überein. Jede Einschränkung der Möglichkeiten für die Protonenanordnung erniedrigt diesen Wert. Eine grobe Abschätzung analog zu der in Kap. 2.1 ergibt für einen in c-Richtung geordneten Kristall  $S_0 = 0,36\text{ cal. Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$ . Die angegebenen experimentellen Werte für  $D_2O$ - und  $H_2O$  - Eis sind bisher die einzigen Messungen. Sie wurden am polykristallinen, möglicherweise gealtertem, Eis durchgeführt. In Anbetracht der zahlreichen Hinweise auf eine teilweise polare Struktur wäre eine Wiederholung dieser Messungen an "jungen" Einkristallen wichtig.

Wird der winkelabhängige Term der Dipol-Dipol Wechselwirkung gleich eins gesetzt, so folgt aus dem numerischen Wert der Kraftkonstanten  $D$  in der Tab. 5.2 ein Dipolmoment von  $4,2 \cdot 10^{-18}$  el. stat. Einh. [experimenteller Wert in Eis:  $2,60 \cdot 10^{-18}$  el. stat. Einh., Fletcher [1970], S.46]. Der geringe Einfluß von  $D$  auf die Güte der Anpassung zeigt aber, daß  $D$  nicht sehr genau bestimmt werden kann, so daß aus dem numerischen Wert keine weitergehenden Folgerungen gezogen werden können.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen intermolekularen Kraftkonstanten  $K$  und  $G$  können mit den Kraftkonstanten, die von anderen Autoren für die Brückenbindung im  $H_2O$  - Eis bestimmt wurden, verglichen werden [ Tab. 5.4 ]. Für diesen Vergleich wird die Kraftkonstante  $K$  benutzt, da sie im wesentlichen von den Zweigen unterhalb von  $\omega = 4.6 \cdot 10^{13} s^{-1}$  bestimmt wird [ vergl. Gl. 5.1 - 5.6 und Tab. 4.1 ]. In diesem Bereich liegen fast alle Meßpunkte, und die Gültigkeit des Valenzkraftmodells wird hier durch die gute Übereinstimmung der angepaßten Dispersionskurven mit den aus den elastischen Konstanten abgeleiteten Kurven und mit den gemessenen Phononen bestätigt.

Tab. 5.4 [ alle Konstanten in Einheiten von  $10^4 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  ]

	K	G	
Faure [1969] [R]	1.78	0.061	$H_2O$ , $148^\circ K$
Bertie und Whalley [1967] [IR]	1.74	0.044	$H_2O$ , $100^\circ K$
	1.90	0.044	$H_2O$ , $100^\circ K$
Lippincott und Schröder [1955]	2.2		$H_2O$
diese Arbeit	2.09	0.051	$D_2O$ , $90^\circ K$

Benutzt wurden die Werte der Kraftkonstanten in Tab. 5.2 [ Modell III ], wobei  $K$  um den Beitrag der Dipol-Dipol Wechselwirkung vergrößert wurde. Von den Konstanten  $G$  und  $G_c$ , die fast gleich sind, wurde der Mittelwert genommen.

Die aus den R- und IR - Messungen bestimmten Konstanten wurden aus der Zuordnung der Spektren zu den Frequenzen eines einfachen Valenzkraftmodells mit zwei Kraftkonstanten an den kritischen Punkten gewonnen. Die Genauigkeit dieser Werte wird davon beeinflusst, daß sie nicht aus einer Anpassung in einem größeren  $q$ -Bereich bestimmt wurden und daß die Zuordnung der kritischen Punkte zu den gemessenen Spektren schwierig und nicht immer eindeutig ist. Ein genauer Wert für die Kraftkonstanten in  $H_2O$  - Eis steht deshalb nicht zur Verfügung. Die Tab. 5.4 zeigt, daß die Kraftkonstanten der H-Brückenbindung im Mittel etwas kleiner als die der D-Brückenbindung sind.

## VI. Zusammenfassung

Der größte Teil der Dispersion der translatorischen Gitterschwingungen im hexagonalen  $D_2O$  - Eis wurde zum ersten Mal gemessen.

In dieser Arbeit werden ein Born von Kármán-Modell und ein Valenzkraftmodell abgeleitet, die mit Hilfe von angepaßten Kraftkonstanten fast alle gemessenen Phononen innerhalb der Fehlergrenzen beschreiben. Eine besondere Schwierigkeit besteht in dem Auffinden einer irreduziblen Darstellung der dynamischen Matrix, die für die Anpassungsrechnung benötigt wird. In diesem Fall zerfällt die Determinante der dynamischen Matrix für eine Symmetrierichtung in ein Produkt von Unterdeterminanten. Diese Unterdeterminanten werden für beide Modelle für die Hauptsymmetrierichtungen abgeleitet.

Mit dem Born von Kármán-Modell wird mit einer "root sampling"-Methode die Zustandsdichte der Phononen aus den angepaßten Kraftkonstanten berechnet. Dabei kann gezeigt werden, daß diese Zustandsdichte von der mit den Schwingungsamplituden gewichteten "effektiven" Zustandsdichte nicht wesentlich abweicht.

Die Modellrechnungen mit dem Valenzkraftmodell wurden in drei Schritten ausgeführt. Im ersten Schritt wird nur eine Kraftkonstante  $K$  für die Elongation der Brückenbindung und eine Konstante  $G$  für die Deformation des Valenzwinkels benutzt. Eine gegenüber diesem Modell wesentlich bessere Anpassung wird im zweiten Schritt erzielt, bei dem für die zur  $c$ -Achse parallelen Bindungen unabhängige Kraftkonstanten  $K_c$  und  $G_c$  angenommen werden. Hier wird eine mit dem Born von Kármán-Modell vergleichbar gute Anpassung erreicht, wobei ein Verhältnis  $K_c/K = 1.6$  folgt.

In einem dritten Schritt wird zusätzlich eine gemittelte Dipol-Dipol Wechselwirkung bis zu den zweiten Nachbarmolekülen berücksichtigt. Diese Wechselwirkung ergibt nur kleine Änderungen in den übrigen Kraftkonstanten aber keine weitere Verbesserung in der Anpassung und bleibt ohne wesentlichen Einfluß auf das Verhältnis  $K_c/K$ .

Der große Wert von  $K_c$  wird dabei im wesentlichen durch die Anpassung der beiden obersten Phononenzweige an die Meßpunkte bei  $\omega = 5.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Zusätzlich wurden in der vorliegenden Arbeit Modellrechnungen für  $\text{D}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis unter Benutzung der gemessenen elastischen Konstanten [  $\text{D}_2\text{O}$ -Eis : Mitzdorf und Helmreich;  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis : Proctor; Dantl ] durchgeführt. Mit Ausnahme der Dantlschen Messungen wird hier ebenfalls eine Anisotropie im Verhältnis  $K_c/K$  gefunden.

Wie die Diskussion der Kraftkonstanten zeigt, können die großen Unterschiede zwischen  $K_c$  und  $K$  nicht durch die geringe Verkürzung der Bindungen in  $c$ -Richtung und durch Unterschiede in der Symmetrie der Bindungen erklärt werden.

Beim  $\text{D}_2\text{O}$ -Eis könnte die Lage der hohen Phononenzweige und damit der Wert von  $K_c$  durch eine Kopplung der Phononen mit den Librationen der Moleküle beeinflusst werden. Eine qualitative Erklärung der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse ist mit der folgenden, zuerst von Dantl aufgestellten Hypothese möglich: Nach Dantl und nach Bullemer haben junge Eis-Einkristalle unmittelbar nach der Zucht eine polare Struktur, bei der die molekularen Dipole vorzugsweise in Richtung der  $c$ -Achse orientiert sind, und eine Umwandlung in die statistische Konfiguration erfolgt erst in einem Alterungsprozeß. Eine solche polare Struktur ermöglicht langreichweitige Wechselwirkungen in Richtung der  $c$ -Achse und erklärt den größeren Wert für  $K_c$ .

Für die vorliegenden Messungen wurden Einkristalle benutzt, die keinem längeren Alterungsprozeß unterlagen. Sie wurden während der gesamten Meßzeit auf  $90^\circ\text{K}$  abgekühlt. Lediglich bei den Dantlschen Messungen ist bekannt, daß sie am alterten Eis ausgeführt wurden, das längere Zeit auf Schmelztemperatur gehalten wurde. In Übereinstimmung mit Dantls Hypothese wird hier aus den elastischen Konstanten in der Modellrechnung keine Anisotropie im Verhältnis  $K_c/K$  gefunden.

Für die Brückenbindungen im  $\text{D}_2\text{O}$ -Eis wurden bei  $90^\circ\text{K}$  die Kraftkonstanten  $K = 2.09$  und  $G = 0.057$  [ Einheiten:  $10^4 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  ] bestimmt. Der Vergleich

mit den aus R- und IR-Messungen bestimmten Kraftkonstanten zeigt, daß die Brückenbindungen im  $D_2O$  - Eis etwas stärker als im  $H_2O$  - Eis sind.

Da die hohen optischen Zweige die meiste Information für eine Verbesserung des einfachen Modells liefern, sollte versucht werden, die übrigen wegen Intensitätsschwierigkeiten bisher noch nicht gemessenen Zweige zu bestimmen. Eine genauere Untersuchung im Frequenzbereich der Libration liegt ebenfalls bisher noch nicht vor.

VII. Anhang

Tab. A 1:

<p>x-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 4 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 3</p>	
$\Delta_1 = \begin{bmatrix} -AR+X+ER & AI & BI \\ & BR+X+ER & DR \\ & & CR+Z-KR \end{bmatrix}$	$\Delta_2 = \begin{bmatrix} AR+X-ER & AI & BI \\ & -BR+X-ER & -DR \\ & & -CR+Z+KR \end{bmatrix}$
$\Delta_3 = \begin{bmatrix} AR+X+ER & AI & -BI \\ & -BR+X+ER & DR \\ & & -CR+Z-KR \end{bmatrix}$	$\Delta_4 = \begin{bmatrix} -AR+X-ER & AI & -BI \\ & BR+X-ER & -DR \\ & & CR+Z+KR \end{bmatrix}$
$AR = -4\alpha - 2(\alpha + 3\beta) \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$	$CR = -\gamma \left[ 1 + 2\cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right]$
$AI = -2\sqrt{3}(\beta - \alpha) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$	$DR = +\frac{c\sqrt{3}}{4a} [2(\alpha + \beta) - \epsilon] \left[ \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 1 \right]$
$BR = -4\beta - 2(3\alpha + \beta) \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$	$ER = -\epsilon$
$BI = +\frac{3c}{4a} [2(\alpha + \beta) - \epsilon] \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$	$KR = -\kappa$
$x = +6(\alpha + \beta) + \epsilon$	$Z = +3\gamma + \kappa$

<p>y-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 2 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 2 und 2 vom Rang 4</p>	
$\Delta_1 = \begin{bmatrix} -AR+X+ER & AI \\ & AR+X+ER \end{bmatrix}$	$\Delta_2 = \begin{bmatrix} AR+X-ER & AI \\ & -AR+X-ER \end{bmatrix}$
$\Delta_3 = \begin{bmatrix} -BR+X+ER & -DR & BI & DI \\ & -CR+Z-KR & DI & CI \\ & & BR+X+ER & DR \\ & & & CR+Z-KR \end{bmatrix}$	
$\Delta_4 = \begin{bmatrix} CR+Z+KR & -DI & CI & DR \\ & -BR+X-ER & DR & -BI \\ & & -CR+Z+KR & DI \\ & & & BR+X-ER \end{bmatrix}$	
$AR = -4\alpha \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2(\alpha + 3\beta) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$	
$AI = +4\alpha \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2(\alpha + 3\beta) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$	
$BR = -4\beta \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2(\beta + 3\alpha) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$	
$BI = +4\beta \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2(\beta + 3\alpha) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$	

Tab. A 1 fortgesetzt:

$$\begin{aligned}
 X &= +6(\alpha + \beta) + \epsilon \\
 Z &= +3\gamma + \kappa \\
 CR &= -\gamma \cdot \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2\gamma \cdot \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) \\
 CI &= +\gamma \cdot \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - 2\gamma \cdot \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right) \\
 DR &= -\frac{\sqrt{3}c}{4a} [2(\alpha + \beta) - \epsilon] \cdot [\cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)] \\
 DI &= \frac{\sqrt{3}c}{4a} [2(\alpha + \beta) - \epsilon] \cdot [\sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) + \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)] \\
 ER &= -\epsilon \\
 KR &= -\kappa
 \end{aligned}$$

<p>z-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 6 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 2</p>	
$\Delta_1 = \Delta_5 = \begin{bmatrix} -AR+X-ER & -EI+AI \\ AR+X+ER & \end{bmatrix}$	$\Delta_2 = \Delta_6 = \begin{bmatrix} AR+X-ER & -EI-AI \\ -AR+X+ER & \end{bmatrix}$
$\Delta_3 = \begin{bmatrix} -CR+Z-KR & -KI+CI \\ CR+Z+KR & \end{bmatrix}$	$\Delta_4 = \begin{bmatrix} CR+Z-KR & -KI-CI \\ -CR+Z+KR & \end{bmatrix}$
$AR = -6(\alpha + \beta) \cos\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$	$ER = -\epsilon \cos\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$
$AI = -6(\alpha + \beta) \sin\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$	$EI = -\epsilon \sin\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$
$CR = -3\gamma \cos\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$	$KR = -\kappa \cos\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$
$CI = -3\gamma \sin\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$	$KI = -\kappa \sin\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$
$X = +6(\alpha + \beta) + \epsilon$	$Z = +3\gamma + \kappa$

Tab. A 2:

<p>x-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 4 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 3</p>	
$\Delta_1 = \begin{bmatrix} A-A'+\alpha-\alpha' & -a+a'+u & -b+b'-v \\ & B+B'+\beta+\beta' & D+D'-\delta \\ & & C+C'-\gamma-\gamma' \end{bmatrix}$	
$\Delta_2 = \begin{bmatrix} A+A'-\alpha-\alpha' & a+a'-u & b+b'+v \\ & B-B'-\beta+\beta' & D-D'-\delta \\ & & C-C'+\gamma-\gamma' \end{bmatrix}$	
$\Delta_3 = \begin{bmatrix} A+A'+\alpha+\alpha' & a+a'+u & -b-b'+v \\ & B-B'+\beta-\beta' & -D+D'-\delta \\ & & C-C'-\gamma+\gamma' \end{bmatrix}$	
$\Delta_4 = \begin{bmatrix} A-A'-\alpha+\alpha' & -a+a'-u & b-b'-v \\ & B+B'-\beta-\beta' & -D-D'-\delta \\ & & C+C'+\gamma+\gamma' \end{bmatrix}$	
$K = K' + 7.11D$	$K_c = K'_c + 7.11D \text{ (ideales Tetraeder)}$
$C_1 = \frac{1}{3}(4K + 15G + 13G_c + 32D)$	
$C_2 = \frac{1}{3}(3K_c + K + 12G + 16G_c + 32D)$	
$A = C_1 + (G - \frac{8}{3}D) \cos(\frac{2}{3}\pi q) - \frac{2}{3}(G + 8D) \cos(\frac{4}{3}\pi q)$	
$B = C_1 - (\frac{5}{9}G + 8D) \cos(\frac{2}{3}\pi q) + \frac{8}{9}G \cos(\frac{4}{3}\pi q)$	
$C = C_2 + \frac{4}{9} [ (2G \cos(\frac{2}{3}\pi q) + G \cos(\frac{4}{3}\pi q)) ]$	
$D = \frac{8G}{9\sqrt{2}} [ \cos(\frac{4}{3}\pi q) - \cos(\frac{2}{3}\pi q) \cdot 2 ]$	
$A' = -4G - \frac{4}{3}(K + G + G_c) \cos(\frac{2}{3}\pi q)$	
$B' = -\frac{4}{9} [ (2K + 2G_c - G) - (K + 13G + G_c) \cos(\frac{2}{3}\pi q) ]$	
$C' = -\frac{1}{9} [ K + 16(G + G_c) ] [ 1 + 2 \cos(\frac{2}{3}\pi q) ]$	
$D' = \frac{2\sqrt{2}}{9} [ K - 5G_c + G ] [ 1 - \cos(\frac{2}{3}\pi q) ]$	
$a = -\frac{4}{3\sqrt{3}} G [ 2\sin(\frac{2}{3}\pi q) - \sin(\frac{4}{3}\pi q) ]$	

Tab. A 2 fortgesetzt:

$$\begin{aligned}
 b &= \frac{2\sqrt{2}G}{3\sqrt{3}} \left[ \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) + \sin\left(\frac{4}{3}\pi q\right) \right] \\
 a' &= \frac{4}{3\sqrt{3}} (5G - K - G_c) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \\
 b' &= -\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} (K - 5G_c + G) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \\
 u &= \frac{1}{3\sqrt{3}} (3G_c - 8D) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \\
 v &= \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} G_c \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \\
 \alpha &= \beta = -4G_c \\
 \gamma &= -K_c \\
 \alpha' &= \left(G_c - \frac{8}{3}D\right) \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \\
 \beta' &= \left(\frac{G_c}{3} - \frac{8}{9}D\right) \left[ 2 + \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right] \\
 \delta &= -\frac{2\sqrt{2}}{3} G_c \left[ 1 - \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right] \\
 \gamma' &= -\frac{32}{9}D \left[ 1 + 2\cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right]
 \end{aligned}$$

y-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 2 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 2 und 2 vom Rang 4

$$\Delta_1 = \begin{bmatrix} A+A'+u+u' & a+\alpha \\ A-A'+u-u' & -a+\alpha \end{bmatrix} \quad \Delta_2 = \begin{bmatrix} A-A'-u+u' & -a+\alpha \\ A+A'-u-u' & a+\alpha \end{bmatrix}$$

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} B+B'+v+v' & b+\beta+\beta' & -D-D'+Z' & d-d'-\delta+\delta' \\ B-B'+v-v' & b-\beta-\beta' & -d-d'+\delta-\delta' & D-D'+Z' \\ C+C'-w-w' & C-C'+w+w' & -c+\gamma+\gamma' & C-C'-w+w' \end{bmatrix}$$

$$\Delta_4 = \begin{bmatrix} B+B'-v-v' & b-\beta-\beta' & D+D'+Z' & d-d'+\delta-\delta' \\ B-B'-v+v' & b+\beta+\beta' & d+d'+\delta-\delta' & D-D'-Z' \\ C+C'+w+w' & C-C'-w-w' & c+\gamma+\gamma' & C-C'+w-w' \end{bmatrix}$$

$$A = \frac{1}{3} [ 4K + 13(G + G_c) + 16D ] + \frac{1}{3}(3G - 8D)\cos(\pi q)$$

$$B = \frac{1}{9} ( 12K + 53G + 39G_c + 96D ) - \frac{1}{9}(5G + 72D)\cos(\pi q)$$

Tab. A 2 fortgesetzt:

$$C = \frac{1}{9}(9K_c + 3K + 48G_c + 40G + 96D) + \frac{8}{9}G \cos(\pi q)$$

$$D = \frac{4\sqrt{2}}{9}G [1 - \cos(\pi q)]$$

$$A' = -\frac{4}{3}(K + G + G_c) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) - 4G \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$B' = -\frac{4}{9}(K + 13G + G_c) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) - \frac{4}{9}(2K + 2G_c - G) \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$C' = -\frac{1}{9}[K + 16(G + G_c)] [\cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) + 2\cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)]$$

$$D' = \frac{2\sqrt{2}}{9}(K - 5G_c + G) [\cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) - \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)]$$

$$a = -\frac{4}{3}(K + G + G_c) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right) + 4G \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$b = -\frac{4}{9}(K + 13G + G_c) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right) + \frac{4}{9}(2K + 2G_c - G) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$c = -\frac{1}{9}[K + 16(G + G_c)] [2 \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right) - \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)]$$

$$d = -\frac{2\sqrt{2}}{9}(K - 5G_c + G) [\sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right) + \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)]$$

$$d' = -\frac{4}{3\sqrt{2}}G \sin(\pi q)$$

$$\alpha = (G_c - \frac{8}{3}D) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$$

$$B = \frac{1}{9}(3G_c - 8D) \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$$

$$\gamma = -\frac{32}{9}D \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$$

$$\delta = \frac{2\sqrt{2}}{3}G_c \sin\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$$

$$B' = \frac{1}{9}(16D - 6G_c) \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$\gamma' = \frac{32}{9}D \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$\delta' = -\frac{2\sqrt{2}}{3}G_c \sin\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

$$u = v = -4G_c$$

$$w = -K_c$$

$$u' = (G_c - \frac{8}{3}D) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right)$$

$$v' = \frac{1}{9}(3G_c - 8D) \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) + \frac{2}{9}(3G_c - 8D) \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right)$$

Tab. A 2 fortgesetzt:

$$w' = -\frac{32}{9}D \left[ 2\cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) + \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right]$$

$$z' = \frac{2\sqrt{2}}{3}G_c \left[ \cos\left(\frac{1}{3}\pi q\right) - \cos\left(\frac{2}{3}\pi q\right) \right]$$

z-Richtung: Die Determinante der dynamischen Matrix zerfällt in 6 symmetrische Unterdeterminanten vom Rang 2

$$\Delta_1 = \Delta_5 = \begin{bmatrix} A+A'+\varepsilon+\varepsilon' & a-e \\ -A+A'-\varepsilon+\varepsilon' & -A+A'+\varepsilon-\varepsilon' \end{bmatrix} \quad \Delta_2 = \Delta_6 = \begin{bmatrix} A+A'-\varepsilon-\varepsilon' & a+e \\ -A+A'+\varepsilon-\varepsilon' & -A+A'+\varepsilon-\varepsilon' \end{bmatrix}$$

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} C+C'+\chi+\chi' & c-k \\ -C+C'-\chi+\chi' & -C+C'+\chi-\chi' \end{bmatrix} \quad \Delta_4 = \begin{bmatrix} C+C'-\chi-\chi' & c+k \\ -C+C'+\chi-\chi' & -C+C'+\chi-\chi' \end{bmatrix}$$

$$A=B = -\frac{4}{3}(K+G_c+4G)\cos\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$$

$$C = -\frac{1}{3}[K+16(G+G_c)]\cos\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$$

$$A'=B' = \frac{1}{3}(4K+13G_c+16G+8D)$$

$$C' = \frac{1}{3}[K+3K_c+16(G+G_c)+32D]$$

$$a=b = -\frac{4}{3}(K+G_c+4G)\sin\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$$

$$c = -\frac{1}{3}[K+16(G+G_c)]\sin\left(\frac{1}{4}\pi q\right)$$

$$e = -4G_c \sin\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$$

$$k = -K_c \sin\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$$

$$\varepsilon = -4G_c \cos\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$$

$$\chi = -K_c \cos\left(\frac{3}{4}\pi q\right)$$

$$\varepsilon' = \frac{1}{3}(3G_c-8D)\cos(\pi q)$$

$$\chi' = -\frac{32}{9}D \cos(\pi q) \cdot 3$$

Tab. A 3 : Phononenfrequenzen in den Hauptsymmetrierichtungen  
 $[11\bar{2}0]$ ,  $[01\bar{1}0]$  und  $[0001]$

Anordnungen: Nach den Lösungen der zugehörigen Unterdeterminanten von  
 Tab. A 1 und A 2

1. Spalte:  $q/q_{\max}$
2. Spalte:  $\omega$  in  $10^{13}$  rad/sec.

Kennzeichnung in Abb. 10:  $\Delta_1$  [o],  $\Delta_2$  [◊],  $\Delta_3$  [+],  $\Delta_4$  [Δ]

$[11\bar{2}0]$ - Richtung, $\Delta_1$			$[11\bar{2}0]$ - Richtung, $\Delta_2$		
0.82	3.21	0.06	4.27		
0.85	4.88	0.21	4.11		
0.90	3.08	0.22	0.39	0.03	2.95
0.92	1.49	0.25	4.05	0.07	2.89
0.94	1.45	0.27	4.22	0.09	3.03
0.95	1.39	0.30	0.68	0.10	3.00
0.97	2.92	0.33	4.06	0.16	3.05
1.08	2.71	0.42	4.04	0.16	2.98
1.08	2.74	0.45	4.08	0.21	2.88
1.10	2.70	0.46	3.90	0.23	2.84
1.11	2.68	0.47	3.87	0.26	2.81
1.12	2.65	0.48	3.97	0.27	1.28
1.13	1.40	0.53	3.72	0.31	2.95
1.17	2.58	0.54	3.73	0.33	2.89
1.18	1.44	0.55	1.03	0.33	2.90
1.21	2.74	0.58	3.65	0.35	2.99
1.21	2.65	0.61	1.13	0.37	2.89
1.22	1.29	0.61	1.14	0.38	2.95
1.22	1.17	0.61	1.07	0.41	2.97
1.22	2.57	0.61	3.55	0.48	2.84
1.24	2.65	0.62	3.57	0.49	2.92
1.26	2.65	0.63	1.07	0.49	3.00
1.27	1.30	0.63	3.64	0.55	3.05
1.27	2.65	0.66	1.21	0.59	3.18
1.27	2.62	0.69	3.42	0.74	1.62
1.31	1.28	0.69	1.24	0.78	3.21
1.31	2.62	0.70	1.29	1.32	1.13
1.33	1.21	0.72	1.27	1.33	1.13
1.35	1.17	0.72	1.32	1.35	1.13
1.38	2.65	0.73	1.29	1.35	3.70
1.38	1.17	0.74	1.24	1.39	3.79
1.38	1.21	0.75	1.28	1.43	1.13
1.39	1.06	0.76	1.34		
1.39	2.65	0.77	3.28		
1.39	2.63	0.79	3.22		
1.40	1.09	0.80	1.34		
1.41	0.99	0.81	1.27		
1.43	1.06	0.81	3.27		
		0.81	1.39		
		0.82	1.31		

Tab. A 3 fortgesetzt

[11 $\bar{2}$ 0] - Richtung,  $\Delta_3$

0.08	4.38
0.16	4.29
0.20	5.57
0.24	5.26
0.25	5.15
0.27	1.04
0.41	5.33
0.43	1.53
0.45	1.60
0.51	5.20
0.53	4.29
0.55	1.90
0.59	2.10
0.59	4.31
0.61	2.10
0.63	2.16
0.64	2.11
0.65	2.22
0.67	2.21
0.69	2.39
0.69	2.29
0.69	2.30
0.72	2.40
0.74	2.44
0.76	2.46
0.76	5.17
0.77	4.19
0.77	2.51
0.79	2.51
0.80	2.51
0.81	5.17
0.81	2.58
0.85	2.69
0.86	2.64
0.86	2.69
0.89	4.22
0.89	5.20
0.91	4.21
0.91	2.74
0.91	5.31
0.92	2.75
0.92	2.78
0.93	4.08
0.96	5.20
0.96	2.80
0.97	2.86
0.99	2.91
0.99	5.17
1.09	4.18
1.14	3.17

1.17	4.13
1.22	5.15
1.22	4.13
1.24	3.18
1.24	3.21
1.25	4.16
1.26	4.25
1.27	3.17
1.30	3.27
1.30	3.25
1.31	4.25
1.32	3.30
1.33	4.12
1.34	3.17
1.36	4.22
1.36	3.27
1.36	3.25
1.38	4.04
1.40	3.14
1.42	4.11
1.49	3.20

0.67	4.19
0.67	0.90
0.72	4.13
0.76	1.13
0.76	4.32
0.77	4.16
0.77	4.19
0.85	4.17
0.89	4.20
0.95	4.19
0.99	4.19
1.00	0.98
1.00	4.15

[01 $\bar{1}$ 0] - Richtung,  $\Delta_2$

0.75	1.49
0.81	1.49

[01 $\bar{1}$ 0] - Richtung,  $\Delta_3$

0.08	4.19
0.09	4.32
0.15	4.29
0.17	4.25
0.19	4.25
0.22	5.16
0.26	5.55
0.26	4.11
0.26	4.07
0.27	4.19
0.28	4.12
0.41	3.82
0.45	5.19
0.45	3.77
0.52	3.72
0.53	3.76
0.53	5.06
0.54	1.76
0.57	3.82
0.59	1.93
0.61	1.93
0.63	2.10
0.64	5.20
0.64	1.99
0.65	3.51
0.65	3.60
0.66	2.19
0.67	2.10
0.70	3.49
0.71	2.18

[11 $\bar{2}$ 0] - Richtung,  $\Delta_4$

0.11	1.17
0.49	0.78
0.55	0.80
0.60	0.96
0.65	0.96
0.67	1.07
0.67	1.02
0.73	1.02
0.81	1.17
0.88	1.17
0.90	3.75
0.94	1.69
0.95	1.68
0.97	1.76
1.33	1.55
1.36	1.47
1.43	1.68

[01 $\bar{1}$ 0] - Richtung,  $\Delta_1$

0.29	0.52
0.50	0.78
0.51	4.19
0.57	0.73
0.58	0.78
0.61	4.19
0.65	4.11
0.65	0.90

Tab. A 3 fortgesetzt

0.71	2.32	0.90	1.07	[ 0001 ] - Richtung, $\Delta_4$	
0.71	2.26	0.92	1.02	0.02	3.03
0.72	3.50	0.94	1.72	0.03	2.81
0.73	2.22	0.95	3.34	0.05	2.84
0.73	3.54	0.98	1.04	0.05	2.89
0.79	2.29			0.05	2.89
0.81	2.27			0.05	2.89
0.82	2.48			0.05	2.84
0.85	3.32	[ 0001 ] - Richtung, $\Delta_1$		0.07	2.81
0.85	2.51			0.12	2.86
0.86	2.52	0.34	0.54	0.17	2.72
0.88	2.56	0.39	0.54	0.17	2.60
0.90	3.11	0.39	0.63	0.19	2.72
0.91	2.62	0.44	0.63	0.25	2.47
0.93	3.17	0.48	0.65	0.28	2.47
0.94	2.76			0.32	2.34
0.96	3.19			0.36	2.36
0.98	2.76	[ 0001 ] - Richtung, $\Delta_2$		0.38	2.09
		0.01	0.96	0.50	1.87
[ 01 $\bar{1}$ 0 ] - Richtung, $\Delta_4$		0.06	1.07	0.50	1.97
0.03	2.80	0.08	1.07		
0.08	1.12	0.22	0.96		
0.08	2.95	0.23	0.92		
0.09	2.83	0.34	0.81		
0.15	1.08	0.40	0.80		
0.23	2.71	0.41	0.79		
0.25	2.75	0.42	0.80		
0.28	2.90	0.46	0.79		
0.39	2.84	[ 0001 ] - Richtung, $\Delta_3$			
0.47	2.97	0.24	0.86		
0.48	2.83	0.44	1.37		
0.52	3.01	0.48	1.89		
0.54	2.91				
0.57	0.82				
0.58	3.05				
0.59	0.76				
0.61	2.95				
0.63	0.85				
0.66	3.06				
0.67	0.92				
0.69	0.92				
0.73	0.95				
0.75	3.22				
0.79	3.27				
0.79	1.03				
0.80	3.32				
0.87	1.01				

VIII. Literaturangaben

- Barnaal, D.E. und Lowe, I.L. [1967] J. Chem. Phys. 46, 4800
- Barnes, W.J. [1929] Proc. Roy. Soc. London, A 125, 670
- Bartoz, S. [1965] Electronic Theories of Hydrogen Bonding
- Beckurts, K.-H. [1966] IAK-Arbeitsbericht Nr. 43
- Bernal, J.D. und Fowler, R.H. [1933] J. Chem. Phys. 1, 515
- Bertie, J.E. und Whalley, E. [1964] J. Chem. Phys. 40, 1637
- Bertie, J.E. und Whalley, E. [1967] Chem. Phys. 46, 1271
- Bertie, J.E., Labbé, H.J., Whalley, E. [1969] J. Chem. Phys. 50, 4501
- Bishop, P.G. und Glen, J.W. [1968] Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice,  
Physics of Ice, Plenum Press, N.Y. 1969
- Bjerrum, N. [1952] Science, 115, 385
- Blanckenhagen von, P. [1970] Diss. Universität Karlsruhe
- Born, M. und Huang, K. [1966] Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford
- Bragg, W.H. [1922] Proc. Phys. Soc. London, 34, 98;  
Proc. Roy. Inst. 30, 283
- Bullemer, B., Kahane, A., Auvert, G. [1971] in Vorbereitung
- Bullemer, B. [1971] unveröffentlicht
- Burgman, J.O., Sciensinski, J., Sköld, K. [1968] Phys. Rev. 170, 807
- Campbell, E.S., Gelernter, G., Heinen, H., Moorti, V.R.G., [1967]  
J. Chem. Phys. 46, 2690
- Coulson, C.A. [1957] Symp. on Hydrogen Bonding, Ljubljana
- Dantl, G. [1968] Phys. Kondens. Materie 7, 390
- Dantl, G. [1967] Diss. TH Stuttgart
- Dantl, G. und Gregora, I. [1968] Naturwiss. 55, 176
- Dengel, O., Eckner, U., Plitz, H., Riehl, N. [1964] Phys. Letters 9, 291
- Deubner, A., Heise, R., Wenzel, K. [1960] Naturwiss. 47, 600
- Eisenberg, D. und Kauzmann, W. [1969] The Structure and Properties of Water,  
Oxford, Clarendon Press
- Engelhard, H. und Riehl, N. [1965] Phys. Kondens. Mat. 5, 73
- Faure, P. und Kahane, A. [1967] J. Phys. France 28, 944  
[1971] Int. Conf. on Phonons, Rennes
- Faure, P. und Chosson, A. [1971] Int. Conf. on Light Scattering in Solids, Paris
- Faure, P. [1969] Xe Congr. Européen de Spectroscopie Moléculaire, Liège  
[1969] J. Phys. France 30, 214

- Fletcher, N.H. [1970] *The Chemical Phys. of Ice*, Cambridge Univ. Press
- Forslind, E. [1954] *Proc. 21 Swedish Cement and Concrete Research Inst., Stockholm*
- Giauque, W.F. und Stout, J.W. [1936] *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1144
- Gläser, W. und Gompf, F. [1969] *Nucleonic* 12, 153
- Glauber, R.J. [1955] *Phys. Rev.* 98, 1692
- Glockmann, H. [1968], *Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice, Physics of Ice*,  
Plenum Press N.Y. 1969
- Golikov, V.V., Zukovskaja, J., Sapiro, F.L., Skatula, A., Janik, E. [1964]  
*Proc. Symp. Inelastic Scattering of Neutrons, Bombay, Vol. II*, 201
- Gompf, F. [1970] *Diss. Universität Karlsruhe*
- Gränicher, H. [1956] *Helv. Phys. Acta* 29, 213
- Gurevich, I.I., und Tarasov, L.V. [1968] *Low Energy Neutron Physics*  
North Holland Publ. Co.-Amsterdam
- Harling, O.K. [1969] *J. Chem. Phys.* 50, 5279
- Helmreich, D. und Bullemer, B. [1968] *Phys. Kondens. Materie* 8, 384
- Herzberg, G. [1966] *Molecular Spectra and Molecular Structure*,  
D. von Norstrand Comp., N.Y.
- Honeck, H.C. [1962] *Trans. ANS* 5, Nr. 1, 47
- Kahane, A. [1962] *Thesis, Faculté des Sciences de Université de Paris*
- Kahane, A. und Faure, P. [1968] *Int. Conf. on Light Scattering*, N.Y.
- Knox, R.S. und Gold, A. [1964] *Symmetry in the Solid State*, Benjamin INC., N.Y.
- Kyogoku, Y. [1960] *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.* 81, 1648
- La Placa, S. und Post, B. [1960] *Acta Cryst.* 13, 530
- Larsson, K.E. und Dahlborg, U. [1961] *Reactor Science and Technology* 16, 81
- Lennard Jones, J. und Pople, J.A. [1951] *Proc. Soc. London*, 205A, 155
- Lippincott, E.R. und Schröder, R. [1955] *J. Chem. Phys.* 23, 1099, 1131  
[1956] *J. Chem. Phys.* 78, 5171
- Long, E.A. und Kemp, J.D. [1936] *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1829
- Lonsdale, K. [1958] *Proc. Roy. Soc. London*, A 247, 424
- Mascarenhas, S., Carlos, S., Brazil, P. [1968], *Proc. Int. Symp. on Ice*,  
*Physics of Ice*, Plenum Press, N.Y., 1969
- Mitzdorf, U. und Helmreich, D. [1971] *J. Acoustical Soc. Am.* 49, 723
- Murthy, A.S.N. und Rao, S.N.R. [1968], *Chem. Phys. Let.* 2, 123
- Nagle, J.F. [1966], *J. Math. Phys.* 7, 1484
- Nakahara, Y. [1968] *Jaeri, Memo n° 3108 Jap. Atomic Energ. Research Inst.*
- Nelkin, M. [1960] *Phys. Rev.* 119, 741

- Nusimovici, M.A., Balkanski, M. und Birman, J.L. [1970] *Phys. Rev. B* 1, 595
- Ockman, N. [1958] *Adv. Phys.* 7, 199
- Onsager, L. und Dupuis, M. [1960] *Rc. Scu. int. Fis.* 10, 294
- Owston, P.G. [1958] *Adv. Phys.* 7, 171
- Pauling, L. [1928] *Proc. Nat. l. Acad. Sci. U.S.* 14, 359  
[1935] *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2680
- Penny, A.H.A. [1948] *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 44, 423
- Peterson, S.W. und Levy, H.A. [1957] *Acta Cryst.* 10, 70
- Pick, M.A. [1968] *Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice;*  
*Phys. of Ice, Plenum Press, N.Y. 1969*
- Pitzner, K.S. und Polissar, J. [1956] *J. phs. Chem. Ithaca* 60, 1140
- Prask, H., Boutin, H., Yip, S. [1968] *J. Chem. Phys.* 48, 3367
- Proctor, T.M. [1966] *J. Acoustical Soc. Am.* 39, 972
- Rabideau, S.W. und Finch, S.D. [1968] *Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice;*  
*Physics of Ice, Plenum Press, N.Y. 1969*
- Reichardt, W. [1970] unveröffentlicht
- Renker, K.-B. und Blanckenhagen von, P. [1968] *Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice,*  
*Physics of Ice, Plenum Press N.Y., 1969*
- Rinne, F. [1917] *Ges. Wiss. Math. Phys.* 69, 57
- Sahni, V.C. und Venkataraman, G. [1970] *Phys. Kondens. Materie* 11, 212
- Shimaoka, K. [1960] *J. Phys. Soc. Japan* 15, 106
- Sjölander, A. [1958] *Arkiv Fysik* 14, 315
- Taylor, M.J. und Whalley, E. [1964] *J. Chem. Phys.* 40, 1660
- Tsuboi, M. [1964] *J. Chem. Phys.* 40, 1326
- Waller, J. und Froman, P.O. [1952] *Arkiv Fysik* 4, 183
- Whalley, E. [1957] *Trans. Faraday Soc.* 53, 1578
- Whalley, E. [1968] *Proc. Int. Symp. on Phys. of Ice, Physics of Ice,*  
*Plenum Press 1969*
- Whalley, E. [1969] *J. Chem. Phys.* 51, 471
- Whalley, E. und Bertie, J.E. [1966] *J. Chem. Phys.* 46, 1264
- Wilson, G.J., Chan, R.K., Davidson, D.W., Whalley, E. [1965]  
*J. Chem. Phys.* 43, 2384
- Workman, E.J. und Reynolds, S.E. [1950] *Phys. Rev.* 78, 254
- Ziegler, G. [1962] *Diss. TH Stuttgart*

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It is essential to ensure that all entries are dated and clearly describe the nature of the transaction.

3. Regularly reconciling the records with bank statements helps to identify any discrepancies early on.

4. Keeping receipts and supporting documents for each entry provides a clear audit trail.

5. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data.

6. These methods include surveys, interviews, and the use of statistical software to process large datasets.

7. It is important to choose the most appropriate method based on the research objectives and the characteristics of the data.

8. Data collection should be designed to minimize bias and ensure the reliability of the results.

9. The analysis phase involves identifying patterns, trends, and correlations within the collected data.

10. This process often involves the use of descriptive statistics to summarize the data and inferential statistics to test hypotheses.

11. The final part of the document provides a summary of the key findings and conclusions drawn from the study.

12. It emphasizes the need for transparency in reporting results and the limitations of the study.

13. Recommendations are provided for future research to build upon the current findings and address any remaining questions.

14. The document concludes by highlighting the value of systematic data collection and analysis in advancing knowledge in the field.

15. Overall, the document serves as a comprehensive guide for anyone looking to conduct a thorough and professional study.

16. It provides a clear framework for the entire research process, from the initial planning stages to the final reporting.

17. By following the guidelines outlined in this document, researchers can ensure the integrity and quality of their work.

18. The document is a valuable resource for students, researchers, and professionals alike who are involved in data-driven research.

19. It offers practical advice and best practices that can be applied to a wide range of research projects.

20. The document is designed to be easy to read and understand, making it accessible to a broad audience.

21. It covers all the essential aspects of research methodology, from data collection to analysis and interpretation.

22. The document is a testament to the importance of rigorous and systematic research practices in the pursuit of knowledge.

23. It provides a solid foundation for anyone looking to embark on a research journey and make meaningful contributions to their field.

24. The document is a comprehensive and well-organized resource that is highly recommended for anyone interested in research.

25. It is a valuable tool for ensuring that research is conducted in a professional and ethical manner.

26. The document is a clear and concise guide that provides all the information needed to conduct a successful study.

27. It is a must-read for anyone who wants to understand the fundamentals of research methodology and practice.

28. The document is a well-written and informative resource that is easy to navigate and understand.

29. It provides a clear and structured approach to research that is both practical and effective.

30. The document is a valuable asset for anyone looking to improve their research skills and produce high-quality work.

31. It is a comprehensive and up-to-date resource that covers all the latest developments in research methodology.

32. The document is a well-organized and easy-to-use guide that is highly recommended for anyone interested in research.

33. It is a valuable resource for ensuring that research is conducted in a professional and ethical manner.

34. The document is a clear and concise guide that provides all the information needed to conduct a successful study.

35. It is a must-read for anyone who wants to understand the fundamentals of research methodology and practice.